

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Забайкальский государственный университет»
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

На правах рукописи

СОЛОБОЕВА ТАТЬЯНА ПЕТРОВНА

Механохимический синтез электропроводящих композитов на основе природных клиноптилолитов с гидрофосфатами калия, натрия, аммония и гидросульфатом калия

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель –
кандидат химических наук,
доцент
Дабижа Ольга Николаевна

Гатчина - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ.....	13
1.1 Связь реакционной способности природных цеолитов с условиями механической активации.....	13
1.2 Полиморфные превращения диоксида кремния в процессе механохимической активации.....	17
1.3 Формирование активных центров на поверхности клиноптилолита вследствие механохимической модификации с фосфорсодержащими неорганическими соединениями.....	21
1.4 Изменение электрофизических свойств модифицированных цеолитов при механическом воздействии	25
1.5 Подход «структура - свойства» в применении механоактивированных цеолитов в качестве твердых электролитов...	33
1.6 Механизмы ионного переноса и роль двойного электрического слоя в проводимости цеолитных дисперсий.....	37
1.7 Обоснование выбора объектов и методов их исследования.....	40
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	42
2.1 Характеристика объектов исследования.....	42
2.2 Методика получения механокомпозитов «кислая соль – природный цеолит».....	48
2.3 Методы исследований и вычислений	49
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	54
3.1 Оценка фазового состава и дефектности цеолитно-солевых композитов.....	54
3.2 Исследование физических свойств цеолитно-солевых композитов.....	74

3.3 Определение кинетических параметров дегидратации цеолитно-солевых композитов в области температур 50–150°C	81
3.4 Изучение морфологии и микроструктуры цеолит-солевых композитов	101
3.5 Исследование структуры цеолитно-солевых композитов.....	116
3.6 Электрофизические свойства цеолитно-солевых композитов	135
3.6.1 Электропроводность водных суспензий композитов	135
3.6.2 Электропроводность таблетированных цеолитно-солевых композитов.....	144
3.6.3 Влияние влажности воздуха на проводимость композитов...	156
ВЫВОДЫ.....	161
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	163
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	164
Приложение А.....	185

ВВЕДЕНИЕ

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 [2, 84, 55]. Минерально-сырьевая база России содержит значительные запасы, в том числе природных алюмосиликатов – клиноптилолитов, обладающих уникальной пористой структурой цеолитов и сорбционными, ионообменными, каталитическими свойствами [77, 110]. Однако природные цеолиты являются диэлектриками, а низкая электропроводность 10^{-10} – 10^{-11} См/м делает их непригодными для использования в электронике и сенсорах [138]. 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 [126, 144]. 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 [107, 108], и в присутствии модифицирующих добавок существенное повышение электропроводимости получаемых композитных материалов [144, 167].

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 – твердые кислоты с протонной проводимостью [73, 127]. Они содержат легкие катионы щелочных металлов, обладающие высокой подвижностью [1]. 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°C) [73, 127], а также их относительной термической стабильностью до температур разложения [36, 68], что критично при механообработке. Использование ударно-сдвиговой механоактивации позволяет без применения высоких температур и токсичных растворителей за короткое время на основе дешевых и доступных природных клиноптилолитов создавать электропроводящие композиты, перспективные для применения в альтернативной энергетике и сенсорике [11, 78, 126, 149].

Степень разработанности темы исследования. Механическая активация цеолитов приводит к диспергированию, аморфизации структуры, увеличению удельной поверхности и химической активности (Болдырев В.В. [108, 109], Колбанев И.В. [112], Никашина В.А. [112], Стрелецкий А.Н. [112], Хатькова А.Н. [121, 122], Шумская Л.Г. [82], Юсупов Т.С. [140, 145, 176] и др.; Bohács K. [10, 15], Davaabal B. [93], Rainer D. N. [76], Zolzaya Ts. [93], Petkova V. [69], Petrova N. [68] et al.), что применяется для получения сорбентов и катализаторов. Материалы «соль в пористой матрице» изучены как сорбенты, а соли щелочных металлов в оксидных матрицах (Al_2O_3 , SiO_2) могут обладать ионной проводимостью [169]. Проводящие свойства цеолитов, насыщенных электролитами, также исследованы [9, 51]. Однако цеолит-солевые композиты на основе кислых солей однозарядных катионов для твердотельных электропроводящих материалов изучены недостаточно, а влияние контролируемой механической активации природного клиноптилолита на формирование проводящих фаз при взаимодействии с кислыми солями – фрагментарно. Гидросульфаты и гидрофосфаты щелочных металлов являются твердыми протонпроводящими электролитами, демонстрирующими высокую проводимость в суперионных фазах при средних температурах (130–250 °C) [73, 127], на основе чего разрабатываются протонные мембраны для топливных элементов, электролизеров и электрохимических сенсоров [1, 55]. 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 (плотность, гигроскопичность, пористость, удельная поверхность) свойствами 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 твердофазных 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 подведенной механической энергии (1.20–5.04 кДж/г) и энергонапряженности вибрационного истирателя (4 и 12 Вт/г) на формирование межфазной границы «соль/цеолит», что обеспечивает направленное регулирование ионной электропроводности твердофазных 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°C) 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-замещенный переход клиноптилолита в гейландит, аморфизация стильбита и микроклина, дегидратация соли-модификатора и полиморфный переход примесного кварца в низкотемпературный кристобалит; ионная проводимость достигает до $7 \cdot 10^{-5}$ См/м при 100°C. 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°C.

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°C. 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°C. 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 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 объемно-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 (2.63–6.61 м²/г) отвечает максимуму проводимости (1.14–4.08 мСм/см).

Теоретическая и практическая значимость работы. Впервые для механокомпозитов на основе природного клиноптилолита и кислых солей (M_2HPO_4 , где $M = Na^+, K^+, NH_4^+$ и $KHSO_4$) установлены закономерности связи «состав – доза подведенной механической энергии – ионная проводимость». Показано, что максимальная ионная проводимость ($5.4 \cdot 10^{-5}$ См/м при 25°C) достигается для эквимассовой системы клиноптилолит-стильбитовая порода – $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ после подвода удельной механической энергии 5.04 кДж/г. Найдено, что повышению проводимости способствует образование гидратированных полифосфатов $K_{10}P_6O_{20} \cdot H_2O$, $K_2H_3P_3O_{10} \cdot 2H_2O$. 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 композитов 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°C.

Методология и методы исследования. Методологическую основу исследования составили фундаментальные работы по механоактивации (Е.Г. Аввакумов [104], В.В. Болдырев [108, 109], П.Ю. Бутягин [111], Г.С. Ходаков [170]), твердым электролитам (Н.Ф. Уваров [169], Т.Ф. Григорьева [120]) и физике проводимости (А.К. Иванов-Шиц [133]). 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 (расчет энергии активации), пикнометрия, ситовый анализ, рентгенофазовый анализ (степень кристалличности клиноптилолита), сканирующая электронная микроскопия, измерение сопротивления тераомметром Е6-13А.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механоактивация природных клиноптилолитовых пород с кислой солью (M_2HPO_4 , где $M = Na^+, K^+, NH_4^+$ и $KHSO_4$) 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 $7.06 \cdot 10^{-2}$ См/м при 560 °С.
2. Регулирование морфологии, физических, термических свойств и ионной проводимости цеолитно-солевых композитов 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–ОН групп и деформационных колебаний O–P–O в отмытых водой системах клиноптилолит/ M_2HPO_4 ($M = Na^+, NH_4^+$). Ионный

механизм проявляется в отрицательной корреляции с теми же спектральными признаками для неотмытых водой образцов.

4. С ростом удельной поверхности твердофазных продуктов механохимического синтеза в системах «природный клиноптилолит / M_2HPO_4 ($M = Na^+, K^+, NH_4^+; KHSO_4$)» 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 объемом 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 интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых 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 твердого 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 молодежные научные конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2020, 2023); IX Всероссийская молодежная 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 объем диссертации. Диссертация изложена на 191 странице машинописного текста, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего 166 наименований, и приложения.

ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ

1.1. Связь реакционной способности природных цеолитов с условиями проведения механической активации

Цеолиты представляют собой природные алюмосиликаты с ионообменными свойствами, используемые в различных отраслях [3, 4, 92, 96, 100-103, 107]. Для активации поверхности минерала применяют разные методы [71, 91, 134, 155, 156, 158, 159], включая механическую активацию (МА) [109, 126], которая приводит к диспергированию, образованию дефектов кристаллической решетки и формированию активных центров (свободных радикалов, напряженных связей и электрических полей). В таблице 1.1 приведено влияние механической обработки на свойства природных цеолитов.

Исследованиями в области МА цеолитов в России и за рубежом занимаются Адылходжаев А.И. [136], Болдырев В.В. [108, 109], Бебия А. Г. [106], Дабижа О.Н. [126], Колбанев И.В. [112], Никашина В.А. [112], Стрелецкий А.Н. [112], Шумская Л.Г. [82], Хатькова А. Н. [121, 122], Чечевичкин А.В. [173], Юсупов Т.С. [140, 145, 176], Buzimov A. Y. [24, 113], Bohács K. [10, 15], Davaabal B. [93], Natsagdorj N. [39], Zolzaya T. [93] и др.

Согласно данным [15], кинетика диспергирования природного цеолита имеет общие черты при использовании различного оборудования, но различается по эффективности. Процесс характеризуется последовательными стадиями: первичное измельчение, агрегация частиц, последующее замедленное уменьшение размера и выход на стабилизацию. Это отражено на графике зависимости удельной поверхности от времени активации (рисунок 1.1). При этом удельная поверхность цеолита оказывается существенно выше при обработке в

мельнице с перемешиваемой средой по сравнению с планетарной шаровой мельницей.

Таблица 1.1 - Влияние механической обработки на свойства природных цеолитов

Литературные источники	Аппараты	Условия механической обработки цеолитов	Изменения дисперсности и структуры цеолитов
Buzimov A. Y., Eckl W., Gömze L. A., Kurovics E., Kocserha I., Kulkov S. [25, 41, 113]	Планетарная шаровая мельница	Активация до 600 мин; ускорение 26,8 g; стальные шары	Рост аморфизации на 40–45 %; удельная поверхность достигает 33 м ² /г через 60 мин, далее снижается из-за агрегации
Бебия А. Г., Гуляев П. Ю., Милюкова И. В. [107]	Высокоэнергетическая планетарная мельницы АГО-3	Активация в течение 40, 80, 160, 320 и 640 с	Удельная поверхность максимально возрастает к 640 с; тип связей сохраняется, но наблюдается смещение и снижение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах, в том числе для колебаний O–Si–O и Si–O–Si, вплоть до их исчезновения при длительном воздействии
Bohacs K., Faitli J., Bokanyi L., Mucsi G. [15]	Мельница с перемешиваемой средой	Активация 5–480 мин; непрерывный режим замкнутого цикла; 3000 об/мин; объём 500 мл; керамические шары 500–600 мкм	На ранних стадиях – разрыв связей =Si=O, после ~125 мин – =Al–O–, что приводит к высокому отрицательному заряду поверхности; агрегация при избытке поверхностной энергии; максимальная удельная поверхность – 18 м ² /г (360 мин)

Оптимальным для достижения развитой поверхности без чрезмерной аморфизации считается интервал активации 1–5 мин в мельнице с перемешиваемой средой [15].

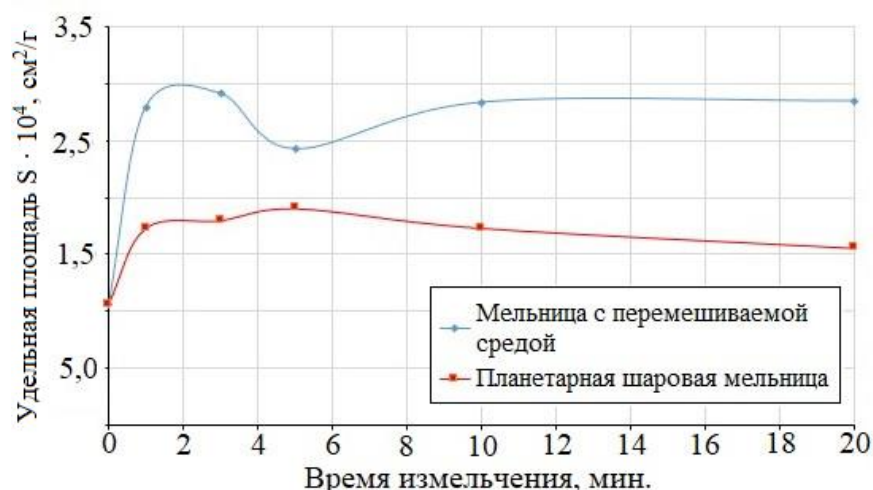


Рисунок 1.1 - Зависимость геометрической удельной площади поверхности порошков цеолита для разных типов мельниц от времени измельчения [15]

Об агрегативной устойчивости природного цеолита при непрерывном измельчении можно судить по изменению поверхностного заряда (рисунок 1.2). В работе Bohács K. и др. [15] описаны результаты измерений ζ -потенциала цеолита.

