

На правах рукописи

СОЛОБОЕВА
Татьяна Петровна

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ
КЛИНОПТИЛОЛИТОВ С ГИДРОФОСФАТАМИ КАЛИЯ,
НАТРИЯ, АММОНИЯ И ГИДРОСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ**

Специальность 2.6.14 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Гатчина
2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Забайкальский государственный университет» и в федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель	Дабижа Ольга Николаевна , кандидат химических наук, доцент
Официальные оппоненты	Калинкин Александр Михайлович , доктор химических наук, доцент, обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, руководитель отдела технологии силикатных материалов Беляков Антон Николаевич , кандидат технических наук, Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»), старший научный сотрудник лаборатории «Техническая керамика»
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования « Ивановский государственный химико-технологический университет »

Защита состоится «21» декабря 2026 г. в 15 часов 00 мин на заседании диссертационного совета 75.1.082.02 на базе федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ (Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, тел.: +7 (84371) 460-44) и на сайте по адресу: <https://www.pnpi.nrcki.ru/images/nauka/dissovet/75108202/SoloboevaTP/DISSERTACIA%20SOLOBOEVA%20T.P.pdf>

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим отправлять по адресу:

188300, Россия, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, Диссертационный совет 75.1.082.02, e-mail: dissovet_isc@mail.ru

Автореферат разослан «__»_____ 2026 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
канд. г-м. наук

Шорец Ольга Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка силикатных материалов для альтернативной энергетики и сенсорики является актуальной задачей. Современные электрохимические устройства требуют использования дорогих материалов, поэтому поиск доступных и недорогих аналогов привлекает пристальное внимание. Минерально-сырьевая база России содержит значительные запасы, в том числе природных алюмосиликатов – клиноптилолитов, обладающих уникальной пористой структурой цеолитов и сорбционными, ионообменными, каталитическими свойствами. Однако природные цеолиты являются диэлектриками, а низкая электропроводность 10^{-11} – 10^{-10} См/м делает их непригодными для использования в электронике и сенсорах. Применяемая в настоящее время модификация цеолитов пропиткой солями повышает проводимость до 10^{-6} – 10^{-5} См/м при 25–100 °С, что открывает путь к доступным твёрдым электролитам для влагомеров, гигрометров и сенсоров. Научная проблема исследования заключается в отсутствии энергоэффективной ресурсосберегающей технологии получения электропроводящих композитов на основе природных цеолитов с регулируемой достаточно высокой проводимостью 10^{-6} – 10^{-5} См/м. Решить проблему можно посредством применения технологии ударно-сдвиговой механической активации, обеспечивающей направленное накопление энергии в кристаллах через структурные дефекты под действием давления и сдвига, и, в присутствии модифицирующих добавок, существенное повышение электропроводимости получаемых композитных материалов.

Кислые соли $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$, а также $KHSO_4$ представляют собой перспективные модификаторы – твёрдые кислоты с протонной проводимостью. Они содержат легкие катионы щёлочных металлов, обладающие высокой подвижностью. Выбор гидрофосфатов и гидросульфата обусловлен наличием в их структуре протонных групп, способных к диссоциации с образованием высокой концентрации носителей заряда в среднетемпературной области (от 100 до 400 °С), а также их относительной термической стабильностью до температур разложения, что критично при механообработке. Использование ударно-сдвиговой механоактивации позволяет без применения высоких температур и токсичных растворителей за короткое время на основе дешёвых и доступных природных клиноптилолитов создавать электропроводящие композиты, перспективные для применения в альтернативной энергетике и сенсорики.

Степень разработанности темы исследования. Механическая активация цеолитов приводит к диспергированию, аморфизации структуры, увеличению удельной поверхности и химической активности (В.В. Болдырев, И.В. Колбанев, В.А. Никашина, А.Н. Стрелецкий, А.Н. Хатькова, Л.Г. Шумская, Т.С. Юсупов и др.; K. Bohács, B. Davaabal, D.N. Rainer, Ts. Zolzaya, V. Petkova, N. Petrova et al.), что применяется для получения сорбентов и катализаторов. Материалы «соль в пористой матрице» изучены как сорбенты, а соли щёлочных металлов в оксидных матрицах (Al_2O_3 , SiO_2) могут обладать ионной проводимостью. Проводящие свойства цеолитов, насыщенных электролитами, также исследованы. Однако цеолитно-солевые композиты на основе кислых солей однозарядных катионов для твёрдотельных электропроводящих материалов изучены недостаточно, а влияние контролируемой механической активации природного клиноптилолита на формирование проводящих фаз при взаимодействии с кислыми солями –

фрагментарно. Гидросульфаты и гидрофосфаты щёлочных металлов являются твёрдыми протонпроводящими электролитами, демонстрирующими высокую проводимость в суперионных фазах при средних температурах (130–250 °C), на основе чего разрабатываются протонные мембраны для топливных элементов, электролизёров и электрохимических сенсоров. Не изучены влияние типа аниона и катиона на механизм ионного переноса, ресурсосберегающая механохимическая технология, оптимизация параметров механической активации, корреляция между параметрами активации, аморфизацией и фазообразованием.

Цель работы: разработка физико-химических основ механохимической технологии получения ионно-проводящих цеолитно-солевых композитов на основе клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород с гидрофосфатами калия, натрия, аммония и гидросульфатом калия для применения в электрохимических устройствах альтернативной энергетики.

Для достижения поставленной цели выполняли следующие **задачи исследования:**

- установить закономерности влияния типа породы, природы и содержания соли, удельной дозы механической энергии на фазовый состав, структуру и ионную проводимость композитов; определить оптимальные условия синтеза по критерию максимальной ионной проводимости и стабильности;
- изучить влияние времени и удельной энергии механоактивации на фазовые превращения, степень кристалличности цеолитовых фаз, морфологию частиц и термическую устойчивость механокомпозитов;
- исследовать связь между дисперсностью, химико-минералогическим составом, структурой композитов и их физическими свойствами (плотность, гигроскопичность, пористость, удельная поверхность) и ионной проводимостью;
- выявить роль типа породы, природы катиона (K^+ , Na^+ , NH_4^+) и аниона (HPO_4^{2-} , HSO_4^-) в формировании структуры и ионной проводимости цеолитно-солевых композитов;
- установить механизм формирования ионной проводимости, включая дегидратацию, поликонденсацию соли-модификатора, аморфизацию и полиморфные превращения минералов;
- оценить связь проводимости водных суспензий с удельной поверхностью твёрдофазных цеолитно-солевых композитов; предложить физико-химическую модель прогнозирования ионной проводимости и лабораторную технологическую схему получения композитов.

Научная новизна работы. Впервые установлены закономерности совместного влияния минерального состава природного клиноптилолитового сырья, в том числе содержащего стильбит, природы и содержания кислой соли-модификатора (M_2HPO_4 , где $M = Na^+$, K^+ , NH_4^+ и $KHSO_4$, 25–50 мас. %), удельной подведённой механической энергии (1.20–5.04 кДж/г) и энергонапряжённости вибрационного истирателя (4 и 12 Вт/г) на формирование межфазной границы «соль/цеолит», что обеспечивает направленное регулирование ионной электропроводности твёрдофазных композитов в диапазоне 10^{-8} – 10^{-5} См/м при 25 °C.

Впервые установлена связь между структурно-фазовыми превращениями, протекающими при механоактивации клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ при удельной энергии 2.16–5.04 кДж/г, и ионной проводимостью формирующихся композитов. Показано, что повышение

проводимости (до $7 \cdot 10^{-4}$ См/м при 100 °С) обусловлено дегидратацией и конденсацией соли с образованием гидратированных полифосфатов ($K_{10}P_6O_{20} \cdot H_2O$, $K_2H_3P_3O_{10} \cdot 2H_2O$), что предложено использовать как критерий для прогнозирования повышенной ионной проводимости. Для клиноптилолит-стильбитовой породы подтверждены полная аморфизация стильбита, частичная аморфизация клиноптилолита и сопутствующее полиморфное превращение примесного кварца в низкотемпературный кристобалит.

Впервые установлены закономерности структурно-фазовых превращений и ионной проводимости композитов на основе клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород при механоактивации с $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$. При высокоэнергетической механоактивации (2.16–5.04 кДж/г) с $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ происходит катион-замещённый переход клиноптилолита в гейландит, аморфизация стильбита и микроклина, дегидратация соли-модификатора и полиморфный переход примесного кварца в низкотемпературный кристобалит; ионная проводимость достигает до $7 \cdot 10^{-4}$ См/м при 100 °С. При мягкой механоактивации (1.2–2.4 кДж/г) с $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$ протекают дегидратация соли, частичная аморфизация клиноптилолита и взаимодействие соли с силанольными группами – электростатическое и через водородные связи – без образования новых кристаллических фаз и полиморфных переходов примесных минералов; ионная проводимость достигает $2 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ См/м соответственно при 100 °С.

Установлено, что для композитов, полученных механоактивацией природных цеолитовых пород с солями-модификаторами ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$, $KHSO_4$) при удельной энергии 2.16–5.04 кДж/г тип цеолитового сырья определяет направление изменения ионной проводимости в температурном диапазоне от 25 до 100 °С. Показано, что для высококремнезёмистой клиноптилолитовой породы повышение удельной энергии с 2.16 до 3.60–5.04 кДж/г при механоактивации способствует образованию изолированных Si–ОН групп и преимущественно снижает проводимость в 1.1–2.1 раза при 100 °С. Для клиноптилолит-стильбитовой породы механоактивация, напротив, приводит к формированию развитой системы водородных связей и водных кластеров; стильбит выступает структурным промотором, обеспечивающим эстафетный перенос протонов, что повышает ионную проводимость в 1.2–7.1 раза.

Выявлены корреляционные связи между ионной проводимостью композитов и относительной интенсивностью полос поглощения (п. п.) ИК-спектров (Si–ОН, N–H, P–O–P, S–O), которые предложено использовать в качестве критериев эффективности механохимического синтеза. Показано, что увеличение относительной интенсивности п. п. Si–ОН указывает на дефектообразование, рост содержания адсорбированной воды и протонной подвижности, что способствует повышению ионной проводимости. Для аммонийсодержащих композитов уменьшение относительной интенсивности п. п. N–H свидетельствует о снижении концентрации протонсодержащих групп и проводимости. Расщепление и/или сдвиг п. п., обусловленных растяжением связей P–O–P и S–O, отражает образование новых связей и изменение координации фосфатных и сульфатных групп, влияющие на перенос заряда.

Установлено, что электропроводность 0.2, 0.4 мас. % водных суспензий цеолитно-солевых композитов определяется преимущественно не степенью дисперсности, а соотношением поверхностно-связанных и объёмно-подвижных

ионов, которое регулируется конкуренцией диспергирования и вторичной агрегации частиц при механической активации (1.2–5.04 кДж/г). Показано, что минимум удельной поверхности по методу Товарова (0.263–0.541 м²/г) отвечает максимуму проводимости (1.14–4.08 мСм/см).

