

**HALOIZYT – NATURALNY ABSORBER
PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO**

**HALLOYSITE – A NATURAL ABSORBER OF
ELECTROMAGNETIC RADIATION**

**Mariusz J. Adamczyk, Karol Kułacz, Katarzyna Małycha,
Michał Pocheć, Kazimierz Orzechowski***

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: kazimierz.orzechowski@chem.uni.wroc.pl*

Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin

Abstract

Wprowadzenie

1. Haloizyt, ogólna charakterystyka i geneza
2. Właściwości fizykochemiczne
3. Wybrane zagadnienia teorii absorberów EMR
4. Badane materiały
5. Haloizyt i jego interkalaty jako absorbery promieniowania elektromagnetycznego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr Mariusz Julian Adamczyk ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w roku 2010. Praca magisterska dotyczyła badania elektrodyfuzji w nieliniowym efekcie dielektrycznym. W czasie doktoratu zajął się badaniami dielektrycznymi haloizytu i jego interkalatów. Tytuł doktora nauk chemicznych otrzymał w 2014 roku. W tym samym roku podjął studia w Metropolitalnym Wyższym Seminarium Duchownym we Wrocławiu. Obroniona praca magisterska dotyczyła wybranych metateoretycznych problemów filozofii chemii w świetle myśli Pawła Zeidlerera. Mariusz Adamczyk jest obecnie diakonem i przygotowuje się do przyjęcia święceń prezbiteratu.

Mgr inż. Karol Kułacz ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w roku 2017, składając pracę magisterską dotyczącą badania naturalnych absorberów promieniowania elektromagnetycznego. W tym samym roku uzyskał tytuł inżyniera na Wydziale Górnicztwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej. Praca inżynierska dotyczyła wpływu glinokrzemianów na proces flotacji rud miedzi. Obecnie jest doktorantem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Zajmuje się badaniami dielektrycznymi montmorylonitu i jego interkalatów.



 <https://orcid.org/0000-0001-7705-9957>

Mgr inż. Katarzyna Małycha studia inżynierskie odbywała na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej. Studia magisterskie ukończyła na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej, równocześnie przygotowując pracę magisterską na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca magisterska z chemii została obroniona w 2017 roku i dotyczyła badań dielektrycznych i magnetycznych kompozytów absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne. Od października 2018 jest doktorantką na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jej badania dotyczą właściwości dielektrycznych miceli odwróconych.



 <https://orcid.org/0000-0003-2511-6045>

Mgr Michał Pochec ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w 2018 roku. Jego praca magisterska dotyczyła pomiarów nieliniowego efektu dielektrycznego w sąsiedztwie przemiany fazowej cieczy-ciała stałe w 1-dekanolu. W tym samym roku podjął studia doktoranckie na Wydziale Chemii UWr. Przygotowywana rozprawa dotyczy badań dielektrycznych, strukturalnych, spektroskopowych i teoretycznych w cieczach przechłodzonych i w fazie stałej. W badaniach interesuje się zwłaszcza zjawiskiem przedtopnienia i identyfikacji faz rotacyjnych w ciele stałym.



 <https://orcid.org/0000-0003-3685-7914>

Dr hab. Kazimierz Orzechowski, prof. UWr zajmuje się różnorodnymi technikami dielektrycznymi wykorzystywanymi do badania struktury i dynamiki faz skondensowanych. Jego prace dotyczą między innymi: zjawisk krytycznych w sąsiedztwie ciągłych przemian fazowych, wiązania wodorowego, otrzymywania i badania materiałów opartych na minerałach warstwowych i przeznaczonych do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, dielektrycznych badań układów makromolekularnych i znajdujących się w sąsiedztwie przemian fazowych. Jest współtwórcą śródoperacyjnej sondy dielektrycznej do wykrywania nowotworów piersi.



 <https://orcid.org/0000-0001-7174-9332>

ABSTRACT

The question about the harmfulness of electromagnetic radiation is ever more often raised in scientific discussions it is also interesting for the public. Unfortunately, there are no easy answers and no settled opinion. Followers of the catastrophic vision of the future argue, that the electromagnetic smog never grew as fast as today, and our bodies are probably not prepared for such conditions. Opponents, being accused of favoring telecommunication companies, claim that there are (or were) enough sources of electromagnetic radiation in the natural environment for organisms to learn how to self-protect, either by adaptation or development of specific sensory mechanisms. Questions are raised not only about health aspects, but also about security of data transmission and possible military applications, such as protection against radar localization. We want to present our recent investigations about the uses of natural materials for suppressing electromagnetic waves. The materials in question are ordinary clays, which role in Nature is barely now being discovered. Clay minerals, the basic ingredient of clay, are unusual materials, formed by Nature into nanostructures. Just recently we have begun to understand their role, behavior and possible applications. Those minerals, especially kaolinite and halloysite, are widespread, but in pure form occur only in few places in the world. Polish deposits belong to the richest ones.

Keywords: clay, clay minerals, dielectric relaxation, structure, EMR materials

Słowa kluczowe: glina, minerały ilaste, relaksacja dielektryczna, struktura, materiały EMR

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

EMR	– promieniowanie elektromagnetyczne (ang. <i>electromagnetic radiation</i>)
ϵ^*	– względna zespolona przenikalność elektryczna
ϵ'	– rzeczywista składowa względnej zespolonej przenikalności elektrycznej
ϵ''	– ujemna składowa względnej zespolonej przenikalności elektrycznej
μ^*	– względna zespolona przenikalność magnetyczna
μ'	– rzeczywista składowa względnej zespolonej przenikalności magnetycznej
μ''	– ujemna składowa względnej zespolonej przenikalności magnetycznej
α	– współczynnik (stała) tłumienia
HA	– haloizyt
HA-FA	– interkalat haloizytu z formamidem
HA-NMFA	– interkalat haloizytu z <i>N</i> -metyloformamidem
HA-AA	– interkalat haloizytu z acetamidem
HA-DMSO	– interkalat haloizytu z dimetylosulfotlenkiem
HA-UREA	– interkalat haloizytu z mocznikiem
HA-ACOK	– interkalat haloizytu z octanem potasu
HA-FA-IMI	– interkalat wtórny haloizytu z imidazolem (otrzymany z HA-FA)
HA-NMFA-EDTA	– interkalat wtórny haloizytu z etylenodiaminą (otrzymany z HA-NMFA)
HA-NMFA-AKA	– interkalat wtórny haloizytu z akryloamidem (otrzymany z HA-NMFA)

WPROWADZENIE

Pytanie o szkodliwość promieniowania elektromagnetycznego coraz częściej przewija się w dyskusjach prowadzonych w środowiskach naukowych, jest też interesujące dla opinii publicznej. Odpowiedź nie jest niestety łatwa i mimo podejmowanych prób brak rozstrzygających dowodów. Zwolennicy katastroficznej wizji przyszłości argumentują, że smog elektromagnetyczny nigdy nie rósł tak szybko jak obecnie i prawdopodobnie nasze organizmy nie są przygotowane na takie warunki życia. Oponenti, będąc posądzeni o sprzyjanie koncernom telekomunikacyjnym, twierdzą, że w środowisku naturalnym jest (lub było) dostatecznie wiele źródeł promieniowania elektromagnetycznego, aby organizmy mogły się na nie uodpornić, lub, jeśli jest ono niebezpieczne, wykształcić sensory ostrzegające przed nim. Obok aspektów zdrowotnych podnoszone są również pytania o bezpieczeństwo transmisji danych lub propozycje zastosowań militarnych, jak choćby zabezpieczenie przed lokalizacją radarową. Przegląd, który pragniemy tutaj zaprezentować dotyczy próby zastosowania materiałów naturalnych lub ich chemicznych modyfikacji do tłumienia fal elektromagnetycznych. Materiały, o których mowa, to zwykła z pozoru glina, której znaczenie w przyrodzie i właściwości dopiero teraz odkrywamy. Minerale ilaste, będące podstawowym składnikiem gliny są niezwykle cennymi materiałami, które przyroda uformowała w naturalne nanostruktury. Dopiero nauka XX i XXI wieku zaczyna rozumieć ich rolę, sposób działania i możliwości. Minerale te, a zwłaszcza kaolinit i haloizyt, bo nimi będziemy się tu zajmować, mimo że szeroko rozpowszechnione, to jednak w postaci czystej występują tylko w kilku miejscach na świecie. Polskie złoża należą do najbogatszych.

