

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕГИДРОКСИЛАЦИИ СЛЮД

Т. И. Шишелова *, Е. Л. Липовченко, В. В. Шульга

УДК (548.73+535.34):549.623.5

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия; e-mail: i03@istu.edu

(Поступила 12 марта 2019)

Исследован механизм дегидроксиляции слюд с использованием методов ИК спектроскопии, рентгеноструктурного, термодинамического анализа, кинетических, квантово-механических и квантово-химических исследований. Процесс дегидроксиляции установлен как процесс локализации протона в системе два атома кислорода и протон между ними. Предложена модель, в которой протон гидроксильной группы размещается в “двойной потенциальной яме”. Модель позволяет выявить основные закономерности процесса дегидроксиляции минералов. В результате нагрева минерала увеличивается энергия протона, вследствие чего растет прозрачность барьера. Рассматривается возможность вероятности перехода частицы сквозь барьер вследствие наличия туннельного эффекта. Трансформация вероятности нахождения протона определяет процесс дегидроксиляции системы.

Ключевые слова: слюда, флогопит и мусковит, дегидроксиляция, ИК спектроскопия, квантово-механические и квантово-химические исследования.

We investigate the mechanism of mica dehydroxylation using IR spectroscopy, X-ray and thermodynamic analysis, as well as the kinetic, quantum-mechanical, and quantum-chemical methods. The process of dehydroxylation is established as a process of the localization of a proton in a system of two atoms of oxygen and a proton between them. We offer a model in which a proton of a hydroxyl group is placed in “a double potential well”. The model allows us to reveal the main regularities of the process of dehydroxylation of minerals. As a result of heating, the proton energy increases and the transparency of the barrier grows too. The transition possibility of a particle through the barrier owing to a tunnel effect is considered. The change of this probability defines the process of dehydroxylation of a system.

Keywords: mica, phlogopite and muscovite, dehydroxylation, IR spectroscopy, quantum-mechanical and quantum-chemical methods.

Введение. Область использования различных минералов обусловлена в значительной степени их термической устойчивостью. Особенно это относится к силикатам, в частности слюдам. Общая характеристика этих минералов — присутствие конституционных гидроксильных групп, являющихся основой части их структуры. Эти вещества в результате нагревания сначала теряют молекулярную воду (межслоевую, сорбированную и пр.) с максимумом при $\nu \approx 3400 \text{ см}^{-1}$. При высоких температурах происходит процесс дегидроксиляции, который сопровождается изменением физических свойств минералов. Это разложение предшествует появлению аморфных и кристаллических фаз. Дегидроксиляция — очень важный процесс, она происходит при температурах, которые зависят не только от природы минерала, но и от степени их кристалличности и размера частиц, скорости подъема температуры и других факторов [1, 2]. Реакция протекает в ограниченной области температур для упорядоченных минералов, таких как монокристаллические слюды. В настоящее время существуют различные методы исследования процесса дегидроксиляции, однако, несмотря на многочисленные работы по этой теме, детальный механизм дегидроксиляции слюд остается малоизученным.

A STUDY OF THE MECHANISM OF MICA DEHYDROXYLATION

T. I. Shishelova *, E. L. Lipovchenko, V. V. Shulga (Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russia; e-mail: i03@istu.edu)

Цель данной работы — исследование механизма дегидроксидации слюд на примере слоистых силикатов, слюд — мусковита и флогопита различных месторождений.

Известно, что слоистая структура слюд осуществляет связь между слоями межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Самым слабым местом является межпакетная зона, создающая условия для выхода воды из кристалла через торцевые поверхности, которая имеет обратимый характер. Выделение межпакетной воды происходит при сравнительно низких температурах; при повышенных температурах кристаллы теряют структурную воду. Флогопиты более термостойкие слюды, чем мусковиты. В связи с широким использованием слюд в композиционных материалах, в технологии которых слюды подвергаются высокотемпературному нагреву и дегидроксидации, необходимо знание этого процесса [2].