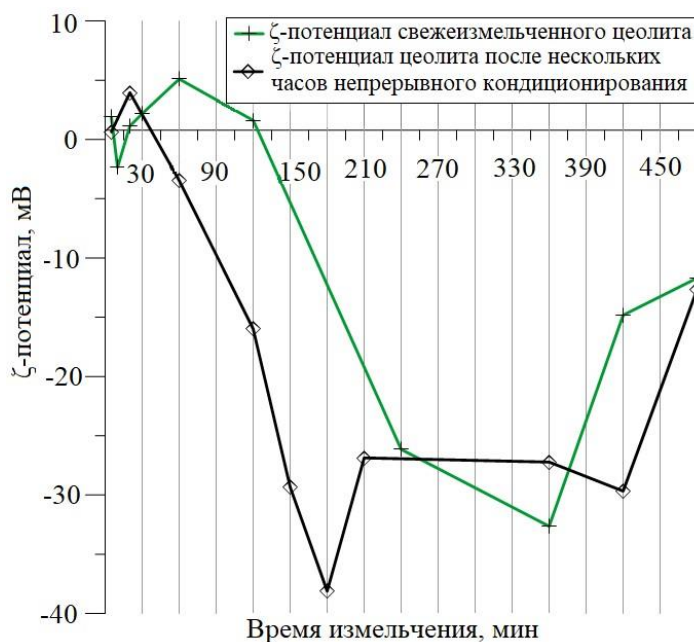


Рисунок 1.2 – Кинетика изменения ζ -потенциала цеолита при непрерывном измельчении [15]

Свежеизмельченный цеолит в начале имеет низкий ζ -потенциал (-2.35 мВ), который через 60 минут достигает максимума (5.1 мВ), что способствует

агрегации. В интервале 150-360 мин ζ -потенциал резко падает до -32.64 мВ, обеспечивая стабильность системы за счет электростатического отталкивания частиц. Затем он повышается до -11.7 мВ, что может привести к потере агрегативной устойчивости при дальнейшем измельчении. После устойчивого кондиционирования кривая ζ -потенциала смещена влево, с минимумами при 180 и 420 мин. На ранней стадии измельчения происходит разрыв связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, после 125 мин – преимущественно связей $=\text{Al}-\text{O}-$, обеспечивая тем самым высокий отрицательный заряд и устойчивость агрегации. Более длительное измельчение приводит к избытку поверхностной энергии и агрегации. При большом времени измельчения разница между кривыми незначительна. Данные согласуются с исследованиями Шумской Л.Г. и др. [82] о механохимической активации цеолита и разрыве связей $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$.

Анализ рентгеновских дифрактограмм механоактивированного цеолита (рисунок 1.3) показал радикальные изменения минералогического состава.



Рисунок 1.3 – Влияние времени механической активации на фазовый состав цеолитовой породы [113]

Интенсивные изменения происходят в смектите 15 А, клиноптилолите, иллите 2М1 и кальците. После 60 минут измельчения содержание смектита 15 А снизилось с 20 до 10%, клиноптилолита – с 14 до 9%, а ортоклаза возросло с 9 до 12%. Изменения регистрировали до 600 минут, когда содержание смектита 15 А, клиноптилолита, иллита 2М1 и кальцита достигло 0.5, 1, 3 и 1% соответственно, а кварца – увеличилось до 17%. При МА содержание кварца, низкотемпературного

кристобалита и ортоклаза изменялось незначительно, но из-за увеличения дефектности структуры аморфизация увеличилась с 13 до 52%, что повышает реакционную способность минерала [24, 113].

Таким образом, варьирование времени и условий механоактивации позволяет направленно регулировать ключевые характеристики цеолитов: удельную поверхность, степень аморфизации, минералогический состав, агрегативную устойчивость суспензий и ионообменные свойства [10, 15, 24, 113]. Для задач механохимического синтеза электропроводящих композитов эти параметры особенно важны, поскольку определяют формирование межфазных границ и условия ионного переноса в конечном материале.

1.2 Полиморфные превращения диоксида кремния в процессе механохимической активации

Классическая схема полиморфных превращений диоксида кремния (SiO_2) при атмосферном давлении, предложенная К. Феннером, описывает последовательный переход кварца в тридимит (при 870°C) и далее в кристобалит (при 1470°C) [34]. Вместе с тем, исследования С. Холмквиста и Н. Тейлора доказали, что в системе чистого SiO_2 образование тридимита требует присутствия минерализаторов (щелочных оксидов), стабилизирующих его структуру [38, 90].

Механоактивация носит неравновесный характер и изменяет термодинамику и кинетику этих процессов. Она приводит к формированию метастабильных фаз, аморфизации и ускорению реконструктивных переходов при аномально низких температурах. Фундаментальным процессом, предшествующим полиморфным превращениям при активации, является накопление структурных дефектов. Согласно волновой модели передачи энергии М.В. Чайкиной [171], механический удар генерирует в кристалле упругие волны. В зонах локализации напряжений, превышающих теоретический предел

прочности, происходит разрушение кристаллической решетки с образованием аморфного слоя, пара-кристаллических и «двумерных» наночастиц [171].

К. Линдберг с соавторами [17, 94] отмечают, что полиморфный переход в условиях механоактивации не является прямым следствием локального нагрева (макроскопическая температура в мельнице редко превышает 325 К, что недостаточно для термического перехода). Переход реализуется через механизм «отложенного полиморфизма»: накопление структурных дефектов шаг за шагом дестабилизирует исходную решетку α -кварца, снижая эффективный энергетический барьер перехода (рисунок 1.4).

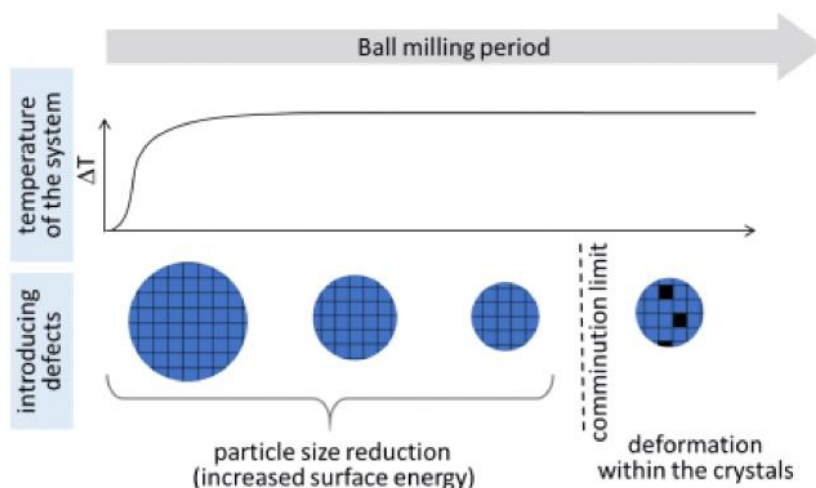


Рисунок 1.4 – Превращения в твердом состоянии под действием механических процессов [17]

Р. Шрадер и В. Дусдорф показали [80], что при сухом помоле в вибромельницах толщина аморфизированного слоя на поверхности частиц кварца достигает 15–100 нм, а при мокром помоле она ограничивается 2–20 нм из-за демпфирующего действия жидкости [80]. Современные исследования методом ЯМР [86] подтверждают, что интенсивное фрикционное сдвиговое воздействие вызывает деполимеризацию кремнекислородной сети и гидроксилирование поверхности с образованием силанольных групп (Si–OH).

Наиболее интересным эффектом механохимической активации (МХА) является стабилизация высокотемпературной модификации β -кварца при 25°C. Исследования И. Жерновского и В. Строковой [95] с использованием

полнопрофильного анализа Ритвельда и Рамановской спектроскопии показали, что в процессе механоактивации в матрице низкотемпературного α -кварца формируются нанокластеры β -кварца [95].

Термодинамические расчеты показали, что β -кварц может существовать при низких температурах, если размер его кристаллитов не превышает 20–30 нм (*размерный эффект*). В механоактивированном наноструктурированном кварце средний размер кристаллитов α -кварца составляет ~60 нм, а β -кварца – ~15 нм [95] (рисунок 1.5).

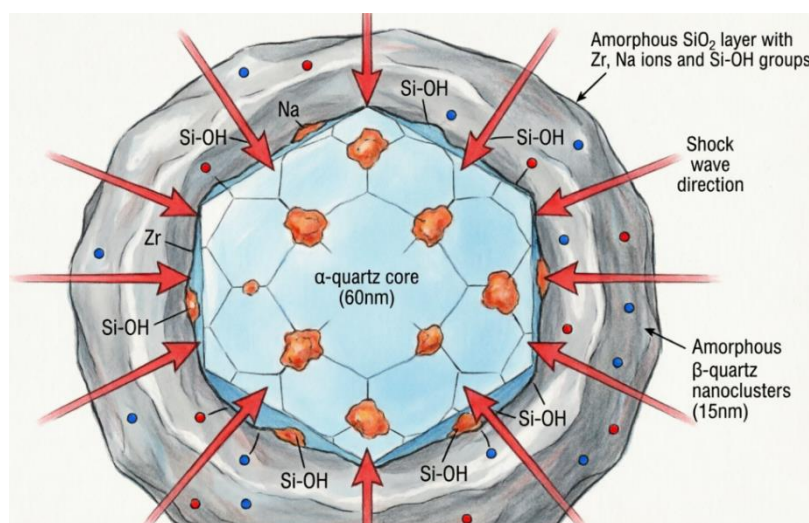


Рисунок 1.5 - Модель структурных превращений частицы кварца при механоактивации (изображение создано с помощью нейросети Qwen Studio)

Концентрация β -кварца монотонно возрастает с увеличением времени помола и может достигать 35% [95]. При этом накопление дефектов подавляет классический обратимый инверсионный переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при 573 °С, так как нарушается характерная гексагональная упаковка тетраэдров [72].

Наиболее значимым для практики результатом механоактивации является резкое ускорение реконструктивного перехода *кварц* → *кристобалит*. У. Штайнике и соавт. [72] доказали, что механически индуцированные дефекты снижают энергию активации образования кристобалита примерно на 50%. Это позволяет получать кристобалит при последующем отжиге активированного материала при температурах от 1200 вместо классических 1470°С [72].

Более того, Н.Ф. Косенко и М.А. Смирнова [139] зафиксировали возможность прямого полиморфного перехода *кварц* $\rightarrow$ *кристобалит* непосредственно в процессе самой механоактивации, минуя стадию тридимита. Материал мелющих тел – частицы износа агатовых или циркониевых шаров – служит эффективным центром кристаллизации (затравкой) для новой фазы [86, 139]. Так, с помощью ЯМР [86] выявлено, что в результате трибохимического взаимодействия SiO_2 с мелющими телами из ZrO_2 возникают связи Si-O-Zr . Доля таких связей достигает 9% при интенсивном помоле, что кардинально меняет химический состав и реакционную способность аморфной фазы.

Как установлено С. Холмквистом [38], образование тридимита из кварца возможно только в присутствии ионов-минерализаторов (Li^+ , Na^+ , K^+), которые внедряются в структурные пустоты решетки SiO_2 . В процессе механоактивации роль таких минерализаторов выполняют следующие:

1. Естественные примеси в исходном сырье (например, в осадочных породах), которые при разрушении решетки перераспределяются и катализируют переход [70].
2. Продукты износа мелющих тел (Al, Zr, Fe), которые встраиваются в аморфную матрицу [139].
3. Ионы щелочных металлов, если активация проводится в присутствии солей (например, фосфатов или карбонатов), которые выступают катализаторами инверсии даже при концентрациях $< 0.1\%$ [90].

Таким образом, механоактивация не только разрушает исходную решетку кварца, но и создает локальные химические и структурные условия, термодинамически благоприятствующие образованию метастабильных фаз кристобалита и тридимита без необходимости внешнего высокотемпературного нагрева.

1.3 Формирование активных центров на поверхности клиноптилолита вследствие механохимической модификации с фосфорсодержащими неорганическими соединениями

Цеолиты, в частности клиноптилолит, широко применяются в промышленности благодаря своим уникальным свойствам [12, 33, 64-67, 75, 79, 83, 89]. Клинноптилолит обладает высокой сорбционной емкостью, ионообменной способностью и пористой структурой [110]. Механохимическая модификация позволяет целенаправленно изменять поверхностные свойства клиноптилолита, включая формирование новых активных центров и регулирование ионообменной ёмкости [35].