Теоретическая и практическая значимость работы. Впервые для механокомпози́тов на основе природного клиноптилолита и кислых солей (M₂HPO₄, где M = Na⁺, K⁺, NH₄⁺ и KHSO₄) установлены закономерности связи «состав – доза подведённой механической энергии – ионная проводимость». Показано, что максимальная ионная проводимость (5.4·10⁻⁵ См/м при 25 °С) достигается для эквивалентной системы клиноптилолит-стильбитовая порода – K₂HPO₄·3H₂O после подвода удельной механической энергии 5.04 кДж/г. Найдено, что повышению проводимости способствует образование гидратированных полифосфатов K₁₀P₆O₂₀·H₂O, K₂H₃P₃O₁₀·2H₂O. Выявлено индуцированное механоактивацией полиморфное превращение примесного кварца в низкотемпературный кристобалит в присутствии стильбита и микроклина. Полученные данные развивают научные основы направленного механохимического модифицирования силикатных материалов и создают предпосылки для прогнозирования их ионопроводящих свойств.

На основе установленных закономерностей и с учетом минерального состава сырья разработана механохимическая технология и режимы механической активации для получения ионопроводящих компози́тов на основе природного клиноптилолита и солей – гидрофосфатов натрия и аммония, защищенные патентом РФ № 2731364 от 02.09.2020. Материалы перспективны для применения в технологиях создания функциональных покрытий, антистатических слоев и элементов электрохимических систем, где требуется умеренная ионная проводимость в диапазоне 10⁻⁵–10⁻⁴ См/м при 25–100 °С.

Методология и методы исследования. Методологическую основу исследования составили фундаментальные работы по механоактивации (Е.Г. Аввакумов, В.В. Болдырев, П.Ю. Бутягин, Г.С. Ходаков), твёрдым электролитам (Н.Ф. Уваров, Т.Ф. Григорьева) и физике проводимости (А.К. Иванов-Шиц). Применяли комплекс современных методов исследований: атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой, гравиметрия, определение удельной поверхности (воздухопроницаемость по Товарову, БЭТ), дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия, ИК-спектроскопия, кондуктометрия (таблеток и водных суспензий), линейное программирование (расчёт энергии активации), пикнометрия, ситовый анализ, рентгенофазовый анализ (степень кристалличности клиноптилолита), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), измерение сопротивления тераомметром Е6-13А.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механоактивация природных клиноптилолитовых пород с кислой солью (M₂HPO₄, где M = Na⁺, K⁺, NH₄⁺ и KHSO₄) вызывает синергизм дегидратации и поликонденсации гидрофосфатов на межфазной границе, а также сопутствующий полиморфный переход примесного кварца, если в исходной породе присутствует стильбит и полевошпат. Конденсированные фосфатные цепи обеспечивают ионный транспорт, достигающий ионной проводимости 7.06·10⁻² См/м при 560 °С.
2. Регулирование морфологии, физических, термических свойств и ионной проводимости цеолитно-солевых компози́тов обуславливается типом

цеолитового сырья (клиноптилолит-стильбит, клиноптилолит), а также варьированием удельной энергии (1.2–5.04 кДж/г), катиона (Na^+ , K^+ , NH_4^+) и концентрации соли (25–50 мас. %).

3. Протонный механизм переноса подтверждает положительная корреляция проводимости с относительными интенсивностями полос поглощения валентных колебаний Si–OH групп и деформационных колебаний O–P–O в отмытых водой системах клиноптилолит / M_2HPO_4 ($\text{M} = \text{Na}^+$, NH_4^+). Ионный механизм проявляется в отрицательной корреляции с теми же спектральными признаками для неотмытых водой образцов.
4. С ростом удельной поверхности твёрдофазных продуктов механохимического синтеза в системах «природный клиноптилолит / M_2HPO_4 ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ ; KHSO_4)» снижается ионная проводимость их водных суспензий, что свидетельствует об агрегации дисперсной фазы и связывании ионов в приповерхностном слое.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность и обоснованность результатов диссертации обеспечиваются объёмом экспериментов, комплексным использованием известных теоретических и эмпирических методов, получением результатов, согласующихся с данными других исследователей.

Основные положения диссертации представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: Международная научная конференция «Технические и естественные науки» (*Санкт-Петербург*, 2016); Международные научно-практические конференции «Транспортная инфраструктура Сибирского региона» (*Иркутск*, 2017–2019); Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов) (*Екатеринбург*, 2017); Всероссийские научно-практические конференции «Образование – Наука – Производство» (*Чита*, 2017–2019); III Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (*Апатиты*, 2018); Восьмая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (*Уфа*, 2018); V и VI Международные конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» (*Новосибирск*, 2018, 2022); IV Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (*Кемерово*, 2018); III и IV Всероссийские конференции с международным участием «Горячие точки химии твёрдого тела: от новых идей к новым материалам» (*Новосибирск*, 2019, 2024); Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (*Москва*, 2020); XIX и XXI Всероссийские молодёжные научные конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (*Санкт-Петербург*, 2020, 2023); IX Всероссийская молодёжная конференция «Химия и химическое образование в XXI веке» (*Санкт-Петербург*, 2026).

Личный вклад автора. Результаты диссертационного исследования получены автором лично или при его непосредственном участии. Автором получены образцы, исследованы их физические и электрофизические свойства, принято активное участие в постановке задач и интерпретации полученных данных, подготовке статей к публикации, представлении стендовых и устных докладов на научных конференциях разного уровня.

Часть результатов исследования выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации ФГБОУ ВО «ЗабГУ» (№ 123102000012-2 и № 1025040700011-5-2.7.3), в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС (№ 0081-2022-0006, 1023033000122-7-1.4.3), а также программы «УМНИК-2016» (№ 12186ГУ/2017 (код 0032795) от 28.07.2017).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 22 публикациях, из них 5 статей в рекомендованных ВАК журналах и 1 патент РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 194 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка литературы, включающего 176 наименований, и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, обозначены цель и задачи диссертационного исследования, представлены защищаемые положения, методология, а также теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены механоиндуцированные структурные изменения природных цеолитов. Установлена связь их реакционной способности с параметрами механической активации (МА) и влияние дефектообразования на электропроводность. Обосновано применение механоактивированных цеолитов и композитов на их основе в качестве твёрдых электролитов и сенсоров.

Вторая глава посвящена описанию методик. Твёрдофазные материалы получали воздушно-сухим методом МА из клиноптилолит-стильбитовой (КП-СТ) и клиноптилолитовой (КП) пород Холинского и Шивыртуйского месторождений (Забайкальский край, Россия) с добавками 25, 33 и 50 мас. % солей квалификации «ч.д.а.»: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ГФН), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ГФА), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ГФК), KHSO_4 (ГСК). Образцы (КП-СТ/КП)-50(ГФН/ГФА)-И4_(5/10) получали путем смешивания равных массовых частей цеолитовой породы и кислой соли ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) и последующего механического истирания в виброистирателе ИВС-4 ($m = 50$ г, $\nu = 23.4$ Гц, $N = 0.6$ кВт; $J = 4$ Вт/г) в течение 5 и 10 минут ($D = 1.2$ и 2.4 кДж/г). Серию образцов (КП-СТ/КП)-(50/33/25)(ГФН/ГФА/ГФК/ГСК)-ИЗ_(3/5/7) получали смешиванием цеолитовой породы и соли ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KHSO_4) в соотношениях 1:1, 2:1 и 3:1 мас. ч. с обработкой в виброистирателе ИВЧ-3 ($m = 50$ г; $\nu = 23.4$ Гц; $N = 1.5$ кВт; $J = 12$ Вт/г) в течение 3–7 минут ($D = 2.16$ – 5.04 кДж/г). Дозу подведённой энергии (D) рассчитывали как $D = J \cdot t$, где J – напряжённость истирателя, Вт/г, t – время МА, с.

Относительную степень кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}}$) вычисляли по уравнению:

$$k_{\text{отн}} = \frac{\Sigma I/I_0}{\Sigma I_s/I_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\Sigma I/I_0$ и $\Sigma I_s/I_0$ – суммарные интенсивности рефлексов клиноптилолита в области $2\theta = 22$ – 26° для анализируемого и эталонного образца соответственно.

Кажущуюся энергию активации дегидратации (E_a) рассчитывали по формуле:

$$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

где $d\alpha/dT$ – скорость дегидратации; $f(\alpha)$ – формально-кинетическое уравнение; $\alpha = \Delta m_T / \Delta m_{850}$ – отношение потери массы при температуре T к таковой при 850°C .

Технологическая схема получения твёрдых электролитов (разработанная и запатентованная) приведена на рисунке 1.

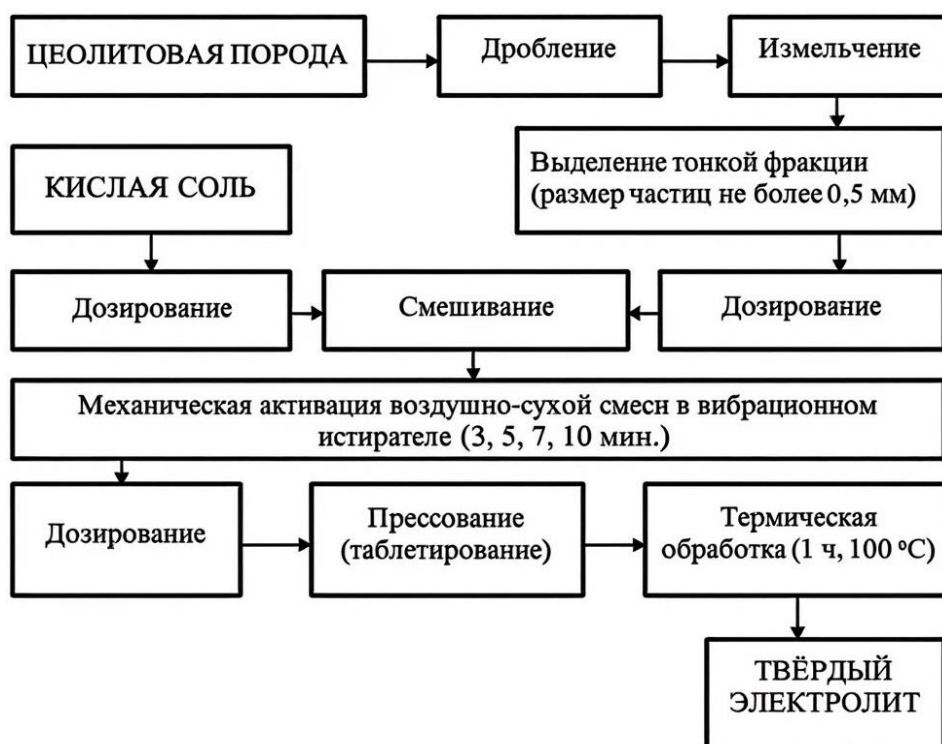


Рисунок 1 – Технологическая схема получения твёрдых электролитов

В **третьей главе** представлены результаты и их обсуждение.