Методика эксперимента. Изучены образцы слюд флогопита и мусковита различных месторождений. Использованы методы ИК спектроскопии, рентгеноструктурного и термодинамического анализа, кинетических, квантово-механических и квантово-химических исследований. Наиболее наглядный — метод ИК спектроскопии, который позволяет проследить за различными O_nH_m -группировками в слюдах и их изменениями с прогревом. ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре Spexord в диапазоне $2000\text{—}4000\text{ см}^{-1}$, спектры образцов чистых слюд снимали с тонких пластин толщиной $0.01\text{—}0.05\text{ мм}$.

Метод ИК спектроскопии в сочетании с рентгеноструктурным анализом, квантово-химическим и квантово-механическим методами дает возможность контролировать изменение структуры слюд при повышенных температурах и установить общие закономерности механизма дегидроксидации минералов [3—5]. С этой целью исследованы ИК спектры слюд в широком диапазоне температур и частот. Большое внимание уделено областям валентных и деформационных колебаний O_nH_m -групп, позволяющим получить информацию о дегидратации и дегидроксидации слюд [3, 6, 7].

Результаты и их обсуждение. Изучены ИК спектры диоктаэдрических и триоктаэдрических слюд в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ и проведена их интерпретация [4, 8]. Область $2000\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, а) характерна для деформационных колебаний воды O_nH_m . Частоты максимума и интенсивность отличаются у различных слюд, у флогопитов наблюдается максимум поглощения при $1620\text{—}1640\text{ см}^{-1}$. Для мусковита в этой области наблюдаются более высокие частоты максимумов ($\nu = 1800\text{ см}^{-1}$). Это объясняется тем, что молекулы воды связаны с поверхностью кристалла мусковита более прочными связями, чем с флогопитами. В области $3000\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ слюды имеют несколько полос поглощения, характерных для валентных колебаний O_nH_m -связей (рис. 1, б). Частоты максимумов в области $4000\text{—}5000\text{ см}^{-1}$ можно отнести к сложным колебаниям, соответствующим суммированию валентных, деформационных и либрационных колебаний ОН [8]. Таким образом, область валентных и деформационных колебаний O_nH_m -связи характеризует степень гидратации и дает информацию о числе и виде ОН-связей в кристаллах [2, 6, 7].

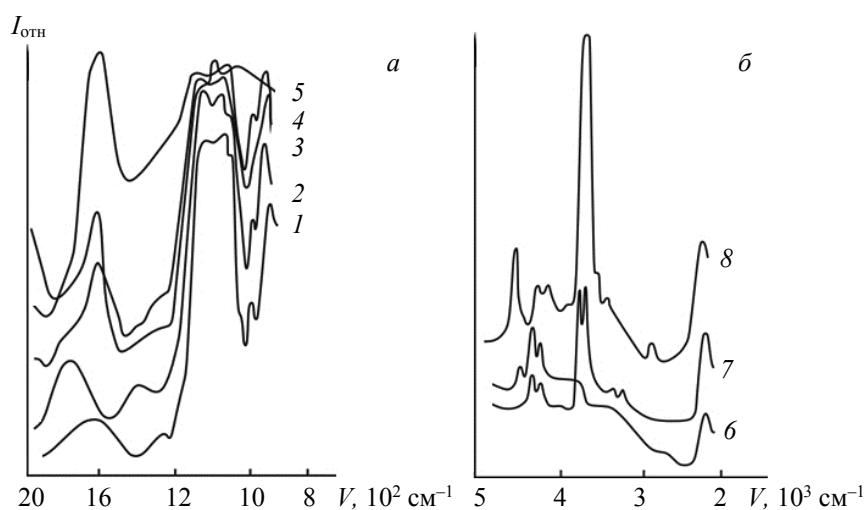


Рис. 1. ИК спектры слюд: 1 — флогопит; 2 — мусковит; 3 — флогопит мягкий; 4 — флогопит, в расколе пластинки вода; 5 — вермикулит; б — биотит; 7 — флогопит (Слюдянка); 8 — мусковит (Мама)

Изучение области валентных ОН-колебаний флогопитов показало, что интенсивность полос зависит от твердости образца и степени его гидратации [2]. С уменьшением твердости образца растет концентрация молекул; в некоторых межпакетных зонах кристалла образуется сплошной монослой, а затем более устойчивые монослои ($\nu = 3550 \text{ см}^{-1}$), но их свойства остаются отличными от свойств молекулярной воды. У более мягких флогопитов наблюдается поглощение при 3400 см^{-1} , характерное для валентных колебаний воды в объемной фазе (межслоевая вода). При дальнейшем уменьшении твердости кристалла растет интенсивность обеих полос, так как межслоевая и сорбированная вода оказываются в динамическом равновесии. Увеличение концентрации пленочной воды приводит к росту сорбированной. Таким образом, область валентных колебаний ОН-связей может служить критерием степени гидратации слюды.