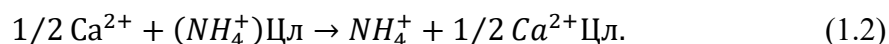
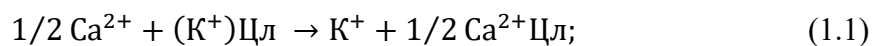
Одним из практически значимых эффектов является повышение растворимости фосфатного сырья за счёт ионообменного поглощения катионов Ca^{2+} клиноптилолитом (Юсупов Т.С. [176], Коннов Н.И. [49]). «Мягкая» механоактивация фосфорита увеличивает долю лимонно-растворимого P_2O_5 с 2,4 до 8–12 %. Дополнительное введение цеолита усиливает эффект за счёт ионного обмена. В работе [49] извлечение P_2O_5 в 2 % раствор лимонной кислоты из активированного апатита составило 40.04 % при массовом отношении цеолит : апатит = 5 : 1 и 59.19 % при отношении 10 : 1 (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Извлечение оксида фосфора (V) в 2% раствор лимонной кислоты из активированного апатита в зависимости от содержания цеолита в смеси [49]

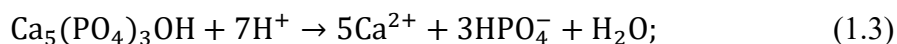
Массовое отношение компонентов в смеси		Извлечение P_2O_5 , %
цеолит	апатит	
10	1	59.19
5	1	40.04
3	1	35.54
2	1	23.07
1	1	10.05
-	1	8.7

Литературные данные свидетельствуют о достижении до 80 % извлечения при соотношении 20:1 [82], что указывает на потенциал дальнейшего повышения эффективности при оптимизации параметров механоактивации и состава смеси.

Механизм растворения фосфорита в присутствии клиноптилолита обусловлен сдвигом равновесия гидролиза и ионообменных реакций за счёт адсорбции Ca^{2+} . В нейтральной среде ионообмен протекает по схемам [49]:



В слабокислой среде дополнительно реализуются реакции гидролиза гидроксиапатита и последующего ионного обмена:

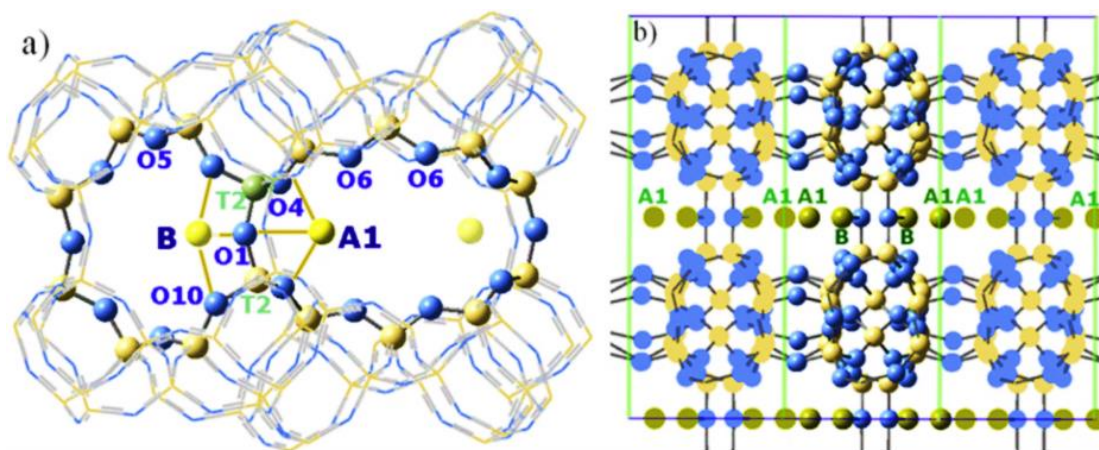


Движущая сила процесса – ионообменная адсорбция катионов Ca^{2+} клиноптилолитом, вследствие нее равновесие реакций (1) и (4) сдвигается вправо, и процесс растворения фосфорита продолжается. Увеличение количества цеолита повышает ионообменную емкость, увеличивая доступность мест для Ca^{2+} и высвобождая фосфат-ионы в раствор. Активность цеолита снижается по мере насыщения кальцием, и обмен прекращается после перехода клиноптилолита в кальциевую форму. Для возобновления обмена требуется дополнительный цеолит [49].

Введение фосфатов в структуру цеолита изменяет его каталитические и ионообменные свойства, улучшает гидротермальную стабильность и повышает каталитическую активность [98, 99]. Кислотные центры Бренстеда важны для взаимодействий с адсорбатами, а цеолитные каркасы проявляют основные свойства из-за мостиковых атомов кислорода. Фосфаты удерживаются катионами, а H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и H_3PO_4 взаимодействуют с каркасными атомами кислорода путем образования водородных связей.

Клиноптилолит является модельной системой для изучения адсорбент-адсорбатных взаимодействий, поскольку все места для внекаркасных катионов доступны через систему двумерных каналов [37]. Минерал имеет двумерную

систему каналов с тремя прямыми каналами А, В и С, среди которых А – самый широкий канал, доступный через 10-членное кольцо (10 MR) со свободной апертурой $5.5 \times 3.1 \text{ \AA}$, за которым следует канал В, доступный через симметричное 8-членное кольцо со свободной апертурой $4.1 \times 4.1 \text{ \AA}$ (рисунок 1.6a). Канал С, который пересекает каналы А и В, доступен через асимметричное 8-членное кольцо со свободной апертурой $3.4 \times 2.8 \text{ \AA}$ (рисунок 1.6b) [98].



а) - вид вдоль $[001]$ с основными положениями внекаркасных катионов в каналах А и В;

б) - вид вдоль $[100]$ с каналом С и положениями внекаркасных катионов.

Атомы О - синие, Si - светло-коричневые, внекаркасные катионы - светло-зеленые.

Реплицированные ячейки показаны в приглушенных оттенках.

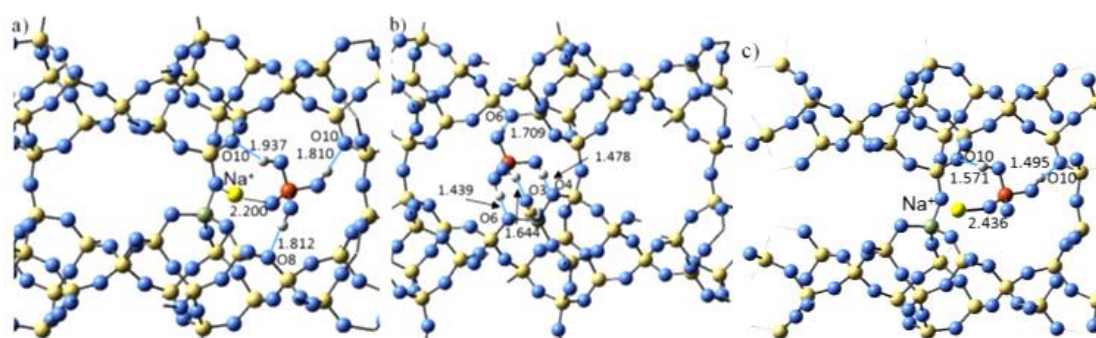
Рисунок 1.6 - Структура клиноптилолита [98]

Параметры ячеек клиноптилолита и свободные отверстия каналов изменяются в зависимости от температуры и состава в большей степени, чем в других цеолитах. Учитывая размер и форму отверстий каналов, можно ожидать, что все виды фосфатов смогут найти оптимальную координацию внутри этих каналов [98]. Удержание анионов в цеолитах перспективно, так как отрицательно заряженный каркас цеолита требует сильных взаимодействий для удержания анионов. Клиноптилолит с широкими каналами и большим количеством катионов подходит для крупных молекул. Преобладает замещение $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$ в позиции Т2 (до 40%) согласно данным рентгеновской и нейтронной дифракции [98].

Высокое заполнение Т2 алюминием удерживает катионы у стенок канала, освобождая пространство внутри. Замена $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$ для двухвалентных катионов

также удерживает их близко к боковым кольцам. Гидроксильные группы фосфат-анионов (H_2PO_4^-) посредством водородных связей с атомами кислорода каркаса влияют на стабильность адсорбционных комплексов [98].

Описан механизм механохимического взаимодействия цеолита с монофосфатом кальция через деформацию связей $\text{Si-O}(\text{Al}, \text{Si})$ и взаимодействие с фосфат-ионами. Согласно результатам, адсорбция HPO_4^{2-} происходит только в канале В на двухвалентных катионах (Mg^{2+} и Ca^{2+}), также образуется водородная связь с атомами кислорода из 8-членных колец (рисунок 1.7) [98].



- а) - HPO_4^{2-} на катионах Ca^{2+} и Mg^{2+} в канале В; б) - H_2PO_4^- на катионах Na^+ в канале А; в) - H_2PO_4^- на катионах Na^+ в канале А. Водородные связи обозначены синими линиями.

Атомы: О - синие, Si - светло-коричневые, Al - зеленые, Р - красные, Н – серые,

Катионы: Ca^{2+} и Mg^{2+} - темно-зеленые, Na^+ - желтые.

Рисунок 1.7 - Связывание фосфат-анионов в клиноптилолите [98]

При адсорбции фосфата двухвалентные катионы мало смещаются, Na^+ ослабляет связь с каркасом и движется к фосфатам. Канал В предпочтительнее для H_2PO_4^- . Связи катионов схожи, но Mg^{2+} образует более прочную связь. Катионы канала В смещаются больше, в канале А смещения значительны с удлинением связи. Na^+ в канале А при 300 °С мигрирует внутрь канала. Связь Na^+ с фосфатом короче, чем с каркасом. Делокализация заряда комплекса $\text{Mg}^{2+}/\text{HPO}_4^{2-}$ менее эффективна, чем для $\text{Ca}^{2+}/\text{HPO}_4^{2-}$. Сдвиг частоты колебаний О–Н в фосфатах указывает на прочность водородной связи (высокая энергия адсорбции = сильное красное смещение). Для HPO_4^{2-} на Ca^{2+} и Mg^{2+} смещение на 245–250 см^{-1} свидетельствует об образовании водородной связи. В канале А образование водородной связи с

HPO_4^{2-} не происходит из-за неэффективного взаимодействия с атомами кислорода [98]. Катионы Na^+ координируются с фосфат-анионами. Адсорбция HPO_4^{2-} в канале В вызывает большее, по сравнению с H_2PO_4^- , красное смещение частот колебаний ОН-групп в ИК-спектре, а в канале А вызывают красное смещение только одной частоты. Модель адсорбции моновалентных катионов, а также гидрофосфат- и дигидрофосфат-анионов на клиноптилолите представлена на рисунке 1.8.

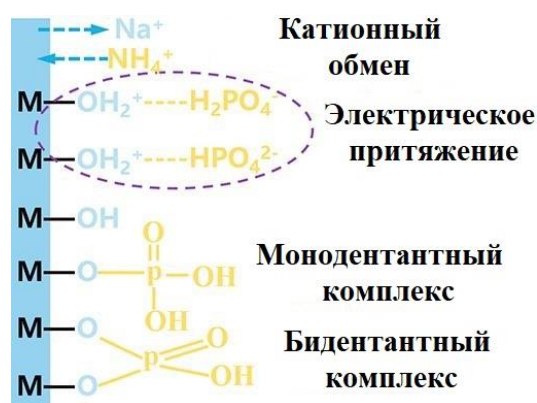


Рисунок 1.8 – Адсорбция моновалентных катионов, а также гидрофосфат- и дигидрофосфат-аниона на клиноптилолите [98]

Таким образом, благодаря уникальным свойствам клиноптилолита, на его основе можно получать материалы с широким спектром применения в разных областях. Однако из-за существующего ограничения его отрицательного поверхностного заряда клиноптилолит необходимо модифицировать. Введение в структуру фосфатов позволяет изменять его кислотно-основные, каталитические и ионообменные свойства [98], через деформацию и разрыв связей $\text{Si}-\text{O}-(\text{Al}, \text{Si})$ цеолитовой матрицы с последующим взаимодействием возникших центров с фосфат-анионами.

1.4 Изменение электрофизических свойств модифицированных цеолитов при механическом воздействии

Механическое воздействие на цеолиты (сжатие, растяжение, шлифовка) из-за возникновения дефектов в кристаллической решетке изменяет их микроструктуру, электрические, температурные и ионные характеристики [10, 112, 138]. Модификация природных цеолитов, в частности введение галогенидов щелочных металлов, изменяет их электрофизические свойства, обеспечивая проводимость в диапазоне $2 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ См/см при 25 °С [9, 51].

Примесные одно- и двухвалентные катионы влияют на электрические свойства клиноптилолита [130, 131]. Катионы Cu^{2+} увеличивают электропроводность клиноптилолита, а K^+ и Li^+ – ионную подвижность. Модификация катионами K^+ , Li^+ , Ca^{2+} и Cu^{2+} изменяет подвижность и электропроводность клиноптилолита (рисунок 1.9).