1. HALOIZYT, OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I GENEZA

Haloizyt jest dioktaedrycznym minerałem ilastym, glinokrzemianem warstwowym typu 1:1 należącym do grupy kaolinitu – serpentynu, do podgrupy kaolinitu [1]. Określenie „dioktaedryczny” oznacza, że w warstwie oktaedrycznej ośmiościany zajmują dwa miejsca na trzy możliwe przypadające na jednostkę strukturalną, trzecie miejsce jest wolne. Typ 1:1 określa budowę pakietu haloizytu: na jedną warstwę oktaedryczną przypada jedna warstwa tetraedryczna, czyli pakiet jest zbudowany z tych dwu warstw ze sobą połączonych. Minerale ten został po raz pierwszy opisany przez Berthiera w 1826 roku [2], natomiast Hofmann ze współpracownikami [3] wykazał jego krystaliczny charakter. Haloizyt jest głównym składnikiem gleb pochodzenia wulkanicznego [4].

Skład chemiczny haloizytu zależy od miejsca jego występowania. Stąd też próbki tego minerału pochodzące z różnych miejsc będą różniły się zawartością procentową poszczególnych składników. Wzór sumaryczny minerału będzie zależał od tego, o jakiej odmianie haloizytu jest mowa. Minerale ten występuje bowiem w przyrodzie jako mieszanina hydrohaloizytu i bezwodnego haloizytu. Wzór sumaryczny

hydrohaloizytu można przedstawić jako $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a haloizytu jako $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [5]. Pod względem budowy haloizyt i kaolinit są podobne do siebie. Różnią się tym, iż w haloizycie powierzchnie są zakrzywione lub zwinięte wskutek niedopasowania warstw oktaedrycznych i tetraedrycznych. W skali molekularnej warstwa silikatowa i grupy OH warstwy gibbsytowej obu minerałów są identyczne [6]. Podstawową jednostką budulcową haloizytu jest pakiet. Każdy pakiet składa się z dwóch warstw: tetraedrycznej warstwy silikatowej $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ i oktaedrycznej gibbsytowej $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$. Nawarstwiający się pakiety dają pełną strukturę minerału. Warstwa silikatowa składa się z tetraedrów (w centrum atom krzemu, w narożach – atomy tlenu), które łączą się narożami z trzema sąsiednimi tetraedrami w ten sposób, że ich środki ciężkości tworzą zdeformowane sześcioboki. Czwartym atomem tlenu warstwa silikatowa łączy się z warstwą oktaedryczną – tak więc obie warstwy są ze sobą związane poprzez wspólny atom tlenu [1]. Warstwa gibbsytowa jest zbudowana z oktaedrów, w których środku znajduje się atom glinu, a w narożach cztery grupy hydroksylowe i dwa atomy tlenu. Pakiety są połączone wiązaniami wodorowymi między tetraedrycznymi tlenami warstwy silikatowej i zewnętrznymi grupami hydroksylowymi warstwy gibbsytowej (z przyległego pakietu). Jedna grupa wodorotlenowa (OH_{in}) leży między warstwami tego samego pakietu, natomiast pozostałe trzy (OH_{ou}) znajdują się pomiędzy dwoma sąsiednimi pakietami i tworzą wiązania wodorowe między warstwą silikatową i warstwą gibbsytową sąsiedniego pakietu [7, 8]. Jak już wspomniano, naturalny haloizyt może występować jako mieszanina hydrohaloizytu (odstęp międzypłaszczyznowy $d_{001} = 10 \pm 0,2 \text{ \AA}$, zwany haloizytem 10 \AA) zawierającego słabo związane międzypakietowe cząsteczki wody i haloizytu (odstęp międzypłaszczyznowy $d_{001} = 7 \pm 0,2 \text{ \AA}$, zwany haloizytem 7 \AA) bez międzypakietowej wody. Obecność wody międzypakietowej w haloizycie 10 \AA jest istotną cechą wyróżniającą ten minerał spośród innych przedstawicieli podgrupy kaolinitu (kaolinit, dickit, nakryt). Jej zawartość w hydrohaloizycie wynosi ok. 12,3% [9]. Hydrohaloizyt jest bardzo niestabilny, łatwo i nieodwracalnie traci wodę międzypakietową. Przy łagodnym ogrzaniu lub nawet w temperaturze pokojowej w powietrzu o małej wilgotności przechodzi w haloizyt 7 \AA . Nie można haloizytu 7 \AA przekształcić w jego uwodnioną formę poprzez np. mieszanie go z wodą. Istnieje jednakże metoda odzyskiwania hydrohaloizytu. Polega ona na interkalowaniu haloizytu 7 \AA octanem potasu, a następnie na wymianie octanu potasu na wodę podczas długotrwałego mieszania interkalatu z wodą. W ten sposób otrzymać można haloizyt 10 \AA jako tzw. interkalat wtórny [10]. Cząsteczki wody międzypakietowej w hydrohaloizycie tworzą wiązania wodorowe między sobą, a również z tlenami warstwy silikatowej i z grupami hydroksylowymi warstwy gibbsytowej [11]. Costanzo i współpracownicy zidentyfikowali dwa typy wody w haloizycie: wodę zaadsorbowaną na powierzchni minerału oraz zasocjowaną wodę międzypakietową [12–14].

Haloizyt przyjmuje zwykle postać wydłużonych rurek, jednak tworzy również rurki krótkie, formy sferyczne i płaskie [2]. Morfologia tego minerału zależy od warunków krystalizacji i występowania geologicznego [15]. Średnica form kulistych

wynosi od 0,05 do ok. 0,50 μm . Długość rurek zawiera się w przedziale od 0,02 do ponad 30 μm , a ich grubość wynosi od ok. 0,05 do 0,2 μm [16]. Morfologię rurkową posiada np. polski haloizyt z kopalni „Dunino” – ok. 30% struktury polskiego minerału to proste nanorurki, które znajdują się między pakietami płytek [17]. Pomiędzy morfologicznymi odmianami haloizytu występują różnice w strukturze. Rurki haloizytowe buduje pięć „zrolowanych” pakietów [18], natomiast formy sferyczne przypominają strukturę cebuli [19].