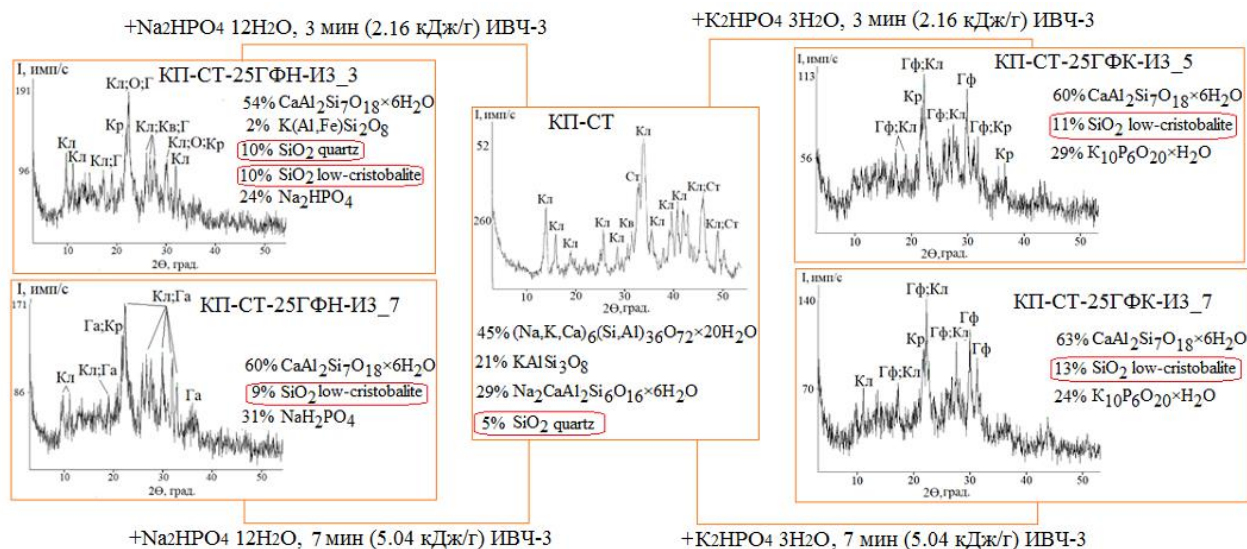
Рентгенофазовый анализ. Порода Шивыртуйского месторождения представлена клиноптилолитом, а порода Холинского месторождения – ассоциацией клиноптилолита со стильбитом. Сохранение положения основных дифракционных максимумов при снижении их интенсивности свидетельствует о сохранении дальнего порядка алюмосиликатного каркаса, несмотря на накопление структурных дефектов и частичную аморфизацию поверхностных слоев. После МА цеолитов с кислыми солями в виброистирателе ИВС-4 при $D = 1.2\text{--}2.4$ кДж/г регистрировались микролин, нахпойт или фосфаммит, кварц. При этом, в зависимости от подведённой удельной энергии, вследствие механоиндуцированной дегидратации формировались низкогидратные или безводные формы соли:



5-минутная МА ($D = 2.4$ кДж/г) привела к повышению относительной степени кристалличности ($k_{\text{отн}}$, эталон – механоактивированный без соли образец) клиноптилолита на 70–72 %, а 10-минутная – к снижению на 50–69 %. Последнее согласуется с наибольшим содержанием рентгеноаморфной фазы в образцах (КП-СТ/КП)-50ГФА-И4_10 и КП-50ГФН-И4_10. Увеличение времени МА в ИВЧ-3 снизило регистрируемую дефектность на 4 % из-за агрегации частиц, маскирующей поверхностные дефекты. Композиты на основе клиноптилолита с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ характеризовались низкими значениями $k_{\text{отн}}$. Для клиноптилолит-стильбитовой породы характерны высокие значения $k_{\text{отн}}$ (кроме КП-СТ-50ГФА-ИЗ_7); а МА с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в течение 5–7 мин увеличила $k_{\text{отн}}$ на 54 % без изменения параметров кристаллической решетки. В образце КП-25ГФН-ИЗ_3 обнаружены одновременно кварц и низкотемпературный кристобалит (β -кристобалит), что подтверждает механоиндуцированный полиморфный переход:



За счёт ионного обмена после МА клиноптилолит-стильбитовой породы с гидратами K/Na-гидрофосфатов вместо фазы стильбита идентифицировался гейландит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Наличие фазы $\text{K}_{10}\text{P}_6\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в составе КП-СТ-25ГФК-ИЗ_7 (рисунок 2) и $\text{K}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в составе КП-50ГФК-ИЗ_7 свидетельствует о твёрдофазной поликонденсации ионов HPO_4^{2-} :

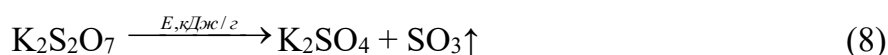
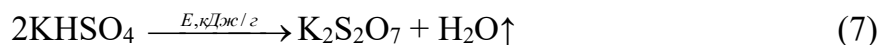


КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ГФК – $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 25 – содержание соли, мас. %; ИЗ – виброистиратель ИВЧ-3; 3, 5, 7 – время МА, мин ($D = 2.16, 3.60, 5.04$ кДж/г соответственно)
Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы и фазовый состав исходного и механоактивированных с K/Na-гидрофосфатами природных цеолитов

О сохранении дальнего порядка после МА свидетельствует коэффициент относительной степени кристалличности клиноптилолита $k_{\text{отн}} = 0.74$ для образца КП-СТ-25ГФК-ИЗ_5. На поверхности цеолитовых частиц, механоактивированных с гидрофосфатом калия, сформировались гидратированные конденсированные фосфатные фазы $\text{K}_{10}\text{P}_6\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые могут составлять эффективные дополнительные пути миграции катионов K^+ в твёрдых образцах и обеспечивать проводимость в высокотемпературной области (рисунок 3).

Нагрев таблетированного образца КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7 до 580°C привёл к снижению интенсивности дифракционных рефлексов клиноптилолита в 1.5 раза и появлению фаз ортоклаза, низкотемпературного β -кristобалита и $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$. Это указывает на термическую деструкцию матрицы и интенсивные твёрдофазные превращения с образованием аморфного гало в области $2\Theta = 10-35^\circ$.

В гидросульфатных системах после механоактивации соль присутствует в виде $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и KHSO_4 . Образование суперпротонной фазы $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (реакции 7–9) объясняет высокую ионную проводимость композитов.



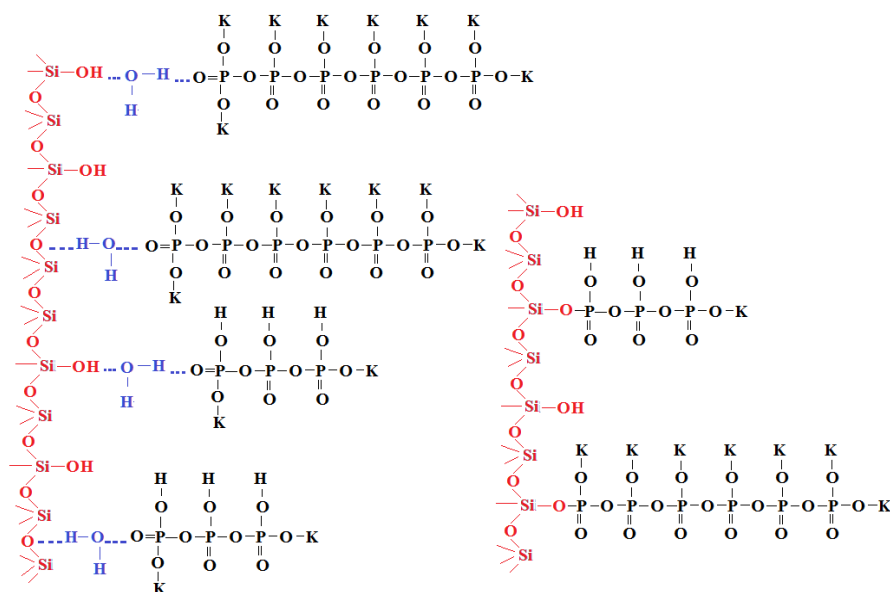
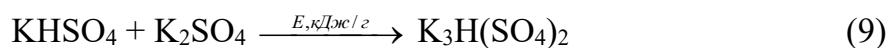
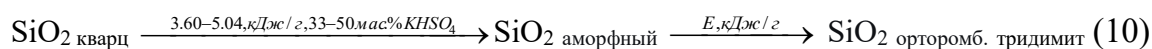


Рисунок 3 – Схема формирования водородных и ковалентных связей в цеолитно-фосфатных системах при механоактивации

Рефлексы низкотемпературных полиморфов кристобалита (КП-СТ-33ГСК-ИЗ_7) и тридимита (образцы КП-СТ-50ГСК-ИЗ_7, КП-50ГСК-ИЗ_5, КП-33ГСК-ИЗ_7) подтверждают механоиндуцированное превращение кварца в присутствии KHSO_4 :

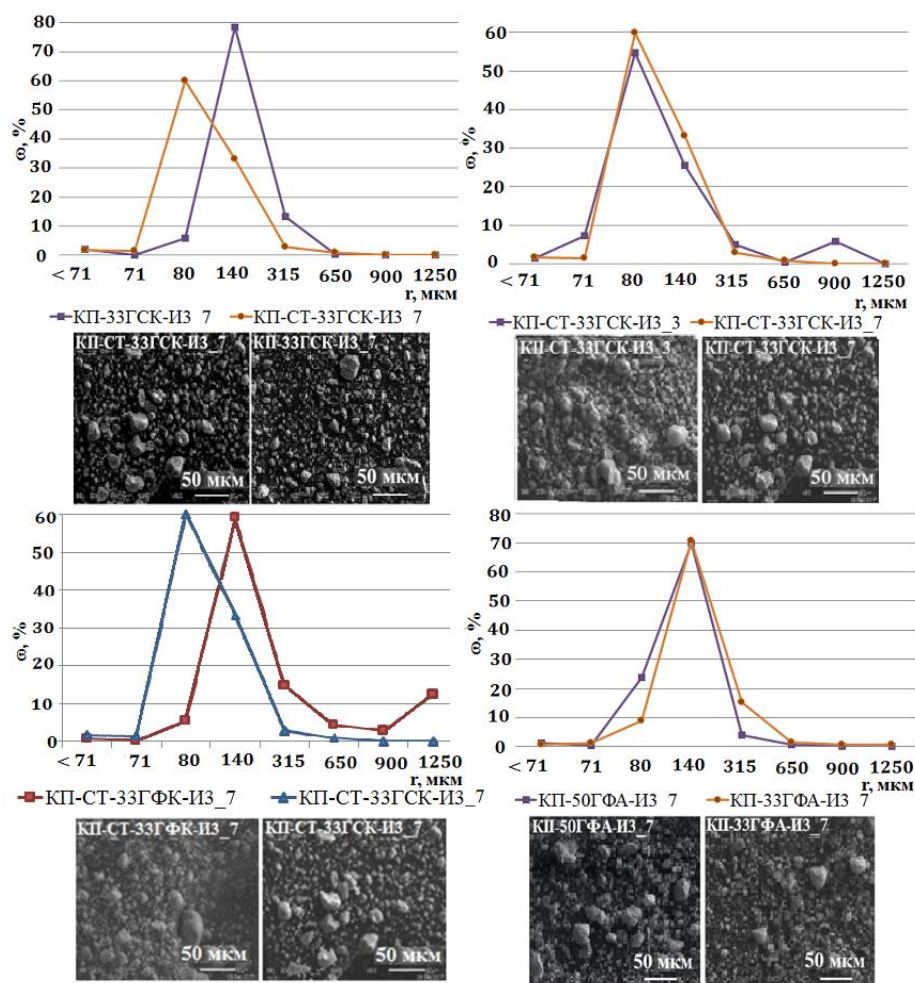


Исследование морфологии и гранулометрического состава. Композиты характеризуются сложным рельефом поверхности, наличием неизометрических кристаллов и агрегатов, а также полидисперсной микроструктурой (рисунок 4).