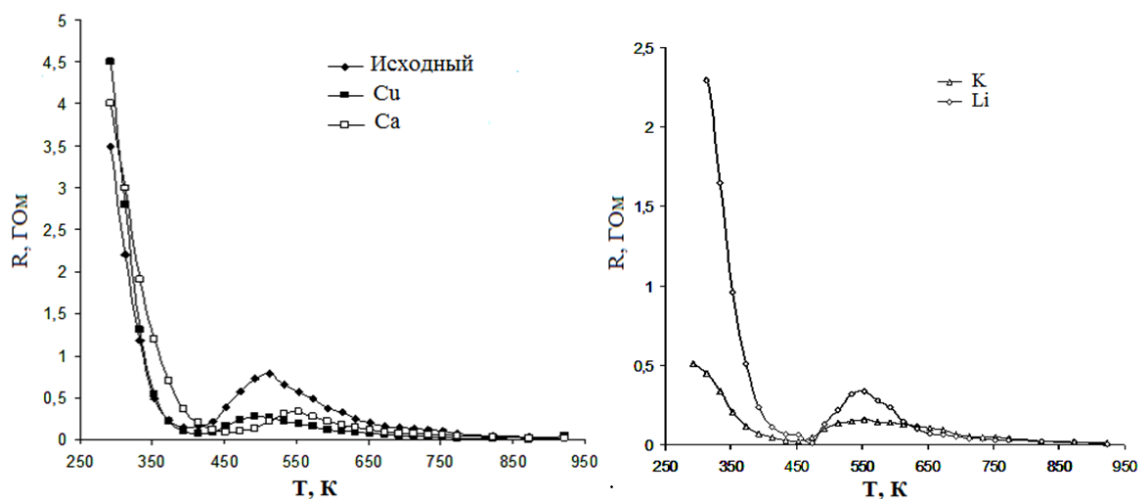


Рисунок 1.9 – Температурная зависимость сопротивления гидратированных образцов исходного и модифицированных катионами клиноптилолитов [130]

При нагревании минеральные образцы теряют 5–15% массы. Катионозамещенные формы Li^+ - и K^+ -клиноптилолитов имеют более высокую электропроводность, а Ca^{2+} и Cu^{2+} – более низкую [130]. Поэтому интерес представляют кислые соли фосфорной кислоты с моновалентными катионами.

В работе [160] показано, что модификация цеолитов солями висмута (III) увеличивает проводимость. Технологическая схема получения таких материалов представлена на рисунке 1.10.

При нагревании образцов сопротивление падает, проводимость растет из-за участия ионов Bi^{3+} в передаче заряда (рисунок 1.11). В диапазоне 100–150°C рост проводимости замедляется из-за разложения $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

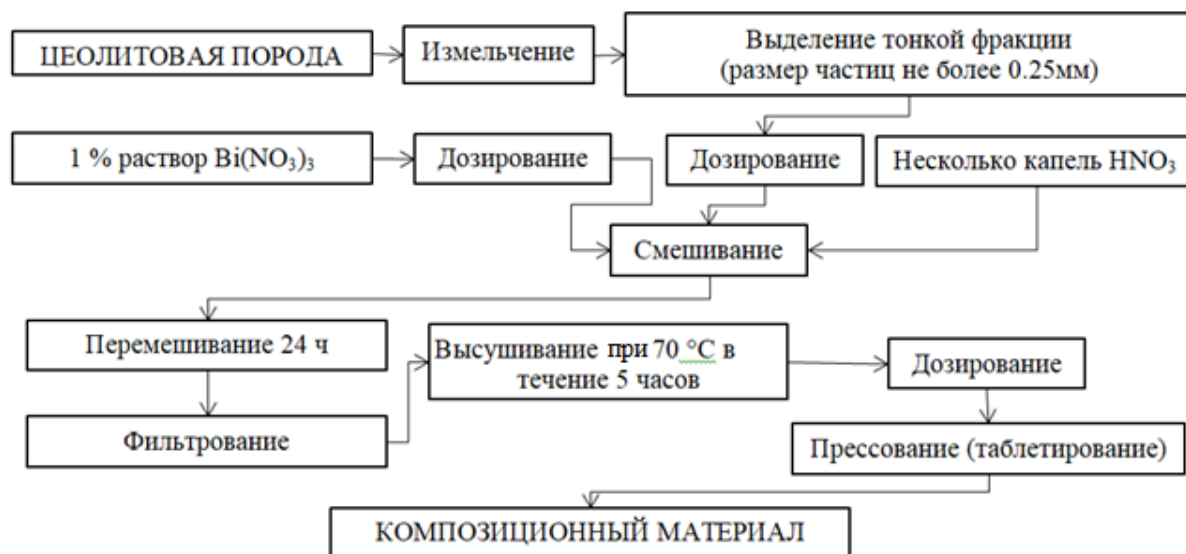
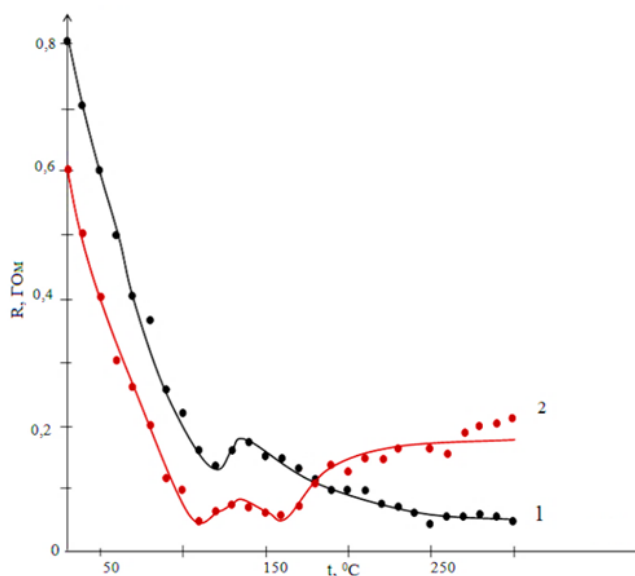


Рисунок 1.10 – Технологическая схема получения композиционных материалов на основе цеолита и нитрата висмута (составлено автором на основе работы [160])



1 - чистый морденит; 2 - морденит с добавками Bi^{3+} (1 вес. %) при постоянном токе.

Рисунок 1.11 - Температурная зависимость сопротивления цеолитовых образцов [160]

При дальнейшем повышении температуры происходит увеличение количества молекул диоксида, что приводит к рассеиванию катионов на них, как на дефектах. В диапазоне 250–300 °С проводимость образцов почти не меняется. Адсорбция Bi_2O_3 на цеолите и закупорка пор снижают проводимость из-за уменьшения подвижности носителей заряда. Висмут плавится в порах, образуя кластеры, центры рассеивания заряда. Вблизи точки плавления фазы теряют стабильность, выходят структурные дефекты из-за примесей [160].

В работе Павлова С.С. и соавт. [148] приведены результаты определения температурных зависимостей удельной проводимости и диэлектрической проницаемости образцов синтетического высококремнеземного цеолита (ВКЦ) с добавлением нанопорошка вольфрама. Технологическая схема получения композиционных материалов представлена на рисунке 1.12.

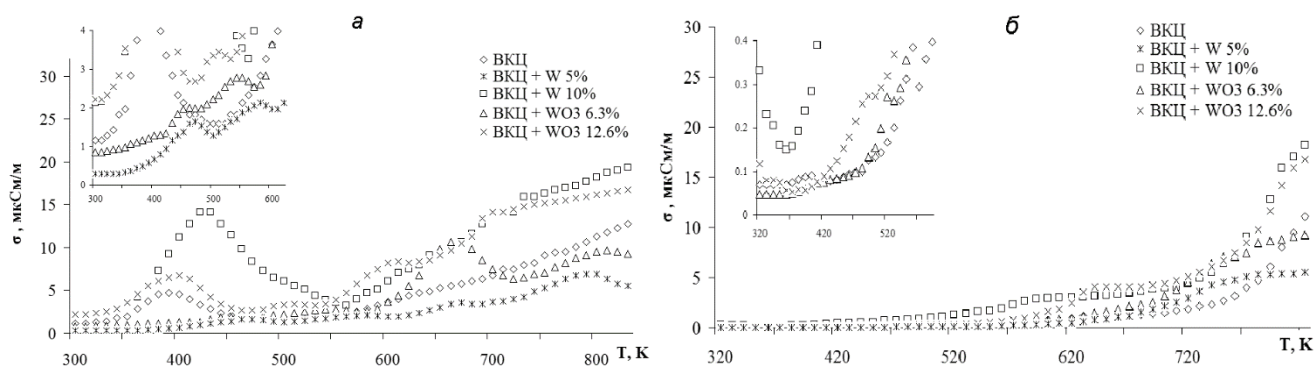


Рисунок 1.12 – Технологическая схема получения композиционных материалов на основе синтетического высококремнеземного цеолита и нанопорошка вольфрама (составлено автором на основе работы [148])

Удельная проводимость при постоянном токе возрастает с увеличением температуры, а наличие экстремумов указывает на наличие воды. При обратном проходе они исчезают из-за дегидратации цеолита (рисунок 1.13).

Проводимость дегидратированных образцов при 25°C на порядок ниже, чем у гидратированных. Концентрация нанопорошка (до 10 мас.%) и отжиг не влияют на температурную зависимость проводимости образцов. Удельная проводимость

образцов с нанопорошками (например, «ВКЦ+10% W») значительно выше, чем у исходного образца, при 430 и 650 К, кроме образца с 5 мас. % W, у которого проводимость в 1.5–2.0 раза ниже.



а – режим повышения температуры, б – режим понижения температуры.

На вставках показаны участки зависимостей в области низких температур.

Рисунок 1.13 - Графики удельной проводимости образцов в зависимости от температуры [148]

В среде с пониженной влажностью (в 4 раза) отсутствует экстремум при 350–450 К, характерный для удаления воды, в отличие от образца «ВКЦ+5% W». Удельная проводимость модифицированного образца незначительно отличается от исходного (таблица 1.3).

Таблица 1.3 - Энергия активации электропереноса цеолитных образцов [148]

Образцы	E_1 , эВ ($T > 620$ К) (собственная проводимость)	E_2 , эВ ($T < 620$ К) (примесная проводимость)
ВКЦ	0.56	0.24
ВКЦ+5% W	0.54	0.28
ВКЦ+10% W	0.42	0.16
ВКЦ+6.3% WO ₃	0.48	0.22
ВКЦ+12.6% WO ₃	0.36	0.17

Нагрев повышает энергию активации проводимости, при этом образцы с нанопорошками имеют более низкие ее значения, снижающиеся с увеличением концентрации нанопорошка [148].

Орбух В.И. и соавт. [147] исследовали свойства смеси цеолитового и кремниевого порошков. На рисунке 1.14 представлена технология получения этих образцов.

Композит из цеолита и частиц кремниевого порошка, покрытых диоксидом кремния, является эффективным влагопоглотителем. Цеолит не проводит электричество, в отличие от кремния.

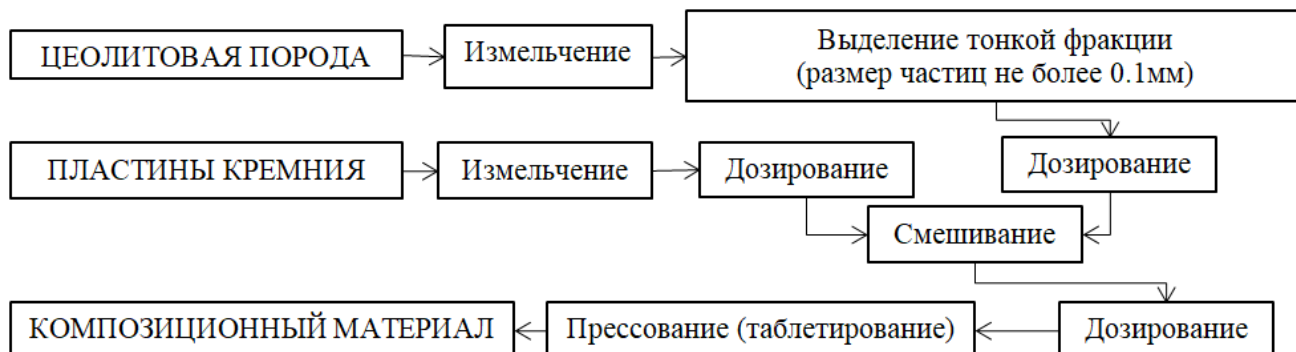
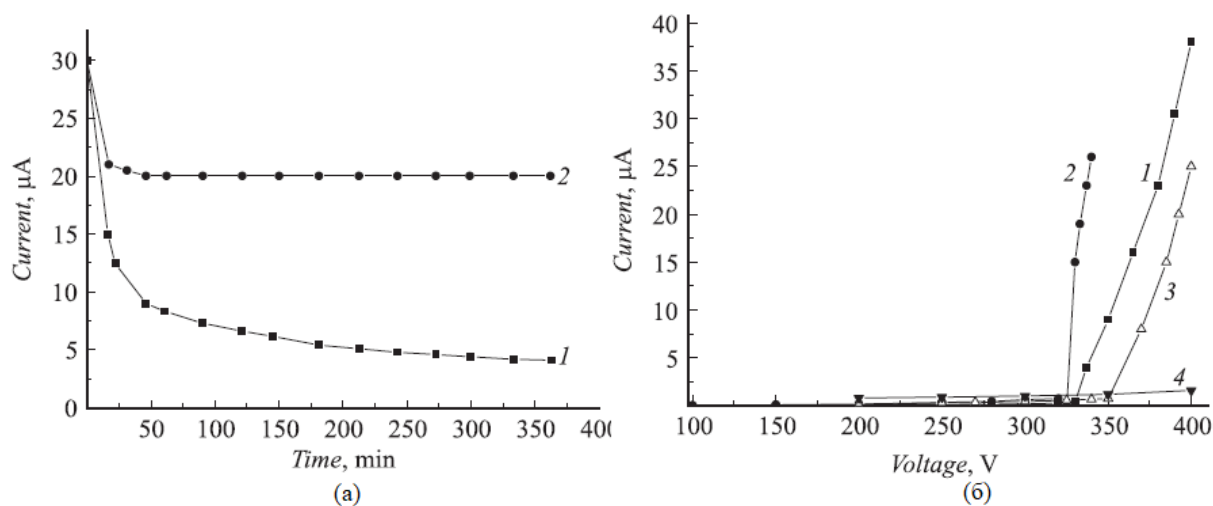


Рисунок 1.14 – Технологическая схема получения композиционных материалов на основе цеолита и кремниевого порошка (составлено автором на основе работы [147])

В чистом цеолите наблюдался убывающий нестационарный ток, характерный для ионной проводимости (рисунок 1.15а, кривая 1).