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

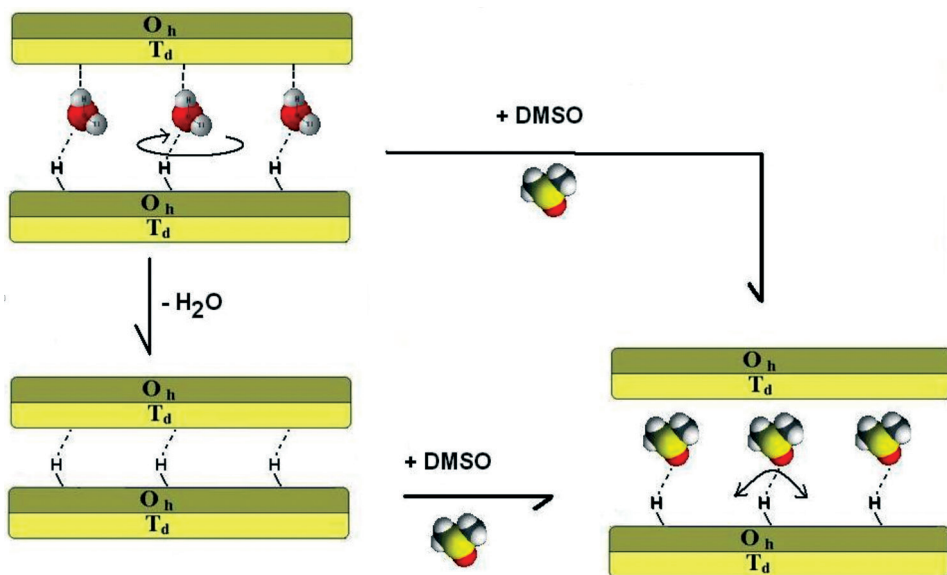
Powierzchnia właściwa haloizytu zależy od pochodzenia próbki. Haloizyt z kopalni „Dunino” na Dolnym Śląsku ma powierzchnię właściwą równą 60,9 m^2g^{-1} [17], haloizyty z Nowej Zelandii i Australii – od 50 do 137 m^2g^{-1} [19, 20]. Pojemność wymiany kationów haloizytu zawiera się w przedziale od 2 do 60 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ i jest większa od pozostałych minerałów z podgrupy kaolinitu (1–15 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$) [2]. Polski haloizyt wykazuje pojemność wymiany kationów na poziomie 55 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ [17]. Pojemność wymiany kationów dla hydrohaloizytu jest większa niż dla haloizytu 7 Å [2]. Stwierdzono również, że wskutek obecności w rurkach kationów występujących w postaci rozpuszczalnych soli, rurkowe formy haloizytu osiągają większe wartości pojemności kationowej od pozostałych form [21]. Na pojemność jonową haloizytu mają wpływ niewysyczone wiązania na krawędziach blaszek minerału. Im mniejszy jest rozmiar blaszek, tym większy jest wzrost pojemności wymiany kationów [22, 23]. Ładunek ten jest równoważony przez uwodnione kationy, sąsiadujące z tetraedryczną stroną przestrzeni międzypakietowej. Podstawienia w warstwie gibbsytowej również powodują wzrost pojemności wymiany kationów (zarówno substitucje jonów Al^{3+} jonami Fe^{2+} , jak i jonów Al^{3+} jonami Fe^{3+}) [15].

Interesującą własnością minerałów ilastych jest ich zdolność do oddziaływania z substancjami nieorganicznymi i organicznymi. Może to zachodzić na drodze adsorpcji na powierzchni ziaren minerału, wymiany kationów lub interkalacji [24]. Interkalacja haloizytu polega na wnikanii cząsteczek gościa między pakiety minerału, co powoduje zerwanie wiązań wodorowych pomiędzy tlenami warstwy tetraedrycznej a wodorami warstwy oktaedrycznej i powstanie nowych wiązań między gospodarzem (minerałem) a gościem (interkalantem organicznym lub nieorganicznym). Proces ten powoduje zwiększenie odległości między pakietami wzdłuż krystalograficznej osi c, co jest obserwowane na dyfraktogramach proszkowych. Interkalaty nie są stechiometrycznymi związkami i można je zaliczyć do bertolidów. Powstałe w wyniku omawianego procesu interkalaty mają inne właściwości fizykochemiczne niż wyjściowe materiały.

Interkalacja solami jonowymi nosi nazwę *intersalacji*. W przypadku hydrohaloizytu proces polega na zastąpieniu wody międzypakietowej przez sól. Jony soli formują pojedynczą warstwę w przestrzeni między sąsiednimi pakietami. Niektóre sole, jak np. octan potasu, mogą też tworzyć warstwę podwójną. Interkalaty haloizytu

10 Å zawierające sole jonowe otrzymuje się poprzez zwykłe mieszanie minerału ze stężonymi wodnymi roztworami soli, w których rolę kationu pełnią najczęściej jony jednowartościowe. Interkalat haloizytu 10 Å i haloizytu 7 Å z octanem potasu można również uzyskać w wyniku procesu *mechanochemicznego*, polegającego na ucieraniu minerału ze stałym interkalantem. Intersalacja zachodzi łatwo, jeśli sole spełniają następujące warunki [10]: a) składają się z dużych kationów o małej energii hydratacji (K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+); b) zbudowane są z dużych anionów (np. Cl^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $C_2H_5COO^-$). Kationy soli mogą być uwięzione w di-trygonałnych lukach warstwy silikatowej. Aniony ustawiają się dookoła schowanego kationu, neutralizując w ten sposób nadmiar ładunku dodatniego [2].

Związki organiczne posiadające zdolność do interkalacji haloizytu są polarne i zawierają grupy donorowe i akceptorowe (jedną z nich lub obie naraz). Dzięki temu mogą tworzyć wiązania wodorowe z warstwą gibbsytową i/lub silikatową. Interkalujące do przestrzeni międzypakietowej cząsteczki gościa mogą się z nim wiązać na różne sposoby, w zależności od rodzaju posiadanych grup funkcyjnych. Interkalanty podzielono na trzy grupy ze względu na sposób ich oddziaływania z minerałem [25]. Do pierwszej grupy należą molekuly, które tworzą silne wiązania wodorowe z warstwą krzemotlenową, np. hydrazyna, mocznik, formamid, acetylamid. W drugiej grupie są cząsteczki z silnymi oddziaływaniami dipolowymi, które mogą oddziaływać z warstwą krzemotlenową, np. dimetylosulfotlenek. Grupę trzecią stanowią sole metali alkalicznych z krótkołańcuchowymi kwasami karboksylowymi, przede wszystkim z kwasem octowym i propionowym.



Rysunek 1. Sposoby interkalacji dimetylosulfotlenku między warstwy haloizytu
Figure 1. Ways of intercalation of dimethylsulfoxide into halloysite layers

Interkalacja molekuł do haloizytu 10 Å jest bardziej zależna od własności interkalantów niż cech minerału [2], z kolei interkalacja haloizytu 7 Å zależy przede wszystkim od własności minerału: jego pochodzenia i morfologii, zawartości żelaza, obecności i typu zanieczyszczeń [16, 26]. Duże rozmiary blaszek, sfer czy rurek haloizytu i mała zawartość żelaza sprzyjają interkalacji [2]. Wynika z tego, że różne próbki haloizytu będą wykazywały różną skłonność do interkalacji. Na Rysunku 1 przedstawiono schematycznie proces interkalacji cząsteczek DMSO do hydrohaloizytu i haloizytu.

Wyróżniamy zatem interkalaty pierwotne i wtórne. Interkalaty pierwotne – powstają poprzez bezpośrednie interkalowanie cząsteczek pomiędzy pakiety haloizytu; haloizyt tworzy interkalaty pierwotne np. z mocznikiem, dimetylosulfotlenkiem, octanem potasu, formamidem, *N*-metyloformamidem, acetamidem. Interkalaty wtórne – powstają w wyniku wymiany wcześniej zainterkalowanych molekuł przez inne molekuły. Interkalację wtórną stosujemy jeśli nie udaje się otrzymać interkalatu w procesie bezpośrednim. Z interkalatu haloizytu z *N*-metyloformamidem można uzyskać interkalaty z akryloamidem i etylenodiaminą; z interkalatu z formamidem otrzymuje się interkalat z imidazolem. Jako interkalat wtórny uznać można również hydrohaloizyt uzyskany z interkalatu z octanem potasu po wymianie cząsteczek octanu potasu na wodę.