В области валентных ОН-колебаний определены коэффициенты поглощения при 3550 и 3400 см^{-1} . На рентгеновском дифрактометре для этих же образцов получены базальные рефлексы до 12-го порядка и по ним рассчитаны межплоскостные расстояния d_{001} . На рис. 2 приведены зависимости коэффициента поглощения в максимуме полос и межплоскостного расстояния от твердости слюды. Видно, что с уменьшением твердости образца коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения 3550 см^{-1} и межплоскостное расстояние изменяются симбатно. Проникновение в межпакетные зоны кристаллов молекул воды, вызывающих поглощение при 3550 см^{-1} , сопровождается увеличением межплоскостных расстояний d_{001} . У мягких флогопитов наблюдается корреляция изменения d_{001} с содержанием межслоевой воды ($\nu = 3400 \text{ см}^{-1}$), что можно объяснить одинаковым изменением твердости образца и концентрации адсорбированной и межслоевой воды [2]. Оценка степени гидратации может быть проведена параллельно двумя методами: рентгенографии и ИК спектроскопии.

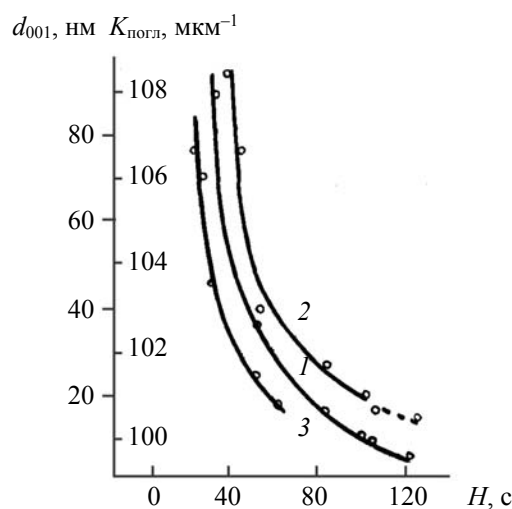


Рис. 2. Зависимости межплоскостного расстояния d_{001} (1) и коэффициентов поглощения $K_{\text{погл}}$ в максимумах $\nu = 3550$ (2) и 3400 см^{-1} (3) от твердости слюды H

Прогрев слюд приводит к тому, что участки, содержащие воду, в том числе связанную, начинают ее терять. Молекулы воды выходят из межслоевого промежутка и концентрируются в микрополостях кристалла. С прогревом образцов наблюдаются изменения в ИК спектрах, особенно существенно в области валентных и деформационных колебаний ОН-связи.

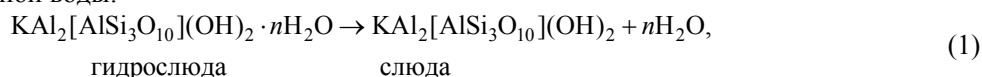
Способность протонов ОН-групп к подвижности при низкой энергии активации создает благоприятные условия для перехода этих групп в другие модификации. Водородный ион-протон, образующий с атомами кислорода ОН-комбинации, может перемещаться внутри кристаллической структуры. Этот процесс делокализации объясняет переход из основного состояния в возбужденное. Переход протона от одного кислородного атома к другому может осуществляться путем туннелирования потенциального барьера [9]. С ростом температуры растет подвижность гидроксильных групп (дегидроксиляция), что следует рассматривать как делокализацию протона.

Физико-химические и квантово-механические аспекты дегидратации и дегидроксиляции слюд. Имеются два вида процесса дегидроксиляции: гомогенный, при котором предполагается перемещение гидроксильных ионов, и гетерогенный (негомогенный), при котором перемещается протон. Гетерогенный механизм более реален, так как в этом случае скорость дегидроксиляции определяется величиной энергетического барьера, зависящего от природы слюды. Это означает, что слюда имеет свою энергию активации указанного процесса и он будет протекать для различных слюд при разных температурах.

