

DELAMINACJA I TRANSFORMACJA MORFOLOGII MINERAŁÓW Z GRUPY KAOLINITU

Chemicznie modyfikowane minerały ilaste są szeroko stosowane w przemyśle i ochronie środowiska jako sorbenty, wymiennicze jonowe oraz katalizatory (Murray, 2000). Największe zainteresowanie budzą materiały otrzymywane z minerałów smektytowych. Ostatnio coraz więcej uwagi poświęca się minerałom z grupy kaolinitu, bowiem są to minerały ilaste najbardziej rozpowszechnione na Ziemi (Harvey i Murray, 1993), które można modyfikować na wiele sposobów. Organiczno-mineralne materiały hybrydowe są przedmiotem intensywnych badań prowadzonych w ostatnich latach. Umiejętne łączenie cech minerałów, które są związkami nieorganicznymi z właściwościami molekuł organicznych na poziomie cząsteczkowym oraz świadome kontrolowanie procesów eksfoliacji i delaminacji może być sposobem na projektowanie i otrzymywanie zaawansowanych nanokompozytów o określonej morfologii. Szczególnie interesująca z punktu widzenia katalizy jest morfologia rurkowa charakterystyczna dla modyfikowanych kaolinitów oraz haloizytów.

Kaolinit i haloizyt to minerały dioktaedryczne o typie pakietu 1:1. W minerałach tych występuje wzajemne niedopasowanie wymiarów warstwy tetraedrycznej i oktaedrycznej. Relaksacja naprężeń będących wynikiem niedopasowania warstw powoduje bądź rotację tetraedrów, co skutkuje zmianą symetrii pierścienia tetraedrycznego z heksagonalnej na ditrygonalną lub zwinięcie pakietów. Pierwszy przypadek ma miejsce w kaolinicie, w którym wystarczająco silne wiązania wodorowe między pakietami uniemożliwiają ich zwinięcie. W przypadku haloizytu o silnie zdeformowanej strukturze i osłabionych, na skutek obecności w przestrzeni międzypakietowej cząsteczek wody, wiązaniach wodorowych mechanizm korekcji niedopasowania polega na zwijaniu się pakietów i powstaniu morfologii rurkowej. Mechanizm ten w tym przypadku jest energetycznie bardziej korzystny niż rotacja tetraedrów (Singh, 1996).

Celem prowadzonych badań jest doprowadzenie do całkowitej delaminacji ziaren minerałów z grupy kaolinitu oraz do zmiany morfologii ziaren z płytkowej w rurkową, poprzez osłabienie wiązań wodorowych, przy zastosowaniu wybranej procedury interkalacyjnej.

Do badań wybrano dwa rodzaje kaolinitu o wysokim i niskim stopniu uporządkowania pochodzących odpowiednio ze złóż Maria III i Jaroszków oraz próbkę haloizytu ze złoża Dunino. Eksperymenty wykonywane są na frakcjach ziarnowych $<2 \mu\text{m}$, wydzielonych metodą sedymentacyjną oraz

dotkowo w przypadku kaolinitu ze złoża Maria III na frakcji ziarnowej $<40\ \mu\text{m}$, będącej frakcją technologiczną. Badania przeprowadzone zostaną zgodnie z czteroetapową procedurę, którą zaproponowali Gardolinski i Lagaly (2005a i b).

Wiązania wodorowe spajające pakiety oraz ich obojętność elektryczna stanowią główną przeszkodę dla interkalacji przestrzeni międzypakietowej kaolinitu. W pierwszym etapie do przestrzeni międzypakietowej wprowadzony zostaje sulfotlenek dimetylu. Jest to jeden ze związków, który z uwagi na duży moment dipolowy może wnikać w przestrzeń międzypakietową minerałów z grupy kaolinitu, gdzie tworzy wiązania wodorowe z warstwą oktaedryczną. Kompleks kaolinitu z tym związkiem stanowi typ prekursora wykorzystywanego do dalszej modyfikacji tego minerału, gdyż wprowadzanie innych molekuł w miejsce sulfotlenku dimetylu zachodzi o wiele bardziej efektywnie niż w przypadku niemodyfikowanego kaolinitu. Kolejne etapy polegają na wprowadzeniu w miejsce sulfotlenku dimetylu wybranego alkoholu, który potęguje proces delaminacji, a następnie aminy, której zadaniem jest zwiększenie przestrzeni międzypakietowej, a tym samym osłabienie wiązań wodorowych. Ostatni etap to deinterkalacja aminy przy użyciu toluenu z wykorzystaniem ultradźwięków. Po zastosowaniu powyższej procedury dla kaolinitu o wysokim stopniu uporządkowania Gardolinski i Lagaly (2005a i b) zaobserwowali znaczny wzrost udziału ziaren kaolinitu o morfologii rurkowej. Ponadto, zmierzone średnice rurek odpowiadają teoretycznie wyliczonej średnicy rurki powstałej ze zwinięcia pojedynczego pakietu tj. $\sim 25\ \text{nm}$. Wartości te stanowią dowód, iż maksymalny możliwy stopień delaminacji został osiągnięty.

Wyniki prowadzonych badań pozwolą określić wpływ uporządkowania strukturalnego minerałów z grupy kaolinitu na transformacje ich morfologii.

Literatura:

1. Gardolinski J.E.F.C, Lagaly G. (2005a) Grafted organic derivatives of kaolinite: I. Synthesis, chemical and rheological characterization. *Clay Minerals*, 40, 537-546.
2. Gardolinski J.E.F.C, Lagaly G. (2005b) Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. *Clay Minerals*, 40, 547-556.
3. Harvey C.C., Murray H.H. (1997) Industrial clays in the 21st century A perspective of exploration, technology and utilization. *Applied Clay Science*, 11, 285-310.

4. Murray H.H. (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221.
5. Singh B, (1996) Why does halloysite roll? A new model. *Clays and Clay Minerals*, 44, 191-196.