3. WYBRANE ZAGADNIENIA TEORII ABSORBERÓW EMR

Absorber EMR to materiał pochłaniający fale elektromagnetyczne. Przy opisie takich substancji podstawowe znaczenie mają dwie wielkości: przenikalność elektryczna $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ i przenikalność magnetyczna $\mu^* = \mu' - j\mu''$. Są to liczby zespolone, gdzie j jest jednostką urojoną, ϵ' i μ' są składowymi rzeczywistymi związanymi z gromadzeniem energii, natomiast ϵ'' i μ'' to składowe urojone opisujące dysypację energii elektrycznej i magnetycznej, wynikającej z przewodnictwa, rezonansu i zjawisk relaksacyjnych. Głównymi wymaganiami, które winien spełniać dobry absorber EMR są [27–32]: a) minimalizacja odbicia promieniowania od jego powierzchni; b) wysokie wartości ϵ'' i μ'' ; c) absorpcja promieniowania EMR w szerokim zakresie częstotliwości; d) brak konieczności użycia zewnętrznego pola magnetycznego lub elektrycznego. Do opisu właściwości absorbujących substancji używa się różnych wielkości fizycznych. Dla materiałów dielektrycznych najlepiej stosować stałą tłumienia α , będącą rzeczywistą składową współczynnika propagacji γ [27]:

$$\alpha = \operatorname{Re}(\gamma) = \operatorname{Re}\left(j \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu\epsilon}\right) \quad (1)$$

gdzie f jest częstotliwością fali, c prędkością światła w próżni. Uwzględniając część rzeczywistą i urojoną przenikalności elektrycznej i magnetycznej dla materiałów niemagnetycznych ($\mu' = 1$, $\mu'' = 0$) wzór przybiera prostą postać:

$$\alpha = \frac{2\pi f}{\sqrt{2}c} \left(-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right) \quad (2)$$

Im większa stała tłumienia α materiału, tym lepsze właściwości absorbujące. Jak wynika z powyższego wzoru, α jest największe przy dużych wartościach ε'' i małych ε' . Należałoby, zatem poszukiwać materiałów o takiej właśnie charakterystyce. W rzeczywistych dielektrykach wysokie wartości ε'' są związane z wysokimi wartościami ε' (co obniża α).

Absorbery EMR mają wiele potencjalnych zastosowań. Oprócz ochrony przed niekorzystnym działaniem niejonizującego promieniowania elektromagnetycznego na środowisko i organizmy żywe (elektromagnetyczna kompatybilność dla urządzeń elektronicznych, redukcja tła elektromagnetycznego), można je wykorzystać w sektorze wojskowym i cywilnym. Dzięki pochłanianiu promieniowania elektromagnetycznego absorbery EMR są niewidoczne dla radarów, mogą więc być z powodzeniem stosowane jako materiały maskujące. Materiały EMR znalazły też zastosowanie w konstruowaniu komór ciszy elektromagnetycznej i ochrony kabli przesyłających dane [27]. Badania nad absorberami EMR są ważną gałęzią współczesnej nauki o materiałach. Konstruowane absorbery są oparte na kompozytach polimerowych wypełnionych alotropowymi odmianami węgla, kompozytach ferrytu strontu ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), sadzy i kauczuku nitrylowego [33], czy też zmodyfikowanym grafenie [35]. Właściwości dielektryczne i magnetyczne kompozytów polimerowych wypełnionych alotropowymi odmianami węgla mogą być dosyć łatwo modyfikowane poprzez zmianę węglowego wypełniacza lub matrycy polimerowej. Właściwości matryc polimerowych zależą nie tylko od składu chemicznego, ale też od morfologii wypełniacza węglowego i jego składu. Dodatkowym atutem materiałów polimerowych jest ich mały ciężar i łatwość formowania. Polimery z wypełnieniem opartym na alotropowych odmianach węgla wykazują zdolność absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w stosunkowo dużym zakresie częstotliwości. Materiały te są jeszcze w fazie badań laboratoryjnych [27].

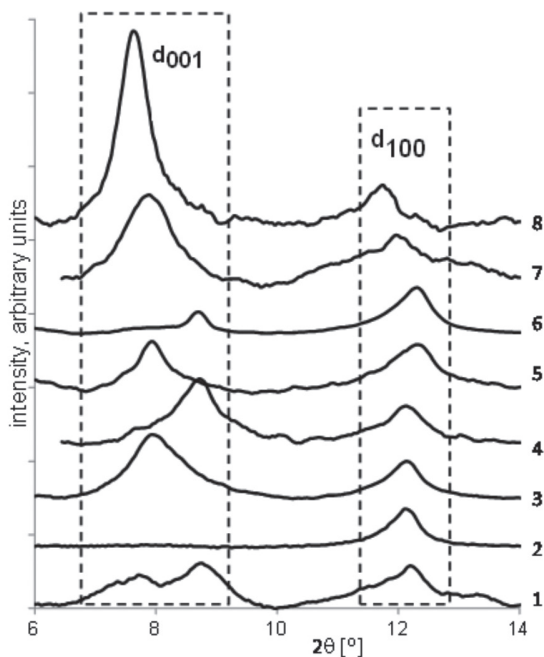
4. BADANE MATERIAŁY

Haloizyt, którego badania opisano w niniejszej pracy pochodził z kopalni „Dunino” na Dolnym Śląsku. Właścicielem kopalni jest firma PTH INTERMARK. Kopalnia odkrywkowa „Dunino” to jedna z trzech kopalni haloizytu na świecie (pozostałe dwie znajdują się w Stanach Zjednoczonych i Nowej Zelandii). Polskie złoża haloizytu są szacowane na 10–12 mln ton. Minerale używany do badań został nieodpłatnie przekazany przez firmę PTH INTERMARK. Firma ta prowadzi pracę kopalni. Do badań relacjonowanych w tym przeglądzie używano zarówno haloizytu naturalnego, jak i minerału oczyszczonego. Badanie skały surowej niesie niebezpieczeństwo, że obserwowane właściwości będą spowodowane obecnością niekontrolowanych zanieczyszczeń. Haloizyt, zgodnie z opisem zamieszczonym

wcześniej, jest materiałem nietrwałym. Szczególnie dotyczy to jego uwodnionej odmiany – hydrohaloizytu. Z tego względu dołożono starań, aby badane próbki nie były w istotny sposób modyfikowane w trakcie przygotowania. W czasie oczyszczania naturalna skała była rozcierana, wielokrotnie przemywana wodą i kilkakrotnie bezwodnym etanolem. Po odwirowaniu materiał suszono w temperaturze pokojowej.

Podczas otrzymywania interkalatów używano haloizytu oczyszczanego w wyżej opisany sposób. Interkalaty haloizytu otrzymywano głównie metodą interkalacji z cieczy, w niektórych zaś przypadkach stosowano również metodę mechanochemiczną.

W celu potwierdzenia skuteczności interkalacji stosuje się rutynowo rentgenografię proszkową (XRD). Mineral przyjmujący do przestrzeni międzypakietowej cząsteczki gościa zwiększa stałą sieciową d_{001} i jest to dowodem na powodzenie procesu. Rysunek 2 przedstawia zestawienie wybranych widm proszkowych. Badania te wykonano na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego przy wykorzystaniu dyfraktometru proszkowego D8 ADVANSE i promieniowania o długości 1,5418 Å.