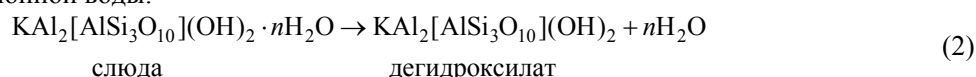
Для полного понимания механизма дегидроксиляции слюд изучены кинетические характеристики процесса дегидроксиляции слюд, его термодинамика, рассмотрены механизмы дегидроксиляции на основе квантово-механических и квантово-химических представлений и проведен расчет интенсивности полос валентных колебаний.

Термодинамика процесса дегидроксиляции слюд. Закономерности сорбционных явлений слоистых материалов типа мусковита и флогопита основываются на равновесии между слюдой и ее гидратом. Состояние равновесия реакций характеризуется константой равновесия и температурой [10]. Количество гидроксилата и воды также зависит от температуры. Удаление молекулярной воды завершается при температуре 800 °С, выше которой происходит процесс дегидроксиляции. Переход протона от одной гидроксильной группы к другой является ограничивающей стадией этого процесса, связанного с образованием воды:

удаление молекулярной воды:



удаление конституционной воды:



Определим зависимость константы равновесия от температуры $k(T)$. Она определяется изменением энергии Гиббса $\Delta G = -RT \ln k$, где ΔG — функция, равная разности между энтальпией (ΔH) и энтропией (ΔS), умноженной на температуру (T), поэтому для реакции дегидроксиляции

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3)$$

Установлено, что флогопиты — более термостойкие минералы. Их дегидроксиляция наблюдается на 180—220 °С выше, чем мусковитов, что соответствует результатам [10], включая данные ЯМР.

Кинетические параметры процесса дегидроксиляции слюд. Методом термографии изучены слюды различных месторождений. Кинетические параметры — константа скорости, энергия активации и коэффициент диффузии воды — исследованы при температурах 600—900 °С и приведены в табл. 1.

Установлена корреляция скорости процесса с крупностью слюды. Выявленные константы скоростей процесса дегидроксиляции слюд позволяют определить эффективную энергию активации с использованием уравнения Аррениуса:

$$k_c = A e^{-E/RT},$$

где k_c — константа скорости; A — коэффициент, зависящий от природы слюды; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; E — энергия активации [2].

Определено, что лимитирующей стадией процесса становится или диффузия молекул воды (Арьябиловский и Каталахский флогопиты), или перегруппировка гидроксильных ионов с образованием воды (Ковдорский флогопит и мусковит).

Механизм дегидроксиляции с позиции квантовой механики. В соответствии с квантовой механикой установлен процесс дегидроксиляции в минералах как процесс делокализации протона в системе два атома кислорода и протон между ними. Предполагается возможность перехода атома водорода гидроксильной группы к соседнему атому кислорода. Вероятность обнаружения частицы вблизи второго атома кислорода мала, однако наличие промежуточного потенциального барьера изменяет это. Вследствие нагрева и увеличения энергии протона растет прозрачность среднего барьера. Переход частицы непосредственно сквозь барьер обусловлен наличием туннельного эффекта, что соответствует процессу дегидроксиляции рассматриваемой системы [11]. При этом можно установить степень локализации протона вблизи соответствующих атомов кислорода, рассчитать положение энер-

гетических уровней. Энергия колебаний гидроксильных ионов непосредственно связана с ИК спектрами. Найдены уравнения, определяющие спектр энергии системы [12, 13]. Проведя соответствующие расчеты, можно доказать уменьшение интенсивности полос поглощения гидроксидов в области валентных колебаний при повышении температуры.