1 – $38 \cdot 10^5$ Па, 2 – $67 \cdot 10^2$ Па, 3 – 10^2 Па, 4 – 25 Па

Рисунок 1.15 – Зависимости силы тока от времени (а) при подаче постоянного напряжения на порошок натурального цеолита (1) и на смесь цеолитового и кремниевого порошков (2) и различных уровней напряжения в смеси цеолитового и кремниевого порошков при различных остаточных давлениях воздуха [147]

Добавление 10% кремниевого порошка к цеолиту и снижение давления воздуха привели к следующим изменениям:

1. Ток стал стационарным (рисунок 1.15б, кривая 2).
2. Плавное нелинейное увеличение тока при достижении определенного напряжения (напряжения пробоя) сменилось резким вертикальным возрастанием тока (рисунок 1.15в).
3. При изменении давления напряжение перехода от одного режима к другому (напряжение пробоя) достигло минимума (рисунок 1.16а).
4. Напряжение в системе проявляло гистерезис (рисунок 1.16б).

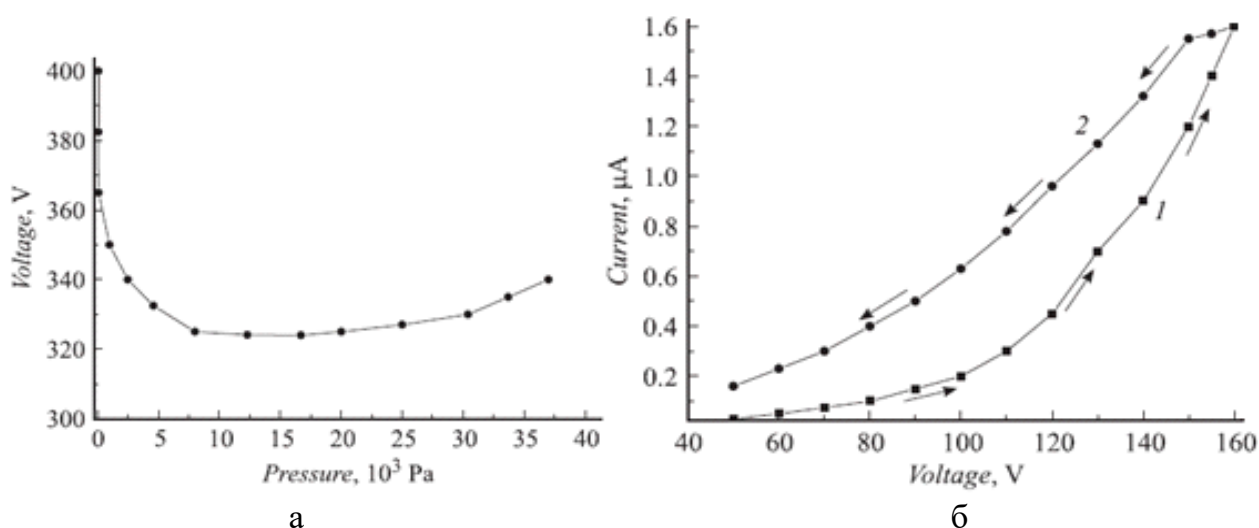


Рисунок 1.16 – Зависимость напряжения пробоя от давления воздуха в кассете, где находится смесь цеолитового и кремниевого порошков (а) и Задержка тока при изменении напряжения в смеси порошков цеолита (1) и кремния (2) [147]

Авторы [147] объясняют явления активным поглощением влаги цеолитом и кремневыми кластерами, предполагая, что пары воды являются проводящей средой, связывающей порошки электростатически.

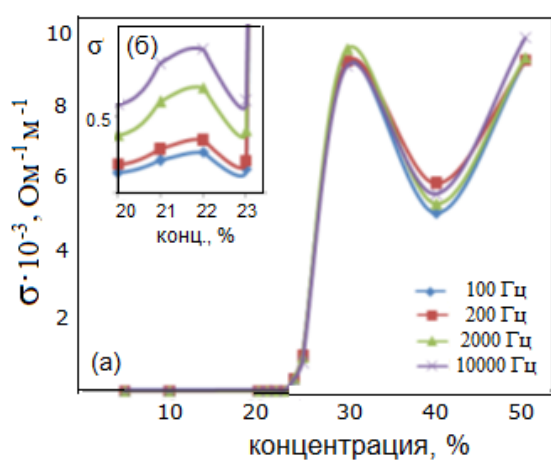
Наблюдаемый ток, по их мнению, является током газового разряда, что подтверждается выполнением закона Пашена (пункт 3).

В работе [147] указано, что в цеолитовой пластине наблюдается газовый разряд из-за высокой концентрации электронов, водяных паров и аномально большого поля в порах. Поляризация цеолитового порошка обусловлена

движением положительных ионов, создающим дипольный момент. Ограниченный ионный обмен приводит к высокой диэлектрической проницаемости, обусловленной перемещением ионов в порах.

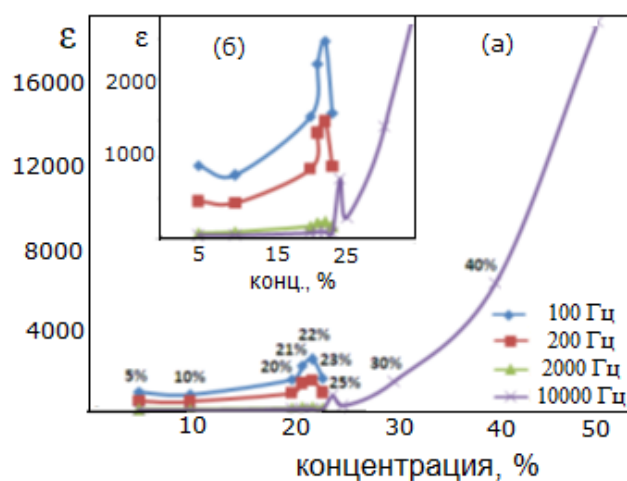
Это аналогично механизму Максвелла–Вагнера для диэлектрических порошков с проводящими включениями [168]. В проводящих частицах дипольный момент на единицу объема значительно больше, чем в диэлектрических. Эта модель используется для объяснения гигантского пьезо- и диэлектрического усиления в композитах. Сила, действующая на частицу в поляризуемой среде, пропорциональна ее диэлектрической проницаемости [147].

Эйвазов Г.М. и соавт. [14] изучили зависимость проводимости от диэлектрической проницаемости смеси цеолита и графита (5–50 %) от частоты (120 Гц – 1 МГц). Установлено, что увеличение содержания графита от 23 до 30% приводит к возрастанию электропроводности смеси в 10^4 раз (рисунок 1.17).



а - от 5 до 50%; б - от 20 до 23% (участок с быстрым изменением проводимости, показавший 400-кратное увеличение)

Рисунок 1.17 – Влияние концентрации графита на изменение электропроводности смеси [14]



а - диапазон от 5 до 50%;
б - пределы от 5 до 30%

Рисунок 1.18 – Зависимость диэлектрической проницаемости смеси цеолита и графита от содержания графита [14]

Дальнейшее увеличение концентрации графита сначала снижает электропроводность, а затем, при концентрации более 40%, снова увеличивает её. Диэлектрическая проницаемость схоже ведет себя при низких концентрациях графита, но не имеет особых изменений при высоких концентрациях. В

исследовании [14] резкий рост проводимости при малом изменении концентрации графита (рисунок 1.18а) объясняется переходом диэлектрик–проводник (*перколяцией* – переносом веществ через пористую структуру).

Вставка к рисунку 1.17 имеет ту же топологию, что и основной график (рисунок 1.18а), подтверждая, что увеличение проводимости (рисунок 1.18б) является процессом перколяции.

Исследования [14] показали, что выбор добавки для цеолита и ее концентрация напрямую влияют на конечные свойства модифицированного материала. Это позволяет разрабатывать композиционные материалы на основе цеолитов с заданными характеристиками, что открывает новые возможности для их практического использования.

1.5 Подход «структура - свойства» в применении механоактивированных цеолитов в качестве твердых электролитов

В последние десятилетия возрос интерес к механоактивированным пористым цеолитам из-за их уникальной структуры, перспективной для электроэнергетики [10, 54, 126, 127, 134]. Механохимические методы позволяют получать более реакционноспособные вещества, ускорять протекание реакций (кинетический фактор) [60], вводя избыточную энергию в структурные дефекты. Процессы изменения энергетического состояния вещества во время его механической обработки показаны на рисунке 1.19 [136, 170, 171].

Сильное механическое воздействие на цеолит вызывает активацию компонентов, измельчение минерала и образование межфазной поверхности за счет «намазывания» одного компонента на другой в местах контакта [15, 135, 141-143, 145]. Измельчение слоев увеличивает скорость реакции, так как при малом масштабе гетерогенности лимитирующей стадией становится химическая реакция, а не массоперенос [135, 104, 140]. Эти структурные изменения называются структурным фактором ускорения [141]. МА изменяет свойства

поверхности минералов, создавая дефекты в кристаллических структурах (точечные, объемные, поверхностные, дислокации). Процесс включает этапы диспергирования и образования новых фаз.

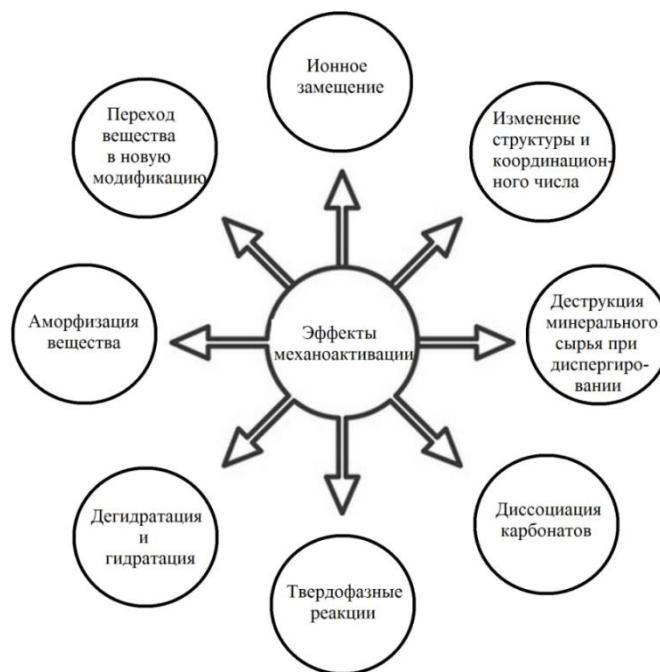


Рисунок 1.19 – Эффекты, возникающие в твердых телах под действием механоактивации

При этом условия МА необходимо оптимизировать, учитывая возможность перехода одних дефектов в другие.

Никашина В.А. и соавт. [112] исследовали изменение структуры после МА природных цеолитов разного фазового состава и разных месторождений: клиноптилолит, кристобалит, кварц, смектит (Шивыртуйское); клиноптилолит, кварц, кристобалит, полевошпат (Холинское); клиноптилолит, кварц, смектит, полевошпат (Чугуевское); клиноптилолит, кварц, полевошпат (Хонгуруу). Установлено, что удельная поверхность клиноптилолита сначала увеличивается до 25–30 м²/г, затем снижается при удельной энергии $D > 0.7$ кДж/г. Механическая обработка наиболее сильно повлияла на структуру шабазита с низкой исходной удельной поверхностью (рисунок 1.20, кривая 3).