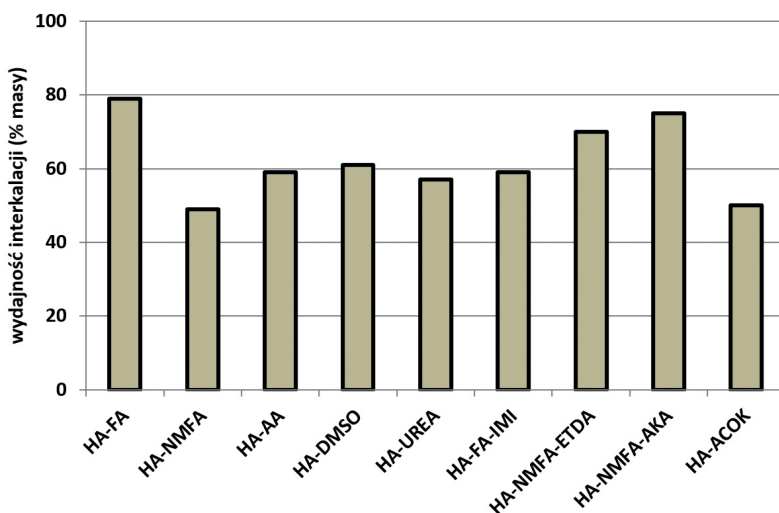


Rysunek 2. Widmo proszkowe XDR: 1 – naturalny haloizyt, 2 – haloizyt suszony, 3 – interkalat z acetamidem, 4 – interkalat z octanem potasu, 5 – interkalat z dimetylosulfotlenkiem, 6 – interkalat z formamidem, 7 – interkalat z mocznikiem, 8 – interkalat z N-metyloformamidem

Figure 2. XRD spectrum of: 1- natural halloysite, 2 – dried halloysite, 3 - intercalate with acetamide, 4 – intercalate with potassium acetate, 5 – intercalate with dimethylsulfoxide, 6 – intercalate with formamide, 7 – intercalate with urea, 8 – intercalate with N-methylformamide

Dla ułatwienia porównania otrzymanych rezultatów otrzymane zależności skalowano do sygnału od d_{100} , odjęto również tło.

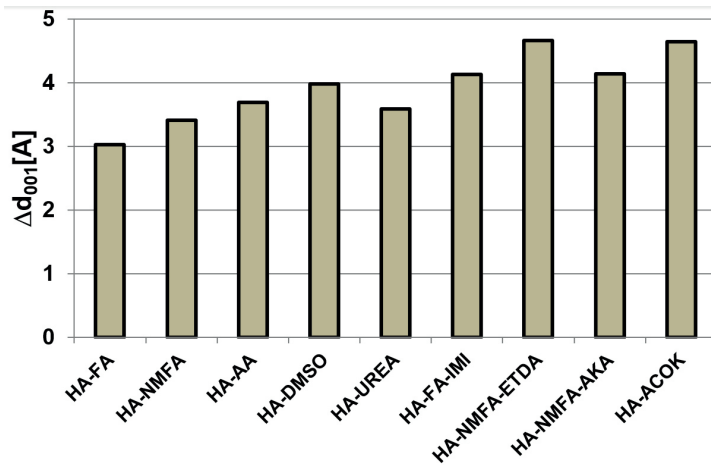
Otrzymane interkalaty były mieszaniną wyjściowego materiału (haloizytu) i interkalowanych pochodnych. Zawartość interkalatów była oszacowana na podstawie porównania intensywności sygnałów pochodzących od niezmienionego materiału (d_{001} ok. 7 Å) i interkalatu. Oszacowane w ten sposób wydajności zilustrowane są na Rysunku 3.



Rysunek 3. Wydajność interkalacji: HA-FA haloizyt z formamidem, HA-NMFA haloizyt z *N*-metyloformamidem, HA-AA haloizyt z acetamidem, HA-DMSO haloizyt z dimetylosulfotlenkiem, HA-UREA haloizyt z mocznikiem, HA-FA-IMI interkalat wtórny haloizyt–formamid–imidazol, HA-NMFA-ETDA interkalat wtórny haloizyt–*N*-metyloformamid–etylenodiamina, HA-NMFA-AKA interkalat wtórny haloizyt–*N*-metyloformamid–akryloamid, HA-ACOK haloizyt z octanem potasu

Figure 3. Efficiency of intercalation: HA-FA halloysite with formamide, HA-NMFA halloysite with *N*-methylformamide, HA-AA halloysite with acetamide, HA-DMSO halloysite with dimethylsulfoxide, HA-UREA halloysite with urea, HA-FA-IMI secondary intercalate halloysite–formamide–imidazole, HA-NMFA-ETDA secondary intercalate halloysite–*N*-methylformamide–ethylenodiamine, HA-NMFA-AKA secondary intercalate halloysite–*N*-methylformamide–acrylamide, HA-ACOK halloysite with potassium acetate

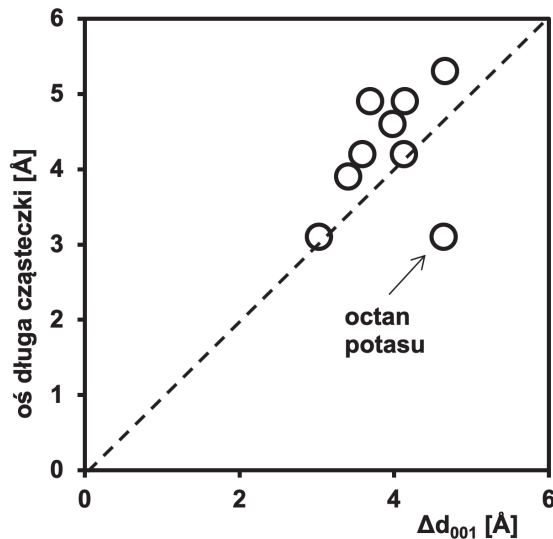
Widma proszkowe XRD pozwalały nie tylko na kontrolę wydajności procesu interkalacji, ale również na wyznaczenie przyrostu odległości międzypakietowej w wyniku wprowadzenia cząsteczek gościa. Zestawienie rozsunień liczonych jako różnica odległości d_{001} dla interkalatu i dla haloizytu przedstawione jest na Rysunku 4. Najmniejsze rozsuniecie pakietów zaobserwowano dla interkalatu z formamidem, największe dla interkalatu z imidazolem.



Rysunek 4. Rozsuniecie pakietów haloizytu spowodowane interkalacją. Oznaczenia takie same jak na Rysunku 3

Figure 4. Displacement of halloysite layers due to intercalation. Captions are the same as in Figure 3

Porównanie wymiarów gościa i rozsunienia pakietów jest wskazówką dotyczącą sposobu ulokowania interkalanta w warstwie glinokrzemianu, w szczególności sposobu jego wiązania z warstwami. Pozwala to również na wnioskowanie co do swobody ruchów cząsteczki gościa pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Rysunek 5 przedstawia porównanie rozsunienia pakietów z osią długą cząsteczek (obliczoną za pomocą programu *Hyperchem*).



Rysunek 5. Porównanie rozsunienia warstw haloizytu z osią długą interkalowanych cząsteczek

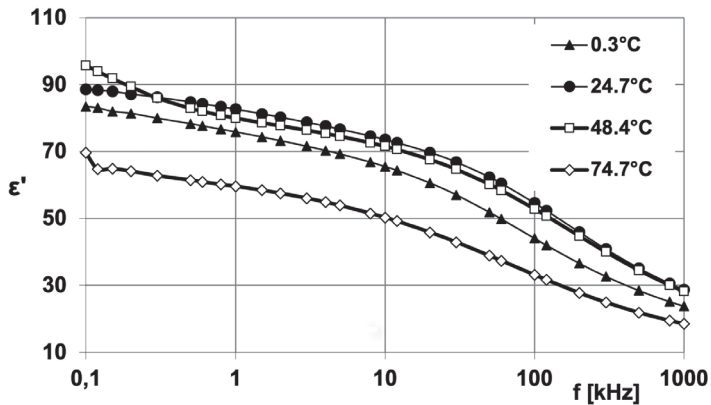
Figure 5. Comparison of displacement of halloysite layers and long axis of the intercalated molecules

Jak widzimy, rozsunięcie warstw dobrze koreluje z wymiarami cząsteczek. Od korelacji odbiega jedynie octan potasu, dla którego rozsunięcie warstw jest większe niż wynikałoby to z jego rozmiarów. Przepuszczalnie jest to związane z jonowym charakterem octanu potasu i dalekim zasięgiem oddziaływań kulombowskich. Przepuszczamy, że warstwy są utrzymywane dzięki przyciąganiu między jonem potasu ulokowanym we wnętrzu warstwy gibbsytowej i jonem octanowym związanym z warstwą glino–tleno–wodorotlenową.