Т а б л и ц а 1. Экспериментальные коэффициенты диффузии и энергии активации процесса дегидроксиляции различных слюд при 700—900 °С

Характеристика	Мусковит	Флогопит		
		Ковдор	Каталах	Арябиловский
Константа скорости дегидроксиляции слюды, мг ² /мин:				
при 600 °С	0.051	—	—	—
при 700 °С	0.317	0.00027	0.00012	0.000056
при 800 °С	1.285	0.0011	0.00039	0.00014
при 900 °С	—	0.0050	0.00107	0.00048
Экспериментальный коэффициент диффузии, м ² /с 10 ⁹ :				
при 600 °С	18.7	−0.47	−9.05	−8.38
при 700 °С	37.65	2.62	17.31	14.57
при 800 °С	46.98	8.69	31.47	22.06
при 900 °С	—	—	—	—
Энергия активации, кДж/моль:				
до 800 °С	122.0	139.0	11.5	5.25
при 800–900 °С	122.0	139.0	93.0	92.0

Квантово-химические исследования процессов дегидроксиляции слюд. Квантово-химическая модель элементарной ячейки мусковита доказывает ее существование в трех изомерных формах относительно протонов ОН-групп. Эти формы близки по энергии и довольно легко трансформируются из одной в другую [13]. Процесс дегидроксиляции мусковита представляет собой внутримолекулярные перегруппировки в гексагональной области Al-октаэдров, связанные с подготовкой оптимальной ориентации мигрирующих групп или атомов. Переход протона от одной ОН-группы к другой происходит с образованием и миграцией молекул воды, при этом изменяется координационное число атомов алюминия [14].

Закключение. Проведен анализ дегидроксиляции слюд с помощью различных методов. Отмечена эффективность использования метода ИК спектроскопии. Детально исследован ИК спектр слюд мусковита и флогопита, проведена его интерпретация. Поглощение при 3700 и 3635 см^{−1} отнесено к структурным ОН-группам (структурная вода), поглощение при 3400 см^{−1} — к абсорбированной воде в объемной фазе. Установлены различия в области валентных ОН-колебаний для диоктаэдрических и триоктаэдрических слюд. Количество полос и соотношение между их интенсивностями зависят от степени гидратации слюд. Установлена связь спектральных характеристик полос валентных колебаний ОН-связей с особенностью структуры и твердостью образца, степенью гидратации, наличием межслоевой и структурной воды. Проведенные температурные исследования методом ИК спектроскопии позволили установить, что флогопит является более термостойким минералом. Установлен механизм дегидроксиляции как процесс локализации и трансформации протона в системе два атома кислорода и протон между ними.

- [1] В. Ф. Киселев. Тез. докл. I Всесоюз. конф. по теорет. вопросам адсорбции, Москва (1967) 116—131
- [2] Т. И. Шишелова, Н. Г. Тюрин, Е. А. Чайкин, С. Б. Леонов. Физико-химические основы производства слюдокомпозигов, Екатеринбург, изд-во “ЛадЪ” (1993)
- [3] А. С. Сун-ЦоЖен, Т. И. Шишелова, Е. Л. Липовченко. Междунар. журн. exper. образования, № 8-2 (2014) 96—97
- [4] Т. И. Шишелова, М. С. Мецик. Журн. прикл. спектр., 14, № 2 (1971) 303—307

-
- [5] **Т. И. Шишелова, М. С. Мецк, К. Я. Соколов.** Журн. прикл. спектр., **20**, № 6 (1974) 1042—1044
[**T. I. Shishelova, M. S. Metsk, K. Ya. Sokolov.** J. Appl. Spectr., **20** (1974) 784—786]
- [6] **Г. В. Юхневич.** Успехи химии, **XXXII**, вып. II (1963) 1397—1423
- [7] **И. И. Плюснин.** Инфракрасные спектры силикатов, Москва, изд-во МГУ (1967)
- [8] **Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Ф. Д. Овчаренко.** Вода в дисперсных системах, Москва, Химия (1989)
- [9] **В. В. Балашов, В. К. Долинов.** Курс квантовой механики, Ижевск, НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика” (2001)
- [10] **П. И. Дорогокупец, И. К. Карпов.** Термодинамика минералов и минеральных равновесий, Новосибирск, Наука (1984)
- [11] **Т. И. Шишелова, Е. Л. Липовченко.** Фундамент. исслед., № 6-2 (2015) 311—315
- [12] **Т. И. Шишелова, Е. Л. Липовченко.** Успехи соврем. естествознания, № 12 (2015) 177—184
- [13] **В. А. Блатов, А. П. Шевченко, Б. В. Пересыпкина.** Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии, Самара, Универс-груп (2005)
- [14] **I. I. Fripiat, P. Rouxhet, H. Jacobs.** Am. Miner., **50**, N 11/12 (1965) 1937—1958