Агрегация частиц, подтверждаемая вычисленным ранее по данным РФА максимальным значением $k_{\text{отн}} = 1.13$ для образца КП-25ГСК-ИЗ_5, объясняется уменьшением поверхностной энергии и являлась следствием МА, а не истинным упорядочением решетки. Цеолитные образцы с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и KHSO_4 состоят преимущественно из фракций 140 и 80 мкм, а увеличение времени МА повысило долю высокодисперсных частиц. В составе цеолитов с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ преобладает фракция 140 мкм, причём МА в течение 7 минут привела к агрегации частиц. Дисперсность частиц клиноптилолитовой породы оказалась выше, чем у клиноптилолит-стильбитовой. Наибольшая площадь межфазного контакта ожидается у композитов КП-33ГФА-ИЗ_7 и (КП-СТ/КП)-33ГСК-ИЗ_7.

Анализ ИК-спектров. Оценку взаимодействия соли и цеолита проводили по относительным интенсивностям (I/I_0) п. п. функциональных групп (таблица 1).

Рост относительной интенсивности п. п. валентных колебаний ОН-групп в отмытых от соли образцах связан с усилением поляризации связи и, наряду с низкочастотным сдвигом п. п. валентных колебаний $[\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4]$, свидетельствует об образовании водородных связей. Соли $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с большей эффективностью адсорбировались на клиноптилолитовой породе, чем на клиноптилолит-стильбитовой. Отмывка дистиллированной водой привела к снижению интенсивности некоторых п. п. фосфат-ионов или к их исчезновению.



КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода;
 КП – клиноптилолитовая порода;
 ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
 ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
 ГФК – $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
 ГСК – KHSO_4 ;
 25, 33, 50 – содержание соли, мас. %;
 ИЗ – виброистиратель ИВЧ-3;
 3, 5, 7 – время МА, мин
 ($D = 2.16, 3.60, 5.04$ кДж/г)

Рисунок 4 – Распределение частиц по размерам и СЭМ-изображения поверхности порошков

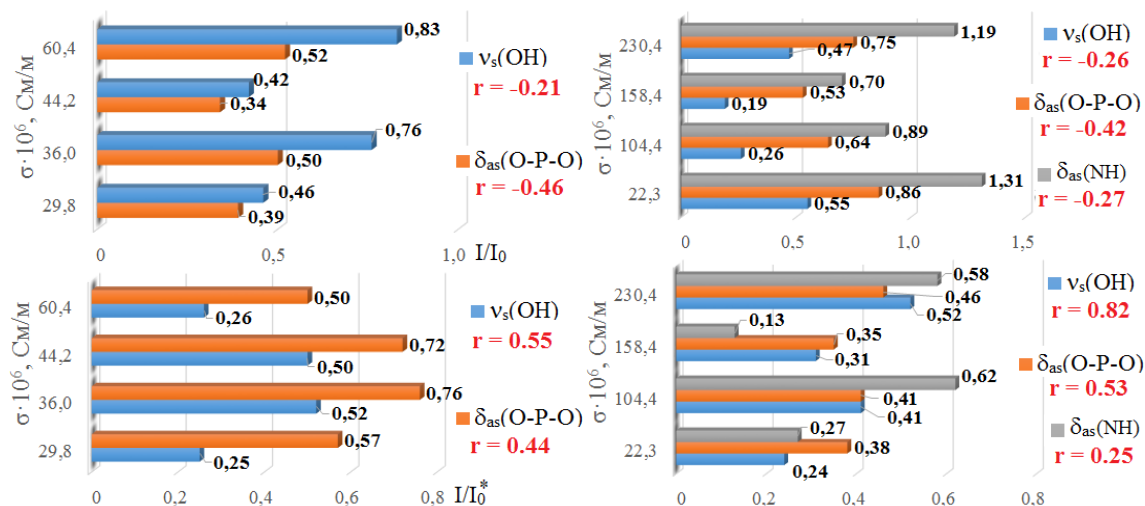
Таблица 1 – Волновые числа и относительные интенсивности полос поглощения образцов, полученных в виброистирателе ИВС-4, а также после отмытки дистиллированной водой*

Образцы	$\nu_s(\text{OH})$ 3620–3626 cm^{-1}				$\nu_s(\text{NH})$ ~3194 cm^{-1}		$\delta(\text{O-P-O})$ 520–550 cm^{-1}		$\nu_s(\text{Al}(\text{Si-O}_4), \text{cm}^{-1})$	
	ν	I/I_0	ν^*	I/I_0^*	I/I_0	I/I_0^*	I/I_0	I/I_0^*	ν	ν^*
КП-СТ-50ГФН-И4_5	3626	0.25	3619	0.46	-	-	0.57	0.39	795	793
КП-СТ-50ГФН-И4_10	3626	0.50	3630	0.42	-	-	0.72	0.34	795	793
КП-СТ-50ГФА-И4_5	3628	0.55	3617	0.24	1.31	0.27	0.86	0.38	795	792
КП-СТ-50ГФА-И4_10	3628	0.26	3615	0.41	0.89	0.62	0.64	0.41	792	793
КП-50ГФН-И4_5	3628	0.26	3607	0.83	—	—	0.50	0.52	797	792
КП-50ГФН-И4_10	3613	0.52	3615	0.76	—	—	0.76	0.50	797	793
КП-50ГФА-И4_5	3619	0.19	3628	0.31	0.70	0.13	0.53	0.35	795	787
КП-50ГФА-И4_10	3628	0.47	3619	0.52	1.19	0.58	0.75	0.46	795	789

Примечания: КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП – клиноптилолитовая порода; ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 50 – содержание соли, мас. %;
 И4 - виброистиратель ИВС-4; 5, 10 – время механоактивации, мин ($D = 1.2, 2.4$ кДж/г)

Например, исчезла п. п. при 1144 cm^{-1} в ИК-спектрах образцов (КП-СТ/КП)-50ГФН-И4_10, что согласуется с удалением физически адсорбированной соли при сохранении хемосорбированной формы. Для образцов,

полученных в ИВС-4 ($D = 1.2\text{--}2.4$ кДж/г), наблюдается корреляция между ростом проводимости и повышением относительной интенсивности п. п. Si–OH и O–P–O групп после отмывки. Смена знака коэффициента корреляции с отрицательного в неотмытых образцах ($r = -0.21$) на положительный в отмытых ($r = 0.55$) согласуется с хемосорбционным механизмом (рисунок 5).



Состав эквивалентных образцов цеолитов с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, условия получения				Состав эквивалентных образцов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и условия получения			
Цеолиты	$t_{\text{МА}}$, мин	D , кДж/г	$\sigma_{100^\circ\text{C}}$, мкСм/м	Цеолиты	$t_{\text{МА}}$, мин	D , кДж/г	$\sigma_{100^\circ\text{C}}$, мкСм/м
КП-СТ	5	1.2	29.8	КП-СТ	5	1.2	22.3
КП-СТ	10	2.4	44.2	КП-СТ	10	2.4	104.4
КП	5	1.2	60.4	КП	5	1.2	158.4
КП	10	2.4	36.0	КП	10	2.4	230.4

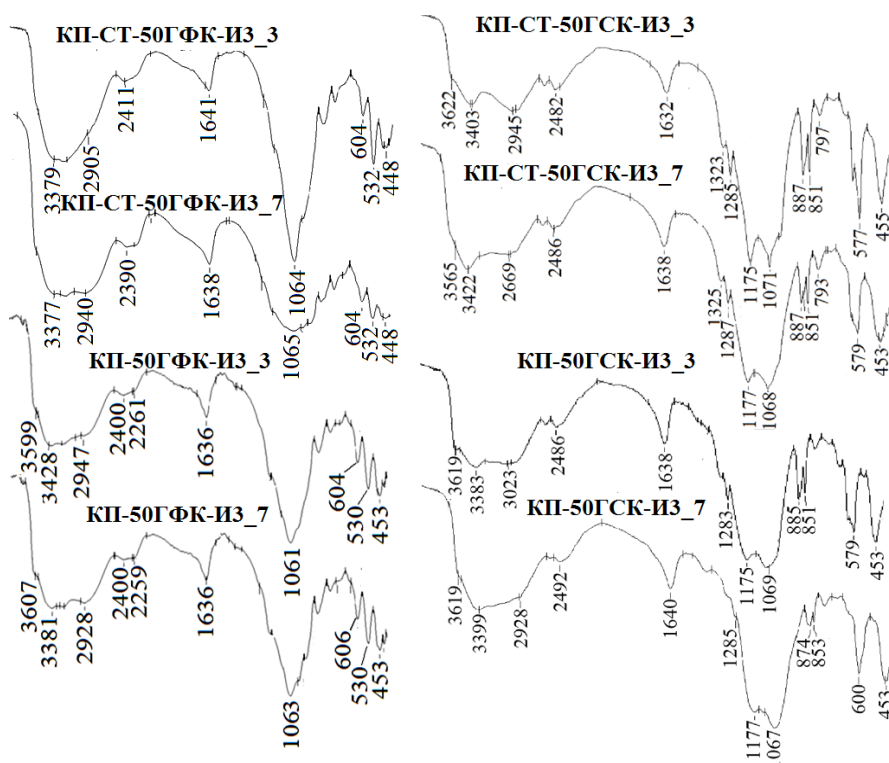
КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП – клиноптилолитовая порода

Рисунок 5 – Отношение интенсивностей полос поглощения I_{3600}/I_{1060} (синие столбцы), I_{530}/I_{1060} (оранжевые столбцы) и I_{1400}/I_{1060} (серые столбцы) в ИК-спектрах модифицированных кислыми солями природных клиноптилолитов и значения их проводимости при 100°C

Для аммонийных форм корреляция ионной проводимости и относительной интенсивности п. п. после отмывки достигла значения $r = 0.82$ для п. п. $\nu(\text{OH})$. Это указывает на участие катиона NH_4^+ в ионообменных процессах с участием протонов. Сформировалась система водородных связей « $\text{NH}_4^+ \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{HO-Si}$ », от плотности которой зависит концентрация и подвижность H^+ , что определяет проводимость в аммонийных композитах. Увеличение времени МА до 5 мин (дозы подводимой механической энергии D до 3.60 кДж/г) привело к росту интенсивности п. п. и формированию устойчивых цеолитно-фосфатных форм.

Клиноптилолит-стильбитовая порода эффективнее всего взаимодействовала с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 6).

Рост содержания KHSO_4 способствует увеличению интенсивности п. п. в области $3050\text{--}2450$ cm^{-1} (сульфатные группы) и OH-групп. При содержании в композите 25 мас. % KHSO_4 рост времени МА вызвал сдвиг п. п. колебаний OH-групп, сульфат-ионов и каркасных связей Si–O–Si. П. п. гидросульфат-ионов регистрировались при $885\text{--}887$ cm^{-1} .



КП-СТ – клиноптилолит-
 стильбитовая порода;
 КП – клиноптилолитовая
 порода;
 ГФК – $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$;
 ГСК – $KHSO_4$;
 50 – содержание соли,
 мас. %;
 ИЗ – виброистиратель
 ИВЧ-3;
 3, 7 – время МА, мин
 (2.16, 5.04 кДж/г
 соответственно)

Рисунок 6 – ИК-спектры некоторых цеолитно-солевых образцов

Высокая концентрация $KHSO_4$ изменила форму п. п. ОН-групп, поскольку именно водородные связи играют ключевую роль в формировании путей ионного транспорта. Максимальные структурные изменения вызвала доза подводимой механической энергии $D = 5.04$ кДж/г.

Исследование физических свойств. Вследствие агрегации частиц и уплотнения их упаковки при МА насыпная плотность композитов варьируется в интервале $0.55\text{--}1.33$ г/см³ (таблица 2).

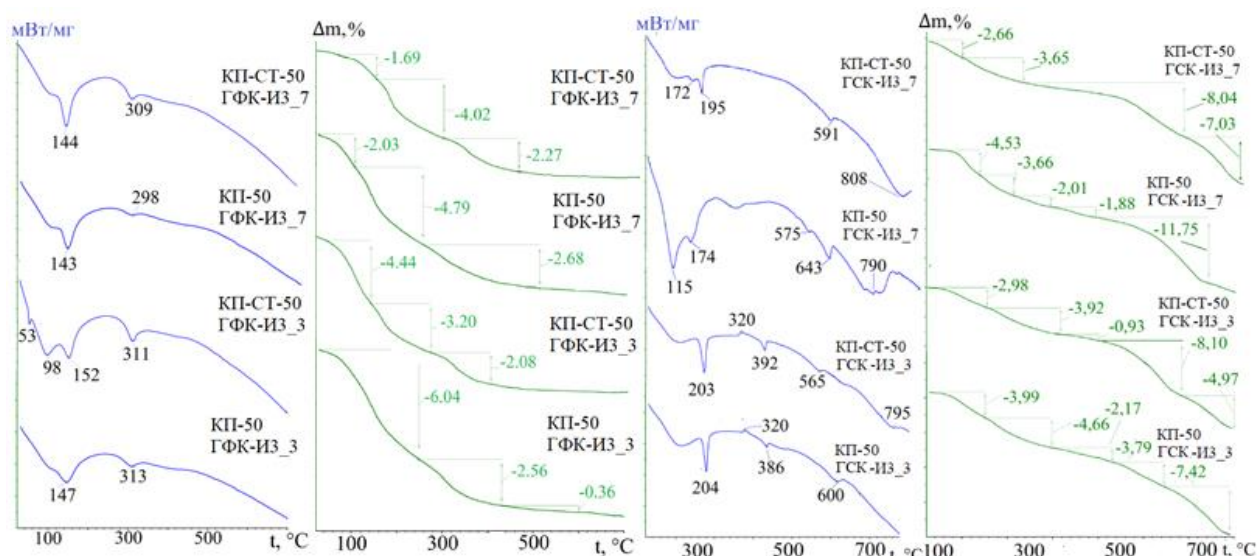
МА цеолитов с кислыми солями привела к развитию межфазных границ соль / клиноптилолит и снижению коэффициента пористости слоя композитов на 3–55 %, что сопровождается увеличением насыпной плотности. Исходная удельная поверхность цеолитовых пород составила $0.38\text{--}2.23$ м²/г и слабо зависит от их типа. МА в течение 3–7 минут обеспечила ее кратный рост в 14–16 раз за счет диспергирования. Однако при дальнейшем увеличении времени обработки процессы измельчения начали конкурировать с агрегацией, что привело к разнонаправленным изменениям. В образцах, обработанных в виброистирателе ИВЧ-3, рост времени МА с 3 до 7 минут увеличил удельную поверхность в 2–8 раз. После МА порошков в ИВЧ-4 проявились признаки переактивации, так как при 5 мин ($D = 1.2$ кДж/г) рост $S_{уд}$ составил 12–14 раз, а к 10 мин прирост снизился до 9–10 раз. Эта закономерность наиболее выражена при переходе от 5 к 7 минутам. Для композитов с $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ поверхность продолжала увеличиваться на 6–9 %. В то же время для систем с $(NH_4)_2HPO_4$ и $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ $S_{уд}$ резко снизилась на 39–55 % вследствие интенсивной агрегации частиц. Согласно данным СЭМ, это согласуется с формированием окатанных агрегатов на поздних стадиях МА, что отразило переход от диспергирования к агрегации – второй стадии кинетики измельчения. Композиты с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$ характеризуются полифракционным составом и высокой дисперсностью (7142 и 12500 м⁻¹ и выше).

Таблица 2 – Удельная поверхность по Товарову и насыпная плотность образцов

Образцы	D, кДж/г	S _{уд} , м ² /г	ρ _{нас} , г/см ³	Образцы	S _{уд} , м ² /г	ρ _{нас} , г/см ³
КП-СТ-ИЗ 3	2.16	0.182	1.06	КП-ИЗ 3	0.145	0.92
КП-СТ-ИЗ 7	5.04	2.541	1.07	КП-ИЗ 7	2.301	0.90
КП-СТ-50ГФН-И4 5	1.20	2.230	0.59	КП-50ГФН-И4 5	1.976	0.65
КП-СТ-50ГФН-И4 10	2.40	1.559	0.63	КП-50ГФН-И4 10	0.922	0.61
КП-СТ-50ГФА-И4 5	1.20	1.232	0.55	КП-50ГФА-И4 5	1.660	0.55
КП-СТ-50ГФА-И4 10	2.40	0.601	0.62	КП-50ГФА-И4 10	0.922	0.65
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 5	3.60	1.263	0.97	КП-50ГФН-ИЗ 5	1.152	1.04
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 7	5.04	1.336	1.03	КП-50ГФН-ИЗ 7	1.260	1.03
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 7	5.04	1.052	1.02	КП-25ГФН-ИЗ 7	1.708	0.95
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 3	2.16	0.934	0.83	КП-50ГФА-ИЗ 3	1.005	0.89
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 7	5.04	0.651	0.89	КП-50ГФА-ИЗ 7	0.501	0.86
КП-СТ-33ГФА-ИЗ 3	2.16	0.923	1.00	КП-33ГФА-ИЗ 3	1.099	0.78
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 7	5.04	0.487	0.75	КП-50ГФК-ИЗ 7	0.719	0.68
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 3	2.16	0.442	1.12	КП-25ГФК-ИЗ 3	0.548	1.19
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 5	3.60	0.952	0.94	КП-25ГФК-ИЗ 5	1.374	0.99
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 3	2.16	0.487	1.16	КП-50ГСК-ИЗ 3	0.541	1.10
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 7	5.04	0.263	1.33	КП-50ГСК-ИЗ 7	0.384	1.25
КП-СТ-33ГСК-ИЗ 3	2.16	0.471	1.15	КП-33ГСК-ИЗ 3	1.014	0.88

Примечания: КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП – клиноптилолитовая порода; ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; ГФК – $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ГСК – KHSO_4 ; 25, 33, 50 – содержание соли, мас. %; ИЗ – виброистиратель ИВЧ-3; И4 – виброистиратель ИВС-4; 3, 5, 7, 10 – время механоактивации, мин

Термическая устойчивость образцов. Исходные и механоактивированные цеолиты имеют на ДСК-кривых (рисунок 7) эндотермические эффекты (172–202 °С), соответствующие дегидратации (уравнение 10), и плавные ТГ-кривые, характерные для удаления физически связанной и поровой воды в клиноптилолите.



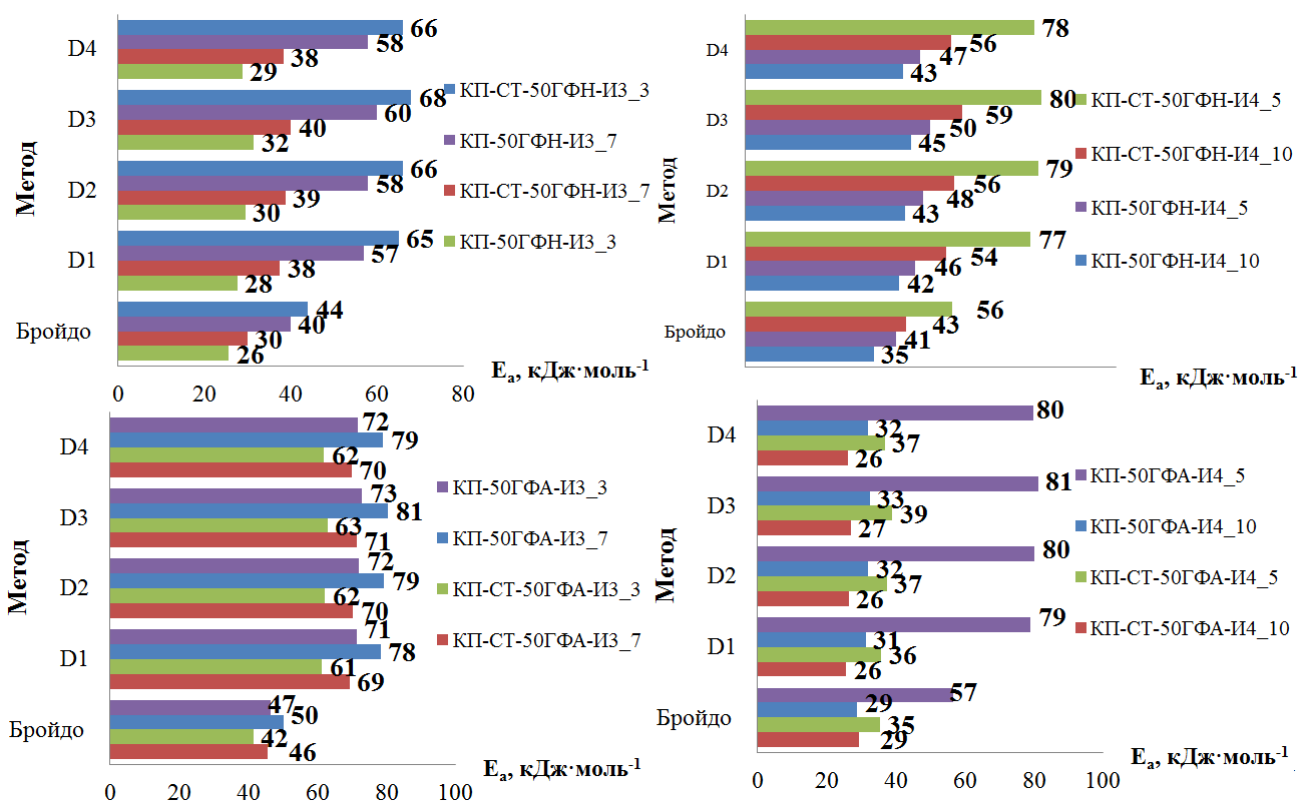
КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода, КП – клиноптилолитовая порода,
ГФК – $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ГСК – KHSO_4 , ИЗ – виброистиратель ИВЧ-3,
3, 7 – время МА, мин (2.16, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 7 – ДСК- и ТГ-кривые композитов образцов (динамическая атмосфера аргона, скорость 10 °С/мин, синхронный термоанализатор STA 449 F1 Jupiter)



Потеря массы после МА достигала 8–12 %, что обусловлено превращением связанной воды в сорбционную. Для композитов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ зафиксировано эндотермическое разложение соли (160–200 °C), потеря массы до 800 °C – 25–28 %, что связано с выделением NH_3 и H_2O ; в системах с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – эффекты десорбции воды (143–152 °C) и разложения соли (298–313 °C); при этом МА снизила температуру ее разложения за счёт роста дисперсности. В цеолитовых композитах с KHSO_4 выявлены эндотермические эффекты дегидратации (150–175 °C), плавления (195–204 °C) и разложения KHSO_4 (~240 °C) с образованием пиросульфата калия (320–340 °C). 3-минутная МА не трансформировала соль, а 7-минутная способствовала включению гидросульфат-иона в систему водородных связей. Потеря массы при 850 °C у композитов увеличилась в 2–3 раза.

Анализ кинетики дегидратации по ТГ-кривым. Дегидратацию исследованных цеолитно-солевых систем с высокими коэффициентами детерминации можно описать диффузионными моделями (рисунок 8), что указало на лимитирование процесса внутренней диффузией воды через дефектный цеолитный каркас.



КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП – клиноптилолитовая порода;
 ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 50 – содержание соли, мас. %;
 ИЗ – виброистиратель ИВЧ-3; ИИ4 – виброистиратель ИВС-4; 3, 5, 7, 10 – время
 механоактивации, мин; D1, D2, D3, D4 – модели диффузии размерности 1, 2, 3
 Рисунок 8 – Кажущаяся энергия активации (E_a) процесса дегидратации

Кажущаяся энергия активации (E_a) дегидратации клиноптилолит-стильбитовой породы оказалась на 20–35 % выше, чем у клиноптилолитовой, что объясняется различиями фазового состава и содержания воды. Гидратная вода значительно влияет на электрофизические свойства механокомпозитов: молекулы воды облегчают миграцию катионов в электрическом поле. Увеличение времени МА с 3

до 7 мин (повышение D от 2.16 до 5.04 кДж/г) повысило E_a дегидратации вследствие дефектообразования на 19–63 и 24–72 % соответственно. Умеренное количество дефектов и межфазных границ может обеспечить дополнительные места для переноса ионов, а чрезмерное количество дефектов – привести к закупорке пор и нарушению путей проводимости.

Потеря массы при нагреве до 800 °С составила 8–14 % в зависимости от энергонапряжённости истирателя. Кажущаяся E_a дегидратации у композитов выше в 1.5–2.0 раза, чем у исходных цеолитов, что следует объяснять затруднением выхода воды из дефектной структуры.

Кондуктометрическое исследование. МА изменяла структуру двойного электрического слоя на межфазной границе «цеолит / раствор». Электропроводность водных суспензий снизилась с ростом содержания цеолита из-за уменьшения объёмной доли проводящей среды и роста извилистости путей миграции ионов. Положительный температурный коэффициент проводимости ($d\sigma/dT > 0$) связан с ростом подвижности ионов в воде и их десорбцией с активных поверхностных центров цеолита (таблица 3).

Таблица 3 – Физические характеристики образцов (гигроскопическая влажность, истинная плотность, удельная поверхность) и электропроводность их водных суспензий

Образцы	W, мас. %	ρ , г/см ³	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г		Электропроводность водных суспензий, мСм/см, с разным содержанием твёрдой фазы		
			БЭТ	по Товарову	25 °С	80 °С	ω , мас. %
КП-СТ-И4 10	3.9	2.06	32.3	2.5	0.07	–	0.4
КП-СТ-50ГФН-И4 10	4.7	2.08	1.9	1.6	7.29	–	
КП-СТ-50ГФА-И4 10	3.7	1.78	8.3	0.6	8.33	–	
КП-И4 10	4.2	1.99	22.2	2.3	0.09	–	
КП-50ГФН-И4 10	6.0	2.12	2.2	1.5	8.33	–	
КП-50ГФА-И4 10	3.3	1.78	5.2	0.9	8.33	–	
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 3	3.3	2.06	–	0.5	4.08	3.25	0.2
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 5	3.0	2.16	–	0.6	3.80	3.25	
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 7	3.0	2.17	–	0.3	3.78	3.39	
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 3	7.5	1.81	–	0.9	2.21	2.34	
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 5	6.1	1.84	–	1.1	2.06	2.28	
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 3	2.1	2.33	–	0.5	0.93	1.71	
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 5	3.4	2.59	–	0.7	1.20	1.82	

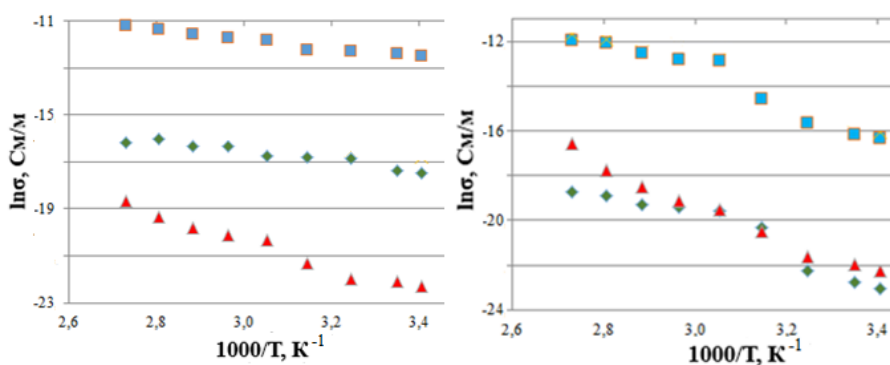
Примечания: «–» – измерения не проводили; КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП – клиноптилолитовая порода; ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; ГСК – KHSO_4 ; ГФК – $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 50 – содержание соли, мас. %; ИЗ – виброистиратель ИВЧ-3; И4 – виброистиратель ИВС-4; 3, 5, 7, 10 – время механоактивации, мин

В суспензиях для цеолитных систем с KHSO_4 выявлен отрицательный температурный коэффициент проводимости ($d\sigma/dT < 0$), вероятно, из-за образования низкопроводящих фаз (K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) на границе раздела. Увеличение времени МА от 3 до 5 мин (D от 2.16 до 3.60 кДж/г) повысило σ на 16–71 %, однако переактивация вызвала нарушение проводящих путей и агрегацию частиц, снижающую проводимость. Наиболее высокие значения проводимости

водных суспензий образцов и, как правило, высокая гигроскопическая влажность характерны для образцов эквивалентного состава, полученных в виброистирателе ИВЧ-3: КП-50ГФА-ИЗ_3, КП-50ГФН-ИЗ_5, КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7 (таблица 3).

Установлено, что МА вызвала аморфизацию клиноптилолита и формирование водородных связей между гидрофосфатами (HPO_4^{2-}) и кислородными центрами алюмосиликатного каркаса (рисунок 3). Это изменило концентрацию ионов в двойном электрическом слое на границе раздела фаз «цеолит / соль» и электропроводность водных суспензий минеральных образцов. Агрегация частиц (подтверждается данными СЭМ, рисунок 4) снизила доступную удельную поверхность, что привело к росту доли катионов, локализованных в обменных позициях цеолита и на поверхности агрегатов, и уменьшило их концентрацию в объёме раствора.

Изучение проводимости таблетированных образцов. Более высокую проводимость клиноптилолит-стильбитовой породы (рисунок 9) можно объяснить широкой канальной структурой стильбита, способствующей формированию в нём кластеров молекул воды и дополнительных путей проводимости для протонного переноса (механизм Гротгуса).

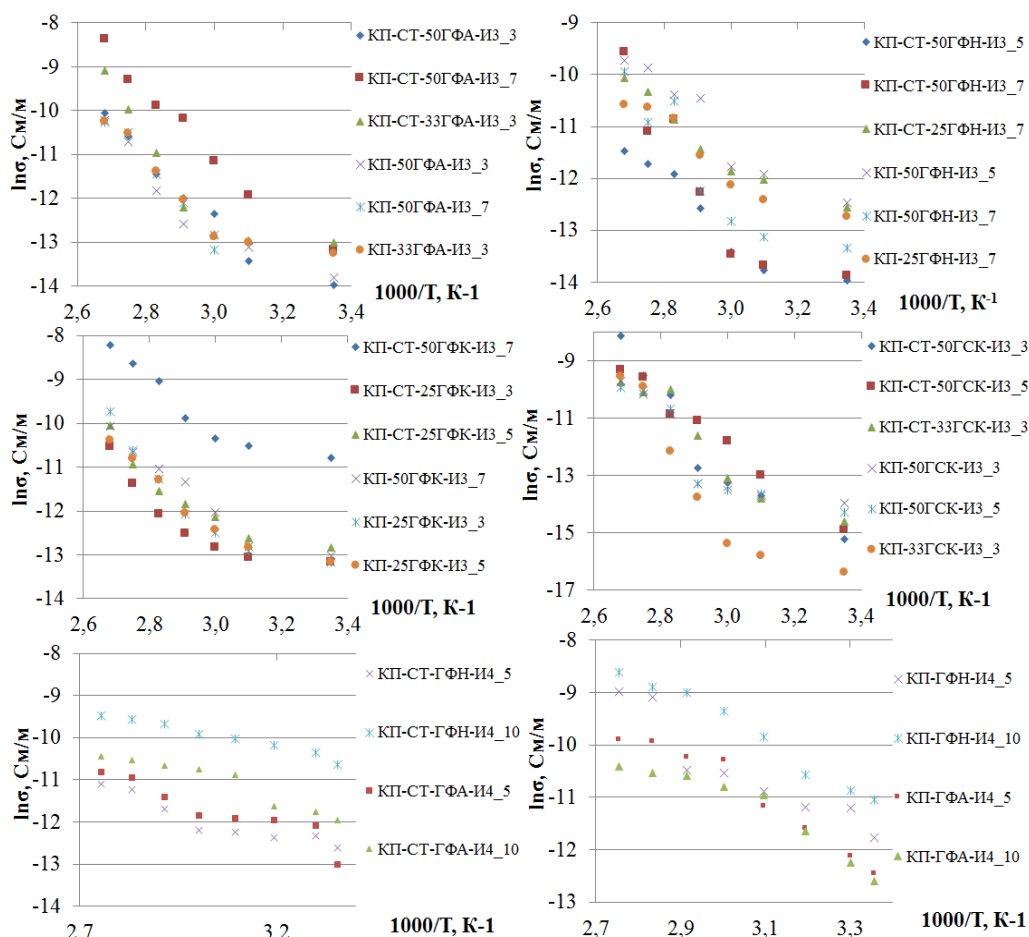


Время механоактивации в виброистирателе ИВЧ-3, мин: $\blacklozenge$ – 3, $\blacksquare$ – 5, $\blacktriangle$ – 7

Рисунок 9 – Проводимость таблетированных образцов клиноптилолит-стильбитовой (слева) и клиноптилолитовой (справа) пород

Модификация цеолитов солями позволила существенно повысить их ионную проводимость при 25 °С: для клиноптилолит-стильбитовой породы при 10-минутной активации рост составил до 3 порядков, для клиноптилолитовой породы – до 2 порядков. Установлено, что клиноптилолит-стильбитовая порода обладает низкой энергией активации (E_a) проводимости (0.17–0.18 эВ), что предполагает прыжковую протонную проводимость. Удельная проводимость образцов (КП-СТ/КП)-50(ГФН/ГФА)-И4_(5/10) составила 10^{-6} – 10^{-5} См/м при 25 °С; их температурные зависимости монотонны (рисунок 10).

При этом для клиноптилолитовой породы E_a проводимости значительно выше (0.59–0.63 эВ), что указывает на миграционный барьер катионов в более узких каналах. Введение $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ увеличило концентрацию носителей заряда, так как позволило снизить E_a проводимости клиноптилолитовой породы до 0.36–0.38 эВ. Наибольшую удельную проводимость при температуре 25 °С показали образцы эквивалентного состава с гидрофосфатом натрия (КП-50ГФН-И4_5 и КП-СТ-50ГФН-И4_10), полученные в виброистирателе ИВЧ-4 ($D = 1.2$ и 2.4 кДж/г). Удельная проводимость таблетированных механокомпози́тов, полученных в ИВЧ-3, составила 10^{-7} – 10^{-5} См/м при температуре 25 °С и влажности воздуха 26 %.



КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП – клиноптилолитовая порода;
ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; ГФК – $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ГСК – KHSO_4 ;
25, 33, 50 – содержание соли, мас. %; ИЗ – виброистиратель ИВЧ-3;
И4 – виброистиратель ИВС-4; 3, 5, 7, 10 – время механоактивации, мин
Рисунок 10 – Температурные зависимости удельной проводимости прессованных
поликристаллических таблеток механокомпозиов «кислая соль / природный цеолит»

Модификация цеолитовых пород солями позволила повысить их ионную проводимость на 1–2 порядка по сравнению с немодифицированными образцами. Наибольшая проводимость при дозе подведённой энергии 5.04 кДж/г наблюдалась у клиноптилолит-стильбитовой породы, модифицированной $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: она достигает $5.4 \cdot 10^{-5}$ и $7.06 \cdot 10^{-4}$ См/м при 25 и 100 °С соответственно.

E_a проводимости композитов, полученных в ИВЧ-3, варьировалась в интервале 25–100 °С от 0.17 до 0.78 эВ для образцов на основе клиноптилолит-стильбитовой и от 0.35 до 0.91 эВ – для клиноптилолитовой породы. Увеличение времени МА выше оптимального значения (с 5 до 7 мин при $D = 5.04$ кДж/г) привело к росту E_a проводимости до 0.6–0.8 эВ, что связано с агрегацией частиц, снижением эффективной площади межфазной поверхности и сменой лимитирующей стадии на перенос, ограниченный границей раздела фаз. Наибольшую удельную электропроводность при температуре 25 °С и низкую E_a проводимости показали цеолиты, модифицированные 50 мас. % гидрофосфата калия: КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7 ($\sigma = 5.4 \cdot 10^{-5}$ См/м, $E_a = 0.34$ эВ) и КП-50ГФК-ИЗ_7 ($\sigma = 5.7 \cdot 10^{-6}$ См/м, $E_a = 0.39$ эВ). E_a проводимости образцов на основе цеолитовых пород, модифицированных $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в среднетемпературном диапазоне составила 0.22–0.34 эВ (таблица 4).

Таблица 4 - Проводимость и энергия активации проводимости в области от 380 до 560 °С

t, °С	Проводимость таблетированных образцов, $\sigma \cdot 10^3$, См/м					
	КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7	КП-СТ-25ГФК-ИЗ_3	КП-СТ-25ГФК-ИЗ_5	КП-25ГФК-ИЗ_3	КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7	КП-СТ-50ГФА-ИЗ_7
380	3.30	1.23	1.69	0.85	5.51	3.15
400	4.78	2.10	1.69	1.71	7.34	4.55
420	8.05	3.33	1.69	1.71	11.01	7.70
440	10.80	4.73	3.39	2.52	12.84	10.32
460	16.39	6.84	5.07	3.30	16.52	15.75
480	24.15	8.75	6.78	4.29	22.03	22.75
500	32.78	13.89	8.47	6.04	29.37	31.50
520	43.70	17.50	10.21	8.57	40.38	42.00
540	61.18	24.30	15.12	10.20	49.56	49.49
560	70.60	33.65	20.17	12.99	60.57	68.24
Коэффициент детерминации зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$ и E_a проводимости						
R^2	0.9902	0.9919	0.9699	0.9854	0.9959	0.9907
E_a , эВ	0.22	0.28	0.31	0.34	0.23	0.23

Примечания: КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП – клиноптилолитовая порода; ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; ГФК – $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 25, 50 – содержание соли, мас. %; ИЗ – виброистиратель ИВЧ-3; 3, 5, 7 – время механоактивации, мин ($D = 2.16, 3.60, 5.04$ кДж/г)

Клиноптилолит-стильбитовая порода, модифицированная $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1:1 мас. ч.) после МА ($D=5.04$ кДж/г), показала наивысшую удельную электропроводность при 380–560 °С и низкую E_a проводимости.

Для создания непрерывной ионно-проводящей перколяционной сети спрессованные таблетки подвергали термической обработке (100 °С, 1 час), что улучшило межзёренные контакты, а также повысило проводимость – на 1–2 порядка (таблица 5).

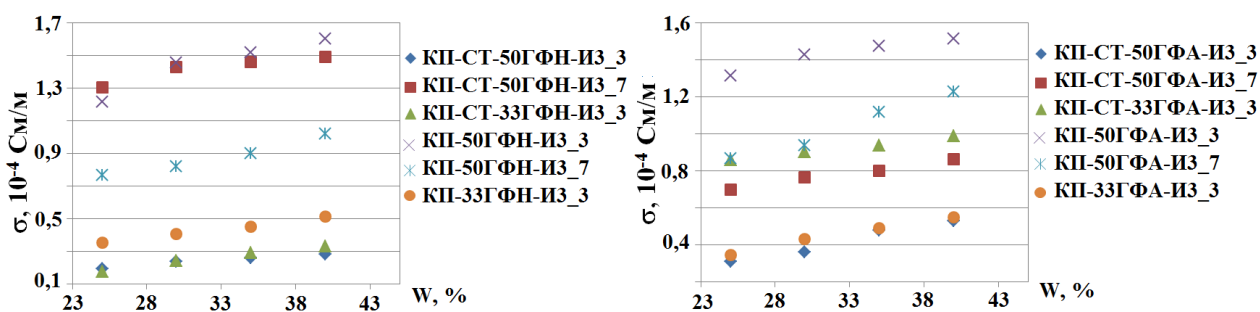
Таблица 5 – Изменение электропроводности композитов при 25 °С и влажности воздуха 26 % до и после термической обработки

Образцы	$\sigma_0 \cdot 10^6$, См/м	$\sigma_{\text{сп.}} \cdot 10^4$, См/м	Образцы	$\sigma_0 \cdot 10^6$, См/м	$\sigma_{\text{сп.}} \cdot 10^4$, См/м
КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7	0.94±0.04	1.56±0.06	КП-50ГФН-ИЗ_7	1.61±0.06	0.72±0.03
КП-СТ-25ГФК-ИЗ_3	1.92±0.08	1.35±0.05	КП-25ГФК-ИЗ_3	1.92±0.08	0.52±0.02
КП-СТ-25ГФК-ИЗ_5	2.70±0.11	2.88±0.12	КП-25ГФК-ИЗ_5	0.25±0.01	0.45±0.02

Примечания: σ_0 – исходная электропроводность образцов. $\sigma_{\text{сп.}}$ – электропроводность образцов после термической обработки

Способность цеолитно-солевого композита удерживать влагу напрямую определяла его электрический отклик на изменение условий среды. Вода, адсорбированная из воздуха, заполняла поры и формировала проводящие каналы.

Зависимость электропроводности от влажности. Композиты на основе цеолитов с гидрофосфатом натрия и гидрофосфатом аммония обладали протонной проводимостью, которая сильно зависела от влажности воздуха (рисунок 11), что свидетельствует о ключевой роли границы раздела фаз в механизме переноса заряда с участием подвижных протонов.



КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП – клиноптилолитовая порода;
ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 33; 50 – содержание соли, мас. %;
ИЗ – виброистиратель ИВЧ-3; 3, 7 – время механоактивации, мин ($D = 2.16, 5.04$ кДж/г)
Рисунок 11 – Зависимость объёмной электропроводности механокомпозитов от относительной влажности воздуха

Следовательно, электропроводящие свойства механокомпозитов определяются степенью аморфизации цеолита, полнотой твердофазного взаимодействия «цеолит / соль» и природой солевой добавки, при этом вклад каждого из факторов зависит от дозы подведённой энергии.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана ударно-сдвиговая механохимическая технология получения электропроводящих цеолитно-солевых композитов – кратковременная (3–10 мин) совместная механическая активация природных клиноптилолитов с кислыми солями (M_2HPO_4 , где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$) и KHSO_4 . Максимальная электропроводность достигнута для системы клиноптилолит-стильбит : $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1:1 мас. ч.) при энергозатратах 5.04 кДж/г: $7.06 \cdot 10^{-2}$ См/м при 560 °С, что впервые демонстрирует применимость механоактивированных природных клиноптилолитов в низкотемпературных твёрдооксидных топливных элементах.
2. Ударно-сдвиговая механоактивация клиноптилолитовых пород с кислыми солями индуцирует структурные трансформации: переход клиноптилолита в гейландит (топология HEU) и полиморфизм кварца β-кристобалит/тридимит, что подтверждает высокую энергонапряжённость обработки. Термическая стабильность каркаса сохраняется до 560 °С (отсутствие эндоэффектов по ДСК). Выявлено образование конденсированных фосфатных фаз ($\text{K}_{10}\text{P}_6\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на межфазной границе, создающих дополнительные высокопроводящие пути для переноса ионов K^+ , что обеспечивает проводимость в высокотемпературной области.
3. Увеличение времени ударно-сдвиговой механоактивации с 3 до 7 мин (2.16–5.04 кДж/г) приводит к росту энергии активации проводимости до 0.6–0.8 эВ. Это связано со сменой лимитирующей стадии с протонной диффузии по каналам цеолита (блокировка пор) на межзёренную диффузию через солевые агрегаты. Исключение составляет система клиноптилолит-стильбитовая порода : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1 : 1 мас. ч.), в которой наблюдается снижение E_a на 32 % из-за деструкции аммонийного иона.
4. В отмытых системах доминирует протонный механизм (корреляция с полосами поглощения $\nu_{\text{Si-OH}}$, $r = 0.82$ для NH_4^+), в неотмытых – ионный. Универсальный ИК-маркер протонной проводимости – рост интенсивности полосы $\nu_{\text{Si-OH}}$ (3620 cm^{-1}). Для цеолитно-аммонийных композитов снижение интенсивности полосы N–H (3194 cm^{-1}) служит индикатором разложения NH_4^+ и падения проводимости.