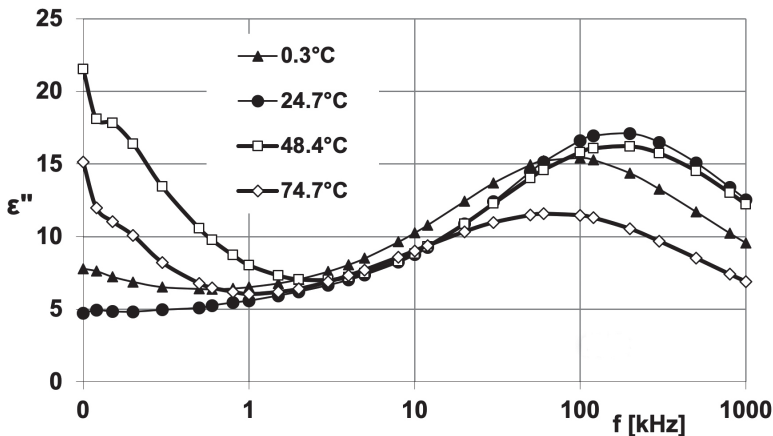
5. HALOIZYT I JEGO INTERKALATY JAKO ABSORBERY PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO

Aby ocenić zdolność materiału do tłumienia fal elektromagnetycznych konieczne jest poznanie przenikalności elektrycznej i magnetycznej, i ich zależności od częstotliwości. Haloizyt i jego interkalaty mogą wykazywać pewne właściwości magnetyczne, założyliśmy jednak, że przenikalność magnetyczna badanych materiałów jest praktycznie równa przenikalności próżni. Badania dielektryczne prowadzono w zakresie częstotliwości od 0,1 kHz do 1 MHz i dla temperatur w zakresie od ok. -150 do 120°C mierząc rzeczywistą (ϵ') i urojoną (ϵ'') składową przenikalności elektrycznej [36, 37]. Pomiarów prowadzono zarówno dla próbek proszkowych, stosując technikę zastosowaną wcześniej dla kaolinitu [38], jak i dla próbek uformowanych w postaci pastylek. Dla próbek proszkowych doświadczalne wartości przenikalności elektrycznej korygowano ze względu na upakowanie. Stwierdzono, że dla haloizytu wartości przenikalności maleją w szeregu: haloizyt naturalny, haloizyt przemywany wodą i suszony na powietrzu, haloizyt przemywany etanolem i suszony na powietrzu. Spadek ten jest prawdopodobnie związany ze zmniejszeniem ilości wody międzypakietowej, wody zaadsorbowanej na powierzchni ziaren, ale przede wszystkim wody międzypakietowej, która – jak się wydaje – ma decydujące znaczenie dla obrazu dielektrycznego haloizytu. Proces relaksacyjny zaobserwowano w próbkach haloizytu, jak również interkalatu haloizytu z formamidem i *N*-metyloformamidem. W pozostałych interkalatach w postaci proszków nie stwierdzono relaksacji w badanym przedziale częstotliwości.

Dla pastylek otrzymano nieco inny obraz zjawisk dielektrycznych. Dla proszkowych próbek haloizytu naturalnego przenikalność elektryczna mierzona dla np. 200 Hz w temperaturze pokojowej wynosiła ok. 1300 jednostek, tymczasem w materiale przygotowanym w postaci pastylki w podobnych warunkach przenikalność osiąga zaledwie 100 jednostek. Przykładowy rezultat badań przeprowadzonych dla haloizytu suszonego przed pomiarem przedstawiają Rysunki 6 i 7.



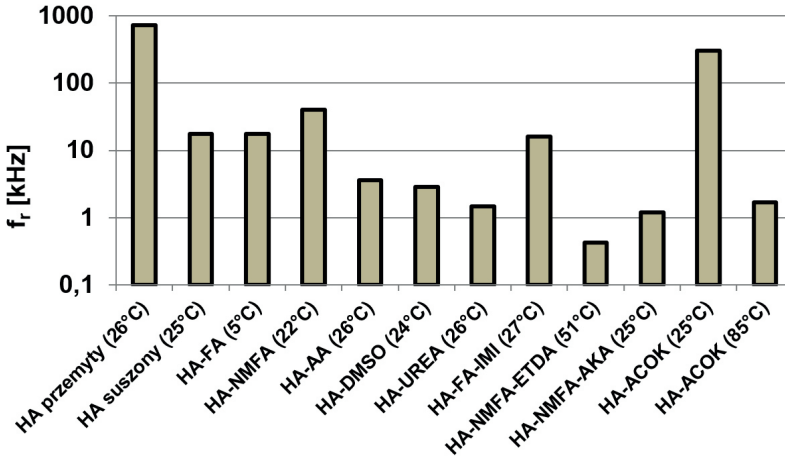
Rysunek 6. Rzeczywista składowa przenikalności elektrycznej suchego haloizytu
Figure 6. Real component of the electric permittivity of dry halloysite



Rysunek 7. Ujemna urojona składowa przenikalności elektrycznej suchego haloizytu
Figure 7. Negative imaginary component of the electric permittivity of dry halloysite

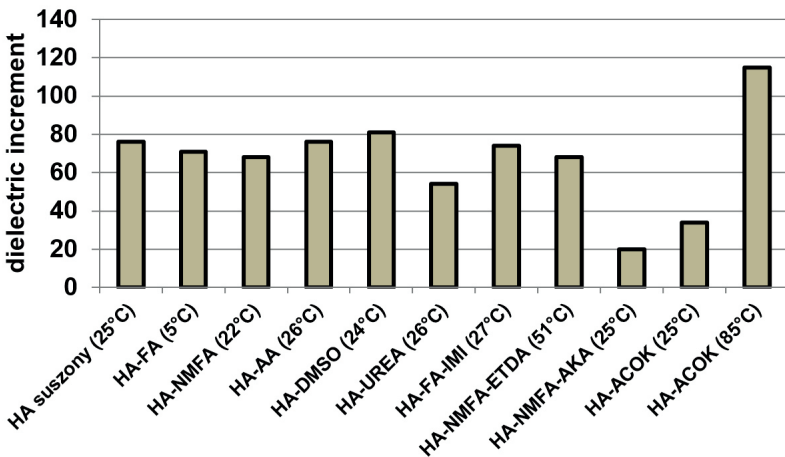
Relaksację niskoczęstotliwościową tłumaczymy polaryzacją przestrzenną związaną z migracją ładunków powierzchniowych obecnych na ziarnach. Przypuszczamy, że dla materiału sypanego ruch ładunków ograniczony jest do rozmiarów ziarna, natomiast proces prasowania próbek prowadzi do pojawienia się kontaktów między ziarnami, pozwalając na migrację ładunków na znacznie większe odległości. Duża droga migracji musi powodować przesunięcie dyspersji do niższych częstotliwości leżących prawdopodobnie poza zakresem stosowanym w badaniach. Przypuszczamy, że jest to główna przyczyna dużych różnic pomiędzy rezultatami otrzymanymi dla materiałów proszkowych i pastylek. Silny wzrost przenikalności, podobny do tego obserwowanego dla próbek proszkowych, powinien być obecny dla niższych częstotliwości. Postulowane przesunięcie obszaru występowania dużych

polaryzacji do niskich częstotliwości otwiera możliwość badania procesów molekularnych maskowanych poprzednio polaryzacją przestrzenną i powierzchniową. Dla wszystkich materiałów badanych w postaci pastylek zaobserwowano relaksację dielektryczną w przedziale częstotliwości 0,1–1000 kHz. Rysunek 8 przedstawia porównanie częstotliwości relaksacyjnych, a Rysunek 9 inkrementów dielektrycznych obserwowanych procesów.