С увеличением дозы подведенной механической энергии до 0.450 кДж/г объем пор и удельная поверхность цеолита Шивыртуйского месторождения достигали максимальных значений (таблица 1.4).

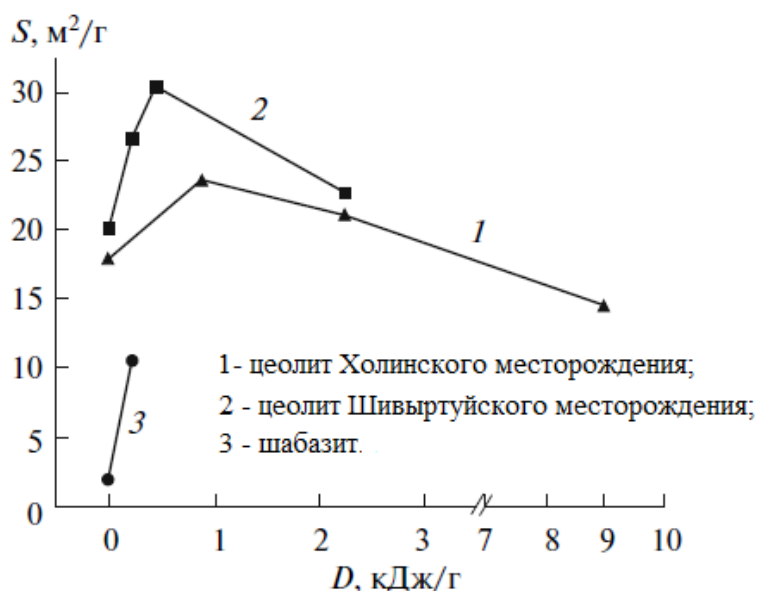


Рисунок 1.20 – Удельная поверхность по БЭТ в зависимости от удельной энергии [112]

Таблица 1.4 – Удельная поверхность (S) и объем пор (V) цеолита Шивыртуйского месторождения в зависимости от дозы МА (D) [112]

D, кДж/г	S, м²/г (по БЭТ)	S, м²/г (по ВЖН)	V*, см³/г (по ВЖН)
0	20.14	19.6	0.8
0.225	26.66	25.2	1.6
0.450	30.45	28.6	1.7
2.250	22.65	18.6	0.5

Примечание: условия подготовки цеолита перед механической обработкой: нагрев 3.5 ч в вакууме при 120°C; * диаметр пор от 17 до 3000 Å.

При малых дозах механической активации цеолита наблюдали уширение и уменьшение интенсивности рефлексов клиноптилолита на дифрактограммах по сравнению с исходным минералом (рисунок 1.21).

Уширение дифракционных линий указывает на дефектность кристаллов и уменьшение размеров микрокристаллов. При дозе 2.5–5.0 кДж/г происходила аморфизация цеолита. Для шабазита также наблюдали уширение линий и последующую аморфизацию [25, 112].

Дефектность структуры цеолита – пористого кристаллического материала – повышает его проводимость. Дефекты создают дополнительные энергетические уровни, облегчая перенос заряда и увеличивая вероятность образования электрического тока [133, 169].

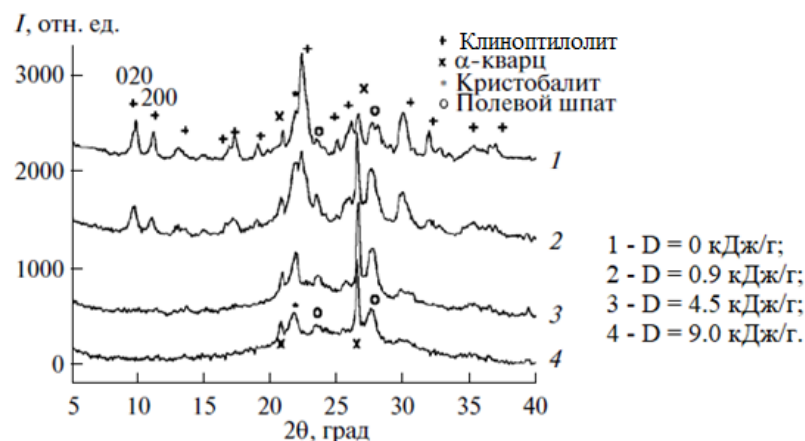


Рисунок 1.21 – Дифрактограммы механически активированного цеолита Холинского месторождения при различных дозах механической энергии [112]

Павлов С.С. [148, 149] установил, что при механической модификации синтетических цеолитов ZSM-5 измельчаются поликристаллы с незначительной аморфизацией. Увеличение концентрации добавки – нанопорошка металла – снижает кристалличность цеолитов. Наночастицы располагаются на поверхности, не встраиваясь в каркас, что приводит к увеличению удельной поверхности и объема микропор с уменьшением доли мезопор (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Площадь удельной поверхности (S) и объем пор (V) исходного и модифицированных цеолитов [149]

Модификатор – добавка к цеолиту	Содержание модификатора ω , %	Мезопоры		Микропоры		Относительная доля микропор, %
		S, м ² /г	V, см ³ /г	S, м ² /г	V, см ³ /г	
–	0	167.0	0.068	96.0	0.041	37.6
Ni	1.0	88.7	0.030	197.3	0.081	73.0
Ni	2.0	95.5	0.040	180.5	0.075	65.2
Ni	5.0	134.0	0.054	96.0	0.040	42.6
Ni	10.0	162.0	0.061	133.0	0.056	47.9
NiO	1.27	161.0	0.053	185.0	0.078	59.5
NiO	2.54	164.0	0.057	193.0	0.081	58.7
NiO	6.35	153.0	0.048	134.0	0.058	54.7
NiO	12.71	84.8	0.023	193.2	0.079	77.5
Mo	1.0	221.0	0.081	101.0	0.046	36.2
Mo	2.0	196.0	0.061	95.0	0.042	40.8
Mo	5.0	182.0	0.066	107.0	0.047	41.6
MoO ₃	1.5	110.0	0.039	149.0	0.060	60.6
MoO ₃	3.0	124.0	0.044	164.0	0.068	60.7

При нагревании цеолита с нанопорошками Ni–NiO, Mo–MoO₃, W–WO₃ в температурном диапазоне 300–820 К удельная проводимость увеличивается, а наличие воды вызывает появление экстремумов в области температур 350–500 К. Показано [167], что механохимическое модифицирование приводит к повышению удельной проводимости и понижению энергии активации в 1.1-1.8 раза.

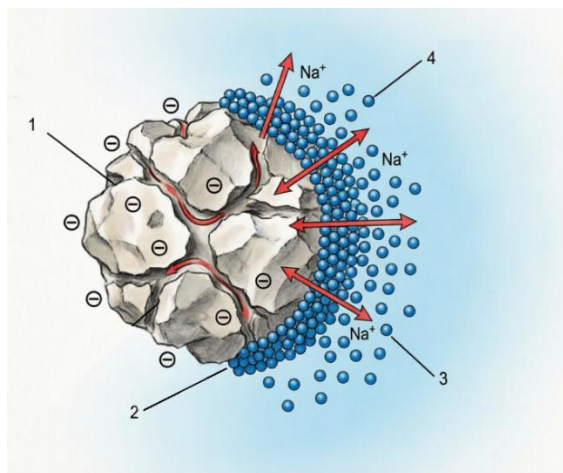
Таким образом, регулируя степень механического воздействия при активации, можно изменять структуру и реакционную способность цеолита и получать новые функциональные материалы, способные решать современные задачи в области электроники и энергетики.

1.6 Механизмы ионного переноса и роль двойного электрического слоя в проводимости цеолитных дисперсий

Исследование электропроводности суспензий на основе цеолитов представляет значительный научный и прикладной интерес в связи с перспективами их применения в электрокатализе, сенсорных устройствах и мембранных технологиях [11, 30, 88, 154]. В отличие от монолитных цеолитных образцов, где перенос заряда обусловлен преимущественно миграцией катионов в кристаллической решётке, в гетерогенных дисперсиях электрофизические свойства формируются сложным взаимодействием трёх фаз: твёрдых частиц, дисперсионной среды и двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела [8, 27]. На рисунке 1.22 схематически представлены структура ДЭС на поверхности цеолитной частицы и основные пути переноса заряда: внутричастичная миграция в микропорах, поверхностная проводимость по диффузному слою и объёмная ионная проводимость в дисперсионной среде.

В цеолитах внутрикаркасные катионы компенсируют отрицательный заряд каркаса и могут мигрировать в структуре, обеспечивая ионную проводимость [9, 45-48, 50, 52, 56]. В водных дисперсиях к этому добавляются ионные процессы с участием воды и ионов в дисперсионной среде. При низких концентрациях

электролита ($<10^{-3}$ М) в среде доминирующий вклад вносит поверхностная проводимость, тогда как при высокой ионной силе (>0.1 М) преобладает объёмный механизм [8].



1 – твёрдая фаза цеолита с отрицательно заряженным каркасом; 2 – слой компенсирующих катионов (слой Штерна); 3 – диффузный слой противоионов; 4 – объёмный раствор электролита. Стрелками показаны основные пути переноса заряда

Рисунок 1.22 – Схема структуры двойного электрического слоя на поверхности цеолитной частицы в водной суспензии (создано с помощью нейросети Qwen Studio)

Особый интерес представляют перегидратированные формы цеолитов, где при высоком давлении (0.5–1.9 ГПа) и содержании воды до 20 мас.% наблюдается аномальный рост проводимости до $\sim 10^{-2}$ См/см, что сопоставимо со значениями для суперионных проводников типа β -глинозёма [74].

Для количественной оценки электропроводности цеолитных суспензий применяют преимущественно два подхода: широкополосная импедансная спектроскопия и электроакустические методы. Импедансные измерения в диапазоне $1\text{--}1\cdot 10^6$ Гц позволяют разделить вклады объёмного сопротивления, ёмкости ДЭС и граничной поляризации с использованием эквивалентных электрических схем [54]. Подход, основанный на уравнении Максвелла для разбавленных суспензий, даёт возможность корректно экстраполировать проводимость дисперсии на свойства индивидуальной частицы [54]. Электроакустическая спектроскопия, в свою очередь, обеспечивает бесконтактное определение электрокинетического потенциала и поверхностной проводимости в

концентрированных суспензиях без необходимости разбавления [8]. Разброс значений проводимости обусловлен различиями в типах цеолитов, катионных формах, концентрациях твёрдой фазы и составах дисперсионной среды. Электрофизические характеристики суспензий на основе различных типов цеолитов обобщены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Электрофизические характеристики цеолитных суспензий [8, 54]

Типы цеолитов [литература]	Катионные формы	σ , мСм/см	Условия измерений		
			ν , кГц	Среда	t , °C
Na-A [1]	Na ⁺	$1.163 \pm 0,112$	1	разбавленная суспензия	25
Ca-A [1]	Ca ²⁺	$0.031 \pm 0,004$	1	разбавленная суспензия	25
Na-A, Na-Y [2]	Na ⁺	0.02–0.26	нет данных	NaCl 1,9–21 мМ	25

Примечание: значения проводимости приведены в мСм/см для единообразия; в оригинальных источниках [1, 2] использованы единицы $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и См/м соответственно.

Для цеолита Na-A в водной суспензии при частоте 1 кГц удельная проводимость составляет 1.163 ± 0.112 мСм/см, а для Ca-формы – снижается до 0.031 ± 0.004 мСм/см (таблица 1.6), что отражает различие в подвижности катионов, компенсирующих отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса [54]. Проводимость суспензий цеолитов А и Y в зависимости от ионной силы раствора принимала значения от 0.02 до 0.26 мСм/см [8].

На проводимость цеолитных суспензий влияют несколько факторов. Тип обменного катиона определяет ионную подвижность в порах: для цеолита типа А проводимость Na-формы превышает проводимость Ca-формы более чем на порядок (таблица 1.6) [54]. Концентрация твёрдой фазы влияет нелинейно: максимум проводимости наблюдается при объёмной доле 10–30%, после чего начинает преобладать агрегация частиц и рост граничного сопротивления [27]. Оптимальная стабильность и воспроизводимость измерений достигаются при pH 8–11; среда модулирует заряд поверхности и толщину ДЭС [8].

Температурная зависимость проводимости цеолитов имеет сложный характер. При 25°C цеолиты являются изоляторами, но становятся ионными проводниками при температурах выше ~400°C [9]. Энергия активации ионной

проводимости составляет 0.5–1.2 эВ для различных катионных форм и типов цеолита, что характерно для термически активируемой ионной диффузии [9]. В таблице 1.7 приведена проводимость цеолитов при высоких температурах (400–650°C), тогда как при 25°C цеолиты являются изоляторами [9].