5. Область применения цеолитно-солевых композитов определяется выбором катиона: NH_4^+ обеспечивает максимальную проводимость водных суспензий и влагочувствительность (датчики влажности за счёт протонного переноса), K^+ – наилучшую высокотемпературную проводимость (до 10^{-2} См/м при 560 °С), благодаря геометрическому соответствию его радиуса каналам клиноптилолита и термостабильности конденсированных фосфатов калия (твёрдооксидные топливные элементы).
6. Установлена обратная корреляция между удельной поверхностью порошков и проводимостью их водных суспензий, что свидетельствует о связывании ионов в приповерхностном слое и формировании проводящей фазы путем агрегации (подтверждено СЭМ). Это согласуется с моделью межзёренного переноса через солевые агрегаты.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. Дабижа, О.Н. Получение твёрдых электролитов «ионная соль - природный цеолит» / О.Н. Дабижа, **Т.П. Патеюк (Солобоева)** // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25, № 2. – С. 23–27. – DOI 10.18412/1816-0395-2021-2-23-27. – EDN VZENFJ.
2. **Солобоева, Т.П.** Состав – структура – электрофизические свойства природных цеолитов клиноптилолитов, подвергнутых механической активации с гидросульфатом калия / Т.П. Солобоева, О.Н. Дабижа, А.Г. Батухтин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2025. – Т. 27, № 4. – С. 676–688. – DOI 10.17308/kcmf.2025.27/13326. – EDN UNHNEB.
3. Dabizha, O.N. Effects of mechanically activated clinoptilolite zeolite on growth of perennial leguminous grasses / O.N. Dabizha, **T.P. Soloboeva**, A.G. Batukhtin // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2025. – Vol. 16, No. 4. – P. 537–548. – DOI 10.17586/2220-8054-2025-16-4-537-548. – EDN NXGNGL.
4. Механоактивация клиноптилолитов с гидрофосфатами натрия и аммония для улучшения их электрофизических свойств / О.Н. Дабижа, **Т.П. Солобоева**, Т.В. Хамова, О.А. Шилова // Физика и химия стекла. – 2023. – Т. 49, № 3. – С. 330–345. – DOI 10.31857/S0132665122600960. – EDN SOLRYB.
5. Структурообразование и электрофизические свойства природных цеолитов, механоактивированных с гидрофосфатом калия для получения твёрдых электролитов / О.Н. Дабижа, **Т.П. Солобоева**, М.В. Калинина, О.А. Шилова // Физика и химия стекла. – 2024. – Т. 50, № 5. – С. 396–415. – DOI 10.31857/S0132665124050043. – EDN NSQNRF.
6. Патент № 2731364 С1 Российская Федерация, МПК H01M 10/05, H01M 10/39, H01M 6/18. Способ получения твёрдого электролита: № 2019120334: заявл. 27.06.2019: опубл. 02.09.2020 / О.Н. Дабижа, Е.В. Ярилов, Д.А. Яковлев, **Т.П. Патеюк (Солобоева)**; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Иркутский государственный университет путей сообщения (ФГБОУ ВО ИрГУПС). – EDN TZCBER.
7. Дабижа, О.Н. Относительные интенсивности и сдвиг полос поглощения как критерии для прогнозирования проводимости механокомпозитов «ионная соль-природный цеолит» / О.Н. Дабижа, **Т.П. Патеюк (Солобоева)** // Материалы конференций ГНИИ «НАЦРАЗВИТИЕ». Октябрь 2016: Сборник избранных статей, СПб, 24–29 октября 2016 года / Ответственный за выпуск Л.А. Павлов. – Санкт-Петербург: ГНИИ «НАЦРАЗВИТИЕ», 2016. – С. 93–96. – EDN XAVQJP.

8. **Патеюк (Солобоева), Т.П.** Перспективы использования твёрдых электролитов на железнодорожном транспорте / Т.П. Патеюк, О.Н. Дабижа // Транспортная инфраструктура Сибирского региона. – 2017. – Т. 1. – С. 308–311. – EDN YSYRRT.
9. Дабижа, О.Н. Исследование экологически безопасных механокомпозитов «гидрофосфат аммония-клиноптилолит» методом инфракрасной спектроскопии / О.Н. Дабижа, **Т.П. Патеюк (Солобоева)** // 115 лет железнодорожному образованию в Забайкалье: образование – наука – производство: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, Чита, 07–08 декабря 2017 года. Том 2. – Чита: Забайкальский институт железнодорожного транспорта - филиал ФГБОУ ВО «Иркутский университет путей сообщения», 2017. – С. 119–125. – EDN SJUMUV.
10. Дабижа, О. Н. Разработка и исследование наноструктурных материалов на основе клиноптилолитсодержащих пород, модифицированных ионными солями / О.Н. Дабижа, **Т.П. Патеюк (Солобоева)** // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9, № 2-2. – С. 593–598. – DOI 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.593-598. – EDN XZDPMU.
11. Дабижа, О.Н. Исследование разупорядочения структуры механокомпозитов «ионная соль-клиноптилолит» / О.Н. Дабижа, **Т.П. Патеюк (Солобоева)** // Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы: Тезисы докладов VIII Всероссийской цеолитной конференции, Уфа, 18–20 июня 2018 года. – Уфа: Некоммерческое партнерство «Национальное цеолитное объединение», 2018. – С. 213–214. – EDN UWMVSG.
12. Dabizha, O. N. Kinetic parameters of dehydration during mechanosynthesis in the system «acid salt – zeolite» / O.N. Dabizha, **T.P. Pateyuk (Soloboeva)** // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: The Book of Abstracts of the V International Conference, Novosibirsk, 25–28 июня 2018 года. – Novosibirsk: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2018. – Р. 104. – EDN VQIZLQ.
13. **Патеюк (Солобоева), Т.П.** Гранулометрический состав экологически безопасных композитов «ионная соль – клиноптилолит» / Т.П. Патеюк, О.Н. Дабижа // Образование - наука - производство: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, Чита, 07–08 декабря 2018 года. Т. 2. – Чита: Забайкальский институт железнодорожного транспорта - филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Иркутский университет путей сообщения», 2018. – С. 143–148. – EDN ZYQSOT.
14. Дабижа, О.Н. Состав, структура и морфология твёрдофазных систем клиноптилолит-кислая соль / О.Н. Дабижа, Т.П. Патеюк (**Солобоева**) // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: Материалы IV Всероссийской конференции, Кемерово, 27–28 ноября 2018 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2018. – С. 116.1–116.5. – EDN YNXOУH.
15. Дабижа, О.Н. О возможности механохимического синтеза твёрдоэлектролитных материалов «ионная соль – клиноптилолит» / О.Н. Дабижа, **Т.П. Патеюк (Солобоева)** // Горячие точки химии твёрдого тела: от новых идей к новым материалам: материалы III Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75-летию Института химии твёрдого

тела и механохимии СО РАН: тезисы докладов, Новосибирск, 01–05 октября 2019 года. – Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2019. – С. 105. – EDN TLLMYR.

16. **Патеев (Солобоева), Т.П.** Электропроводность водных суспензий экологически безопасных композитов «ионная соль - природный цеолит» / Т.П. Патеев, О.Н. Дабижа // Транспортная инфраструктура Сибирского региона. – 2019. – Т. 1. – С. 187–191. – EDN SQZSXX.
17. **Патеев (Солобоева), Т.П.** Влияние совместной механоактивации клиноптилолитовых пород и солей на их транспортные свойства / Т. П. Патеев, О. Н. Дабижа // Новые материалы и перспективные технологии: Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием, Москва, 23–27 ноября 2020 года. Т. 2. – Москва: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020. – С. 184–186. – EDN MKFWGZ.
18. **Патеев (Солобоева), Т.П.** Влияние влажности воздуха на проводимость механокомпозитов «ионная соль – клиноптилолит» / Т.П. Патеев, О.Н. Дабижа // Функциональные материалы: синтез, свойства, применение: XIX Всероссийская молодёжная научная конференция, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора А.А. Аппена: сб. тезисов, Санкт-Петербург, 01–03 декабря 2020 года. – Санкт-Петербург: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2020. – С. 169–171. – EDN QFQUFA.
19. **Солобоева, Т.П.** Исследование электропроводности механоактивированных клиноптилолитовых пород / **Т.П. Солобоева**, О.Н. Дабижа // Фундаментальные основы механохимических технологий: тезисы докладов VI Международной конференции, 21–24 ноября 2022 г. – Новосибирск: НГУ, 2022. – С. 46.
20. **Солобоева, Т.П.** Физические и электрофизические характеристики механокомпозитов « K_2HPO_4 – клиноптилолит» / Т.П. Солобоева, О.Н. Дабижа, М.В. Калинина // Функциональные материалы: Синтез, Свойства, Применение: XXI Молодёжная научная конференция, посвященная 75-летию юбилею Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (с международным участием): Тезисы докладов конференции, Санкт-Петербург, 05–07 декабря 2023 года. – Санкт-Петербург: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023. – С. 119–121. – EDN ZDZMJG.
21. **Солобоева, Т.П.** Стабильность электрических характеристик природных цеолитов, модифицированных гидрофосфатами аммония, калия и натрия / Т.П. Солобоева, О.Н. Дабижа, О.А. Шилова // Горячие точки химии твёрдого тела: ориентированные фундаментальные исследования: IV Международная конференция, посвященная 80-летию Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 02–04 июля 2024 года. – Новосибирск: Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, 2024. – С. 174–175. – EDN JLRWTH.
22. **Солобоева, Т.П.** Кристобалитизация кварца при механической активации клиноптилолит-К/Na-гидрофосфатной смеси / Т.П. Солобоева, О.Н. Дабижа // Химия и химическое образование XXI века: Материалы IX Всероссийской молодёжной конференции с международным участием, посвященной 95-летию со дня рождения Заслуженного деятеля науки Российской Федерации, профессора Юрия Николаевича Кукушкина, Санкт-Петербург, 23–27 марта 2026 года. – Санкт-Петербург: Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 2026. – С. 180–181. – EDN HYMSCG.