Rysunek 8. Częstotliwość relaksacyjna haloizytu (HA przemity), haloizytu suszonego (HA suszony) i badanych interkalatów. Oznaczenia takie jak na Rysunku 3

Figure 8. Relaxation frequency of halloysite (HA przemity), dry halloysite (HA suszony) and intercalates. Captions are the same as in Figure 3

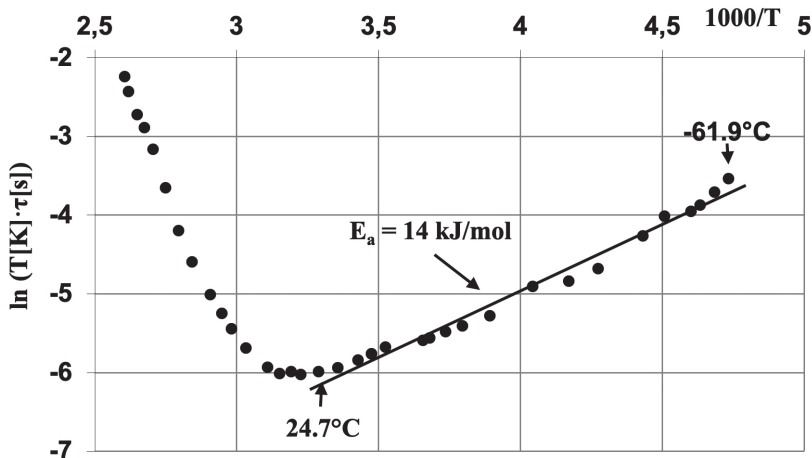


Rysunek 9. Inkrementy dielektryczne dla haloizytu suszonego (HA suszony) i badanych interkalatów. Oznaczenia takie jak na Rysunku 3

Figure 9. Dielectric increments of dry halloysite (HA suszony) and intercalates. Captions are the same as in Figure 3

Widzimy, że wprowadzenie cząsteczek gościa znacznie zwiększa średni czas relaksacji (zmniejsza częstotliwość relaksacyjną). Od schematu odbiega octan potasu, w tym jednak przypadku można to tłumaczyć obecnością międzypakietowej wody, która zwykle towarzyszy octanowi potasu w procesie interkalacji. Korelacja między wzrostem średniego czasu relaksacji i obecnością cząsteczek gościa jest ewidentna, wydaje się jednak, że istotną rolę w relaksacji odgrywa też woda, i to nie tylko w przypadku octanu potasu. Wnioskować można o tym na podstawie dziwnych zmian czasu relaksacji dla wyższych temperatur.

Dla większości badanych materiałów, zwłaszcza badanych w postaci pastylek, ale też jako proszki, zaobserwowano, że w wyższych temperaturach czas relaksacji rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Ilustruje to Rysunek 10.

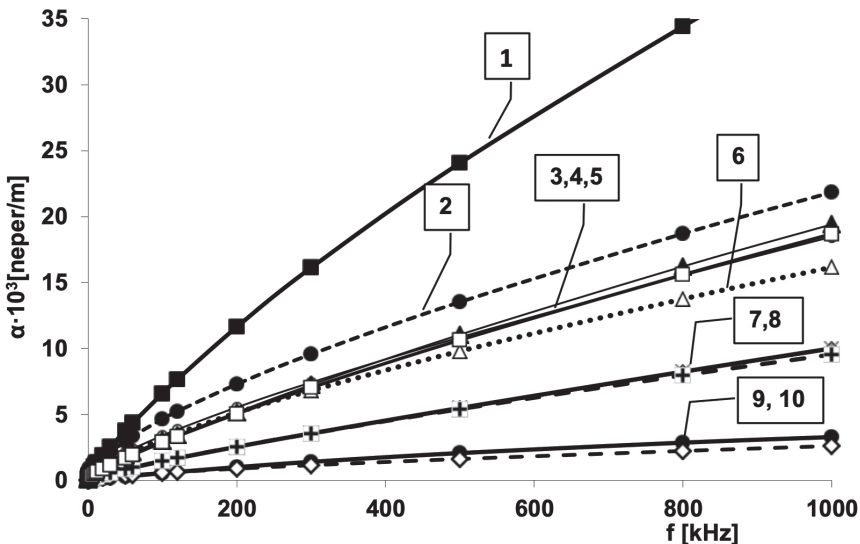


Rysunek 10. Wykres Eyringa dla haloizytu: logarytm iloczynu temperatury i czasu relaksacji w funkcji odwrotności temperatury

Figure 10. Eyring plot for halloysite: logarithm of a product of temperature and relaxation time in function of inverse of temperature

Jest to sprzeczne ze wzorem Eyringa, sugeruje bowiem ujemną energię aktywacji. Za obserwowany efekt „cofania się” maksimum absorpcji przy wzroście temperatury może odpowiadać utrata wody znajdującej się w przestrzeniach międzywarstwowych. Powoduje to zmiany strukturalne w obszarze warstwy, a to powinno skutkować zwiększeniem energii aktywacji dla ruchów cząsteczek aktywnych w relaksacji dielektrycznej. Pogląd ten potwierdzają widma termogawimetryczne pokazujące spadek masy próbek w przedziale temperatur, w których dochodzi do anomalnych zmian czasów relaksacji. Wspomnianych zmian czasu relaksacji nie zaobserwowano dla interkalatów haloizytu z akryloamidem, etylenodiaminą i *N*-metyloformamidem. Przypuszcza się jednak, że są one obecne w wyższych temperaturach niż stosowane w eksperymencie. Dla wyjaśnienia anomalnych zmian czasu relaksacji zaproponowano model, w którym energia aktywacji jest funkcją temperatury. Jeśli wraz ze wzrostem temperatury przebiega proces starzenia próbki

lub zmiany jej składu i związane z tym utrudnienie ruchów cząsteczek odpowiedzialnych za relaksację, wówczas energia aktywacji rośnie, a to powoduje obserwowany wzrost czasu relaksacji ze wzrostem temperatury. Podsumowując badania dielektryczne należy podkreślić, że niezwykle właściwości dielektryczne posiada już sam halozyt – naturalny minerał. Chemiczne próby modyfikacji minerału nie prowadzą do jakościowych zmian, okazuje się jednak, że ciekawe właściwości relaksacyjne są uwydatnione i mogą być obserwowane w większym przedziale temperatur. Celem modyfikacji było wprowadzenie do przestrzeni międzypakietowej halozytu cząsteczek zdolnych do polaryzacji dipolowej, a przez to zwiększających rzeczywistą i urojoną składową przenikalności. Czy się to udało? W kilku przypadkach tak. Znacząco wyższe wartości przenikalności otrzymano dla interkalatu z formamidem i imidazolem, zaś wyraźna relaksacja dielektryczna była obserwowana w proszkowej próbce formamidu. Interesujący i ważny z punktu widzenia zastosowań był interkalat z octanem potasu. Dla niego otrzymane wartości były szczególnie duże. Nie wiąże się tego w sposób jednoznaczny z polaryzacją elektryczną, choć i ten mechanizm jest możliwy do rozważenia. Przypuszcza się jednak, że zasadniczą rolę odgrywa higroskopijność octanu potasu, co powoduje znaczny wzrost przewodnictwa powierzchniowego ziaren, przewodnictwa stałoprądowego oraz duże efekty polaryzacyjne. Obok celów poznawczych, prezentowana praca miała również cel praktyczny, zmierzający do wskazania efektywnych i tanich absorberów promieniowania.