Таблица 1.7 — Энергия активации и проводимость цеолитов при высоких температурах [9]

Типы цеолита	Катионы	Температурные диапазоны, °C	$\sigma, \cdot 10^{-6}$ См/м	E_a , эВ
Y	Ni^{+}	530–600	~1.45	1.00
Y	Co^{2+}	445–600	0.89–2.77	0.88
Морденит	Cu^{2+}	550–650	1.12–4.25	-

Кроме того, модификация цеолитов переходными металлами (Co, Ni, Fe, Ag) может приводить к появлению электронных или поляронных механизмов переноса заряда [77, 78].

1.7 Обоснование выбора объектов и методов их исследования

Модификация природных цеолитов солями перспективна, но слабо изучена [126, 127]. В работах [144, 162, 167] предложена механоактивация цеолитовых пород с кислыми солями щелочных металлов для создания улучшенных композитов для ТЭ. При этом транспортные свойства природных цеолитов, в отличие от синтетических, остаются малоисследованными; имеющиеся работы касаются факторов зарядовой миграции [138, 160]. Изменяя состав и время механической активации, можно регулировать агрегативную устойчивость, ионообмен, состав, реакционную способность и площадь поверхности [15, 105, 129, 146]. Фосфатирование клиноптилолита влияет на его кислотно-основные, каталитические и ионообменные характеристики, зависящие от концентрации добавок и механического режима, что позволяет получать композиты с прогнозируемыми свойствами для промышленности, науки, энергетики и электроники [98, 121, 144].

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:

1) 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;

2) изучить влияние времени и удельной энергии механоактивации на фазовые превращения, степень кристалличности цеолитовых фаз, морфологию частиц и термическую устойчивость механокомпозитов;

3) исследовать связь между дисперсностью, химико-минералогическим составом, структурой композитов и их физическими (плотность, гигроскопичность, пористость, удельная поверхность) свойствами и ионной проводимостью;

4) 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;

5) установить механизм формирования ионной проводимости, включая дегидратацию, поликонденсацию соли-модификатора, аморфизацию, полиморфные превращения минералов;

6) оценить связь проводимости водных суспензий с удельной поверхностью твердофазных цеолитно-солевых композитов; предложить физико-химическую модель прогнозирования ионной проводимости и лабораторную технологическую схему получения композитов.

2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика объектов исследования

Цеолитсодержащая порода Холинского месторождения. Холинское месторождение расположено в пределах Хилокской депрессионной зоны Западного Забайкалья. Оно приурочено к среднеюрской палеовулканической постройке, располагающейся на юго-восточном склоне Холинского хребта, в 45 км к северо-западу от железнодорожной станции Могзон Забайкальского края [121, 129]. В цеолитизированных вулканических породах Холинского месторождения преимущественным является клиноптилолит (таблица 2.1) [121, 122]. Под микроскопом клиноптилолит проявляется в виде прозрачных бесцветных агрегатов с темно-серой интерференционной окраской [121, 122]. Для всех разновидностей цеолитизированных пород месторождения характерны три основные формы генерации клиноптилолитовых агрегатов (таблица 2.1) [130].

Таблица 2.1. – Формы и размер агрегатов клиноптилолита [130]

Формы генерации клиноптилолитовых агрегатов	Формы локализации в основной массе	Размер агрегатов, мкм
В цементной массе	Скрытокристаллические агрегаты	1 - 10
В пустотах выщелачивания, порах, интерференциях между обломками и т.д.	Хорошо ограненные кристаллы	10 - 30
В микропрожилках	Игольчатые агрегаты	Более 30

Используемая в настоящей работе цеолитсодержащая порода Холинского месторождения характеризуется следующим фазовым составом, ω , %: клиноптилолит (45 ± 5) > стильбит (30 ± 5) > полевой шпат (20 ± 5) > кварц (5 ± 2). По наименованию породообразующих минералов эту породу будем обозначать в исследовании как клиноптилолит-стильбитовую (КП-СТ).

Цеолитсодержащая порода Шивыртуйского месторождения.

Шивыртуйское месторождение – один из перспективных источников природных цеолитов России с запасами более 500 млн тонн, расположенное на юго-востоке Забайкальского края [127, 130]. Оно открыто и разведано в 80-х годах XX века и содержит такие основные минералы, как клиноптилолит и монтмориллонит (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Минеральный состав цеолитсодержащих пород Холинского и Шивыртуйского месторождений [127, 130]

Компоненты	Формулы минералов	Содержание минеральных фаз по месторождениям, мас. %	
		Шивыртуйское	Холинское
Клиноптилолит	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}[\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	45–65	60–66
Монтмориллонит	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	15–20	3–5
Гидрослюда	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3–5	–
Кварц	SiO_2	3–10	3–5
Кальцит	CaCO_3	2–5	–
Микроклин	KAlSi_3O_8	3–5	3–5
Кристобалит	SiO_2	2–3	10–12
Рентгеноаморфная фаза		< 5	10–12

Содержание примесных оксидов железа (Fe_2O_3 , FeO) в породе Шивыртуйского месторождения колеблется в диапазоне 2.14–4.15 %. Туфы характеризуются сложной раковистой поверхностью сколов и хорошо развитой вторичной пористостью. Совместно с глинистыми минералами группы монтмориллонита клиноптилолит присутствует в переотложенной форме, заполняя трещины и пустоты в осадочных породах [130].

Используемая в работе порода Шивыртуйского месторождения характеризуется следующим фазовым составом, ω, %: клиноптилолит (50±5)>полевой шпат (30±5)>кварц (15±5). Эту породу будем обозначать в исследовании как клиноптилолитовую (КП) [144, 163]. Данные химического состава цеолитсодержащей породы представлены в таблице 2.3. Исследуемые породы характеризуются характерными для клиноптилолита особенностями: Na, K>Ca, Mg и Si/Al = 4.09–5.02.

В качестве модификаторов в исследовании применяли кислые соли, способствующие формированию протонной проводимости, ИК-спектры которых регистрировали в таблетках с KBr [62, 144].

Таблица 2.3 – Усредненный химический состав цеолитсодержащих пород [121, 127, 130]

Компоненты	Месторождения (типы). среднее содержание компонентов. %			
	Холинское (вулканогенное)		Шивыртуйское (вулканогенно-осадочное)	
	Литературные данные [131]	Данные нашего исследования	Литературные данные [131]	Данные нашего исследования
SiO ₂	65.62	62.50	62.90	68.70
P ₂ O ₅	0.08	0.07	0.08	0.01
TiO ₂	<0.01	0.42	0.34	0.12
Al ₂ O ₃	12.21	13.50	13.61	12.10
Fe ₂ O ₃ общ	1.31	2.32	3.14	0.83
CaO	2.07	2.45	0.61	1.75
MgO	0.64	0.93	1.51	0.23
Na ₂ O	1.90	3.06	1.36	4.38
K ₂ O	4.14	3.89	4.04	4.82
MnO	0.14	0.09	0.11	0.04
H ₂ O	3.82	—	3.88	—
п.п.п.	8.22	—	9.16	—
Сумма	100.16	89.23	100.74	92.98
Si/Al	4.75	4.09	4.08	5.02
Примечание - методом ИСП-АЭС содержание в образцах воды и потери при прокаливании (п.п.п.) не определяются				

Гидросульфат калия KHSO₄ квалификации ч.д.а. (ГОСТ 4223) [118]. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре KHSO₄: ν , см⁻¹: 2978, 2884, 2834, 2484, 2417 (колебания H₂O и O–H в HSO₄⁻); δ , см⁻¹: 1767, 1701 (O–H, связанные с HSO₄⁻); δ , см⁻¹: 1651, 1620 (H–O); 1454, 1317, 1284 (S–O–H); ν , см⁻¹: 1175 (S–O в HSO₄⁻); ν_{as} , см⁻¹: 1071 (S–O в HSO₄⁻); ν_s , см⁻¹: 1007 (S–O); ν_{as} , см⁻¹: 883, 853 (S–O); δ , см⁻¹: 665 (SO₄²⁻); δ , см⁻¹: 614, 577 (O–S–O); 453 (либрационные) [62, 68].

Гидрофосфат аммония ((NH₄)₂HPO₄, диаммонийфосфат) квалификации ч.д.а. (ГОСТ 3772) [116]. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре (NH₄)₂HPO₄: ν , см⁻¹: 3412, 3092 (O–H); δ , см⁻¹: 1712 (H₂O); δ , см⁻¹: 1618 (NH₄⁺); δ_{as} , см⁻¹: 1518 (NH₄⁺); δ_s , см⁻¹: 1460, 1404 (NH₄⁺); ν_{as} , см⁻¹: 1205, 1066 (P–O); ν_s , см⁻¹: 954 (P–O); γ , см⁻¹: 887, 854 (P–O–H); δ_s , см⁻¹: 554, 529 (O–P–O) [62].

Гидрофосфат калия ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) квалификации ч.д.а. (ГОСТ 2493) [114] использовали без дополнительной обработки. Отнесение полос поглощения в ИК-спектр $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$: ν , cm^{-1} : 3379, 3233 (O–H); 2970, 2907, 2837 (H_2O , P–O–H); 1724 (O–H, связанные с P); δ , cm^{-1} : 1632 (H_2O); ν_{as} , cm^{-1} : 1217, 1117, 1067 (P–O); ν_s , cm^{-1} : 995, 955 (P–O); γ , cm^{-1} : 874 (P–O–H); δ , cm^{-1} : 793, 621 (H_2O); δ_s , cm^{-1} : 521 (O–P–O) [7, 62].

Гидрофосфат натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) квалификации ч.д.а. (ГОСТ 4172) [117]. Перед использованием соль подсушивали при температуре 95–100 °C в течение 1 часа для частичного удаления кристаллизационной воды. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ν , cm^{-1} : 3439, 3126 (O–H); δ , cm^{-1} : 1712, 1618 (H_2O); δ , cm^{-1} : 1400, 1261 (P–O–H); ν_{as} , cm^{-1} : 1138, 1122, 1066 (P–O); ν_s , cm^{-1} : 991, 952 (P–O); γ , cm^{-1} : 864, 821, 767 (P–O–H); δ_{as} , cm^{-1} : 617 (O–P–O); δ_s , cm^{-1} : 536, 515 (O–P–O) [36, 62].

Механическую активацию солей проводили в вибрационной мельнице ИВС-4 при следующих режимах: массовое соотношение стальных цилиндрических размольных тел к соли составляло 100:1, мощность привода – 0,55 кВт, частота вращения – 1500 об/мин, частота вибрации – 23,4 Гц, время обработки – 1 мин [104, 144]. Для исследования проводимости гидрофосфатов аммония, калия и натрия (рисунки 2.1–2.4) применяли унифицированную методику [133, 169].

Полученные механоактивированные порошки солей таблетировали на автоматическом прессе (в комплекте с EDXRF Spectrometer WEPER XRF2501) при усилии $F = 2$ кН и времени выдержки под давлением 3 с [127, 133, 144]. Измерение удельной электропроводности таблетированных образцов проводили с использованием тераомметра Е6-13А ($I = \text{const}$, $U = 100$ В) в температурном интервале 25–80 °C при относительной влажности воздуха 26 % [73, 133, 169].

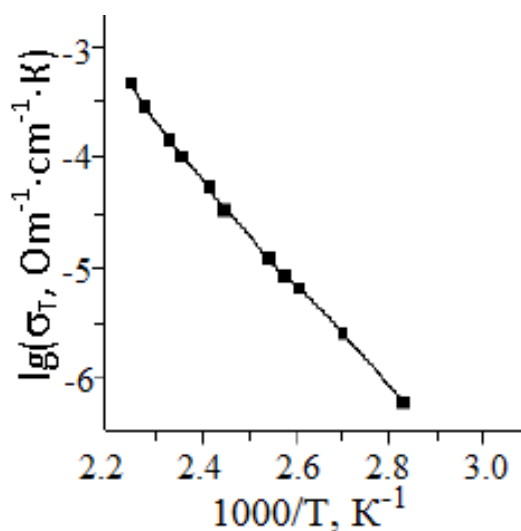


Рисунок 2.1 - Температурная зависимость удельной электропроводности гидросульфата калия (метод комплексного импеданса, импедансметр ВМ-507, $\nu = 5$ Гц – 500 кГц, серебряные электроды, режим охлаждения, воздушная среда, скорость охлаждения 2 К/мин) [144, 163]

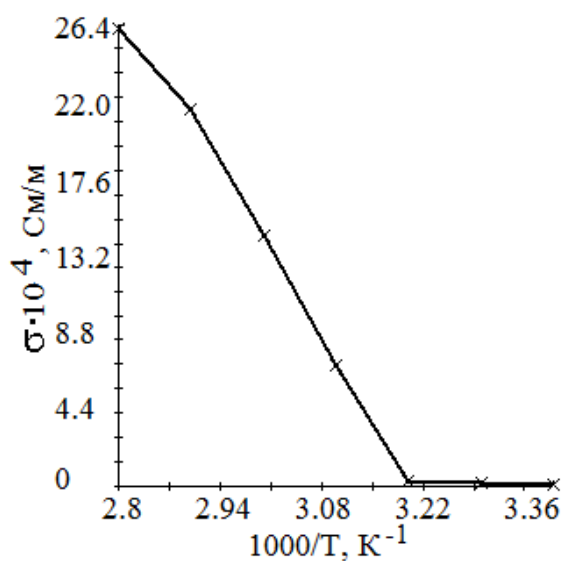


Рисунок 2.3 - Температурная зависимость удельной электропроводности гидрофосфата калия (метод постоянного тока, тераомметр Е6-13А, $I = \text{const}$, $U = 100$ В, диапазон температур 25–80 °С, относительная влажность воздуха 26 %)

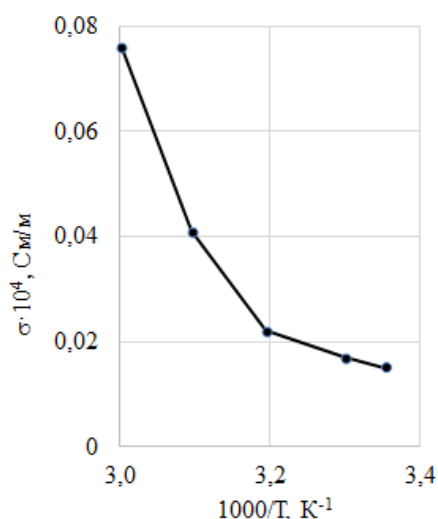


Рисунок 2.2 - Температурная зависимость удельной электропроводности гидрофосфата аммония (метод постоянного тока, тераомметр Е6-13А, $I = \text{const}$, $U = 100$ В, диапазон температур 25–80 °С, относительная влажность воздуха 26 %)

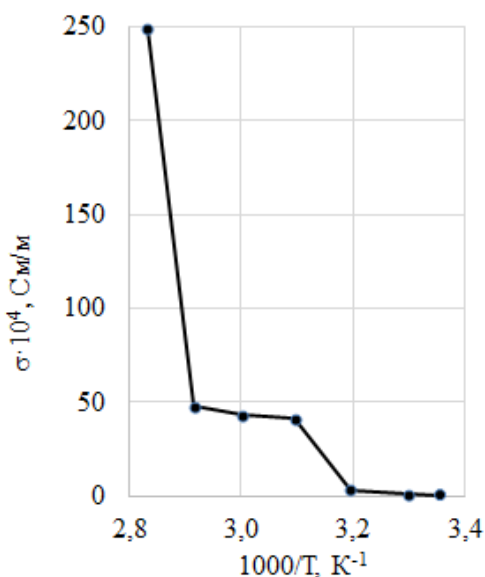


Рисунок 2.4 – Температурная зависимость удельной электропроводности гидрофосфата натрия (метод постоянного тока, тераомметр Е6-13А, $I = \text{const}$, $U = 100$ В, диапазон температур 25–80 °С, относительная влажность воздуха 26 %).

В качестве измерительных электродов использовали алюминиевый и графитовый, в качестве охранного – медный; для обеспечения электрического контакта применяли токопроводящий клей «Контактол» (режим нагрева).

Характеристики солей, используемых в работе, представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Физические свойства кислых солей, используемых в исследовании [114, 116–118]

Характеристики	Соли			
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Na_2HPO_4	K_2HPO_4	KHSO_4
Mr, г/моль	132.07	141.96	174.18	136.17
ρ , г/см ³	1.62	2.07	2.33	2.50
$t_{\text{пл}}$, °C	155	40	282	210
$t_{\text{кип}}$, °C	490	490	-	-
$t_{\text{разл}}$, °C	70	–	-	300
Растворимость в воде при 20 °C, г/100г	69	7.66	159.8	53
Внешний вид	бесцветные кристаллы			
Кристаллогидраты $\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	$n = 2, 7, 12,$	$n = 3, 6.$	-

2.2 Методика получения механокомпозигов «кислая соль - природный цеолит»

Тонкодисперсную фракцию 50 г цеолитсодержащей породы (диаметр частиц $r < 50$ мкм) смешивали с 50 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и помещали в четырехбарабанный виброистиратель ИВС-4. Время процесса МА составляло 5 и 10 мин, что соответствует дозе механической энергии 1.20 и 2.40 кДж/г [126, 144].

Воздушно-сухую тонкодисперсную фракцию клиноптилолитсодержащих пород смешивали с кислыми солями ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KHSO_4) при соотношении 1:1, 2:1 и 3:1 мас. ч. и подвергали обработке в течение 3, 5 и 7 минут в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3, что соответствует дозам механической энергии 2.16, 3.60 и 5.04 кДж/г [153, 161-164, 167, 122-128].

Технологическая схема получения механокомпозитов дана на рисунке 2.5.

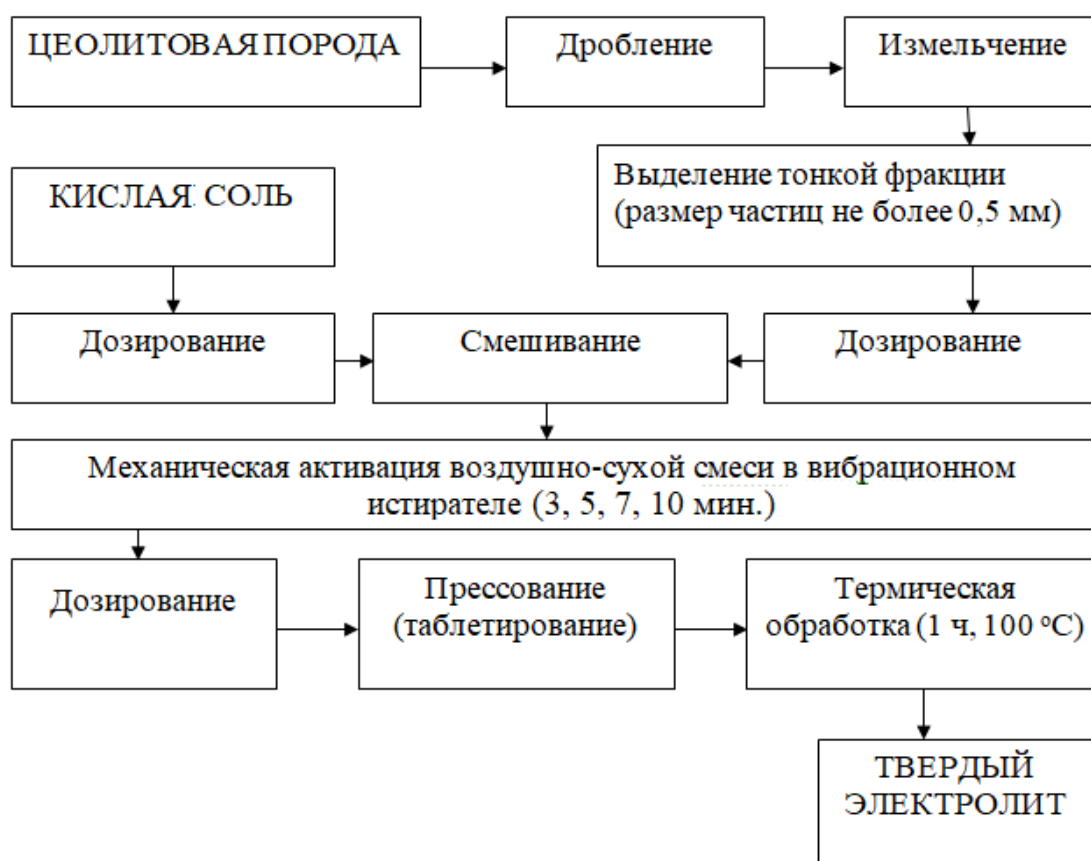


Рисунок 2.5 – Технологическая схема получения твердых электролитов «ионная соль – природный цеолит» [150]

Технические характеристики используемых в исследовании вибрационных истирателей приведены в таблице 2.5 [129], а маркировка образцов - в таблице А.1. Всего получено и исследовано 80 образцов [126, 167].

Таблица 2.5 – Технические характеристики аппаратов для проведения механоактивации

Характеристики	ИВС-4	ИВЧ-3
Крупность исходного материала, не более, мм	3	4
Количество помольных стаканов, шт.	4	3
Емкость одного помольного стакана, см ³	350	-
Полезная емкость одного помольного стакана, см	240	-
Частота колебаний, Гц	23.4	23.4
Установленная мощность, кВт	0.6	1.5
Масса изделия в сборе, кг	145	283
Навеска истираемой пробы в одной чаше, г, не более	50	50
Амплитуда колебаний рабочего органа, мм, не более	6	6
Габаритные размеры (Д; Ш; В), мм	1230; 570; 1180	683; 624; 970

2.3 Методы исследований и вычислений

Химический состав цеолитсодержащей породы определяли *атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)* с помощью эмиссионного спектрометра Optima 5300DV (167-403 нм) (PerkinElmer, США) [61, 121, 144].

Силикатный модуль M_c рассчитывали по формуле [121, 129, 144]:

$$M_c = \frac{\omega(\text{SiO}_2) \cdot 101,96}{\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 60,09}; \quad (2.1)$$

где 101.96 и 60.09 – молярные массы оксидов алюминия и кремния, г/моль;

ω - содержание компонентов, мас. %.

Весовым методом определяли массовое отношение влаги в образцах согласно ГОСТу 28268-89 [115] и насыпную плотность (ρ , г/см³) [129, 153].

Удельную поверхность измеряли *методом воздухопроницаемости* по объему воздуха, проходящего через материал при разрежении, используя прибор Товарова «Т-3» [106, 129]. Время проведения опыта определяли секундомером. Удельную поверхность порошкообразного материала вычисляли по формуле:

$$S = \frac{K}{\gamma} \times \sqrt{\frac{m^3}{(1-m)^2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\eta}} \cdot \sqrt{\tau} \quad (2.2)$$

где $K = 29.91$ – постоянная прибора;

γ – удельный вес образца, г/см³;

m – коэффициент пористости;

$\eta = 1.798 \times 10^{-4}$ Пз – вязкость воздуха;

τ - время опыта, с.

Удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота, используя модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и Ленгмюра, на установке Quantachrome NOVA 1200e [12, 18, 129, 144]. Образцы массой 0,12–0,22 г помещали в ячейку и подвергали вакуумированию при 373 К в течение 17 часов. Распределение пор по размерам изучали по изотерме десорбции, исходя из модели цилиндрических пор, методом Баррета-Джойнера-

Халенда (БДХ) [12, 18, 167]. Для всех полученных изотерм адсорбции уравнения БЭТ выполняются в интервале P/P_0 от 0,05 до 0,20 с коэффициентами корреляции $R^2 \geq 0,9999$.

Термическое поведение образцов изучали методами *дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)* и *термогравиметрическим анализом (ТГ)* с помощью синхронного термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (фирма NETZSCH, Германия) в платиновых тиглях, закрытых проницаемыми крышками, в динамической атмосфере аргона со скоростью 10 °С/мин в диапазоне температур 30-1000 °С [129, 144, 167]. Кинетические параметры процесса дегидратации – кажущуюся энергию активации (E_a) по уравнению Аррениуса в интервале температур от 50 до 125 °С рассчитывали в программе Excel 2007 на основе термогравиметрических данных по уравнению [20, 36, 129]:

$$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2.3)$$

и эмпирическому уравнению Бройдо:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = A - (E_a/RT) \quad (2.4)$$

где $\alpha = \Delta m_T / \Delta m_{850}$ – степень термического превращения образца;

$d\alpha/dT$ – скорость дегидратации;

$f(\alpha)$ – функция, которая дает максимальное значение коэффициента детерминации R^2 и характеризует наиболее типичные формально-кинетические уравнения в виде:

– уравнение трехмерной диффузии Яндера:

$$f(\alpha) = 1.5(1-(1-\alpha)^{1/3}) - 1(1-\alpha)^{2/3}; \quad (2.5)$$

– уравнение реакции второго порядка:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^2. \quad (2.6)$$

ИК-спектроскопия. ИК-спектры образцов регистрировали на Фурье-спектрометре SHIMADZU FTIR-8400S (4000–400 см^{-1}) на таблетках KBr с 0.1-5 вес.% композита [123, 144, 167]. Полосы поглощения в ИК-спектрах анализировали с помощью справочников [62, 7, 68]. Взаимодействие активных

центров в композитах оценивали по относительным интенсивностям п.п. в ИК-спектрах [21, 123, 127] методом базовой линии.

Кинетические параметры дегидратации образцов (кажущуюся энергию активации $E_{\text{акт}}$, предэкспоненциальный множитель A) определяли математической обработкой ДТГ- и ТГ-кривых с помощью программы Microsoft Excel [20, 130].

Кондуктометрический метод. Сопротивление водных суспензий композитов, полученных с помощью ИВС-4 с концентрацией 0.01, 0.4 или 4.0 мас. %, измеряли кондуктометром К