Rysunek 11. Współczynnik tłumienia (neper/m) w funkcji częstotliwości: 1 – halozyt, 2 – HA-NMFA, 3 – HA-ACOK, 4 – suchy halozyt, 5 – HA-FA-IMI, 6- HA-FA, 7- HA-UREA, 8 – HA-AA, 9 – HA-NMFA-AKA, 10 – HA-NMFA-EDTA. Oznaczenia takie jak na Rysunku 3

Figure 11. Attenuation coefficient (neper/m) in function of frequency: 1 – halloisite, 2 – HA-NMFA, 3 – HA-ACOK, 4 – dry halloisite, 5 – HA-FA-IMI, 6- HA-FA, 7- HA-UREA, 8 – HA-AA, 9 – HA-NMFA-AKA, 10 – HA-NMFA-EDTA. Captions the same as in Figure 3

Tłumienie elektrycznej składowej promieniowania zależy zarówno od rzeczywistej, jak i urojonej składowej przenikalności. Korzystając z rezultatów przeprowadzonych badań obliczono współczynnik tłumienia dla haloizytu i wszystkich badanych interkalatów, biorąc pod uwagę doświadczalne wartości przenikalności dla temperatury ok. 25°C. Rysunek 11 przedstawia rezultaty obliczeń.

UWAGI KOŃCOWE

Otrzymane rezultaty uczą nas pokory wobec Natury. Największy współczynnik tłumienia posiada naturalny haloizyt zawierający słabo związaną wodę wewnątrz przestrzeni międzywarstwowych. Spośród przebadanych modyfikacji haloizytu najlepsze pod względem tłumienności są interkalaty zawierające *N*-metyloformamid. Porównanie przedstawione na Rysunku 11 dotyczy haloizytu przemywanego wodą i stosunkowo krótko suszonego na powietrzu. Dłuższe suszenie, w bardziej agresywnych warunkach, drastycznie zmniejsza tłumienność minerału. W odróżnieniu od haloizytu, właściwości tłumienne interkalatów są bardziej stabilne. Ogrzewane nawet do umiarkowanie wysokich temperatur (40–50°C) nie zmniejszają swojej tłumienności w tak dużym stopniu jak minerał naturalny. Biorąc to pod uwagę, otrzymane interkalaty wydają się być obiecującymi materiałami do konstrukcji tanich absorberów promieniowania elektromagnetycznego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. Stoch, *Minerały ilaste*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
- [2] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, *Clay Miner.*, 2005, **40**(4), 383.
- [3] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, *Angew. Chem.*, 1934, **47**, 0539.
- [4] A. Golchin, P. Clarke, J.A. Baldock, T. Higashi, J.O. Skjemstad, J.M. Oades, *Geoderma*, 1997, **76**(3-4), 155.
- [5] K.P. Nicolini, C.R.B. Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **338**(2), 474.
- [6] R.L. Frost, J. Kristof, E. Mako, J.T. Klopogge, *Am. Mineral.*, 2000, **85**(11-12), 1735.
- [7] D.L. Bish, *Clays Clay Miner.*, 1993, **41**(6), 738.
- [8] R.L. Frost, J.T. Klopogge, *J. Raman Spectrosc.*, 2000, 6.
- [9] N. Kohyama, *Clays Clay Miner.*, 1978, **26**(1), 25.
- [10] K. Wada, *Am. Mineral.*, 1961, **46**(1-2), 78.
- [11] S. B. Hendricks, M.E. Jefferson, *Am. Mineral.*, 1938, **23**(12), 863.
- [12] P. Costanzo, R. Giese, M. Lipsicas, C. Straley, *Nature*, 1982, **296**, 549.
- [13] P.M. Costanzo, *Clays Clay Miner.*, 1984, **32**(1), 29.
- [14] P.M. Costanzo, *Clays Clay Miner.*, 1984, **32**(5), 419.
- [15] M. Soma, G. Churchman, B. Theng, *Clay Miner.*, 1992, **27**(4), 413.
- [16] G. Churchman, B. Theng, *Clay Miner.*, 1984, **19**(2), 161.
- [17] I. Legocka, E. Wierzbicka, T.M.J. AL-Zahari, O. Osawaru, *Polimery*, 2013, **58**, 24.
- [18] J.B. Dixon, *Clays Clay Miner.*, 1974, **22**(1), 127.

- [19] G. Churchman, T. Davy, L. Aylmore, R. Gilkes, P. Self, *Clay Miner.*, 1995, **30**, 89.
- [20] K. Birrell, M. Fieldes, K. Williamson, *Am. Mineral.*, 1955, **40**, 1.
- [21] C. Ma, R.A. Eggleton, *Clays Clay Miner.*, 1999, **47(2)**, 174.
- [22] B. Delvaux, *Clays Clay Miner.*, 1992, **40(4)**, 446.
- [23] R.D. Hart, R.J. Gilkes, S. Siradz, B. Singh, *Clays Clay Miner.*, 2002, **50(2)**, 198.
- [24] R. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J. Klopogge, *Thermochim. Acta*, 1999, **327(1–2)**, 155.
- [25] R.L. Frost, *Clays Clay Miner.*, 1997, **45(4)**, 551.
- [26] F. Franco, M.D.R. Cruz, *Clay Miner.*, 2004, **39(2)**, 193.
- [27] F. Qin, C. Brosseau, *J. Appl. Phys.*, 2012, **111(6)**, 061301.
- [28] K. Pitman, M. Lindley, D. Simkin, J. Cooper, *Iee Proc.-F Radar Signal Process.*, 1991, **138(3)**, 223.
- [29] X.F. Zhang, X.L. Dong, H. Huang, B. Lv, J.P. Lei, C.J. Choi, *J. Phys. Appl. Phys.*, 2007, **40(17)**, 5383.
- [30] X. Yuan, H. Wang, B. Zha, G. Hou, P. Hou, *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201(16–17)**, 7130.
- [31] F.B. Meng, H.G. Wang, F. Huang, Y.F. Guo, Z.Y. Wang, D. Hui, Z.W. Zhou, *Compos. Part B Eng.*, 2018, **137**, 260.
- [32] J. Kang, D. Kim, Y. Kim, J.-B. Choi, B.H. Hong, S.W. Kim, *2D Mater.*, 2017, **4(2)**, 025003.
- [33] S. Vinayasree, M.A. Soloman, V. Sunny, P. Mohanan, P. Kurian, M.R. Anantharaman, *Compos. Sci. Technol.*, 2013, **82**, 69.
- [34] V. Sunny, D.S. Kumar, P. Mohanan, M.R. Anantharaman, *Mater. Lett.*, 2010, **64(10)**, 1130.
- [35] X. Sun, J.P. He, G.X. Li, J. Tang, T. Wang, Y.X. Guo, H.R. Xue, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1(4)**, 765.
- [36] M. Adamczyk, *Dielektryczne właściwości haloizytu i jego interkalowanych pochodnych*, rozprawa doktorska, Wrocław 2014.
- [37] M. Adamczyk, M. Rok, A. Wolny, K. Orzechowski, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 024101.
- [38] K. Leluk, K. Orzechowski, K. Jerie, A. Baranowski, T. Slonka, J. Glowinski, *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, **71(5)**, 827.

Praca wpłynęła 25 lutego 2019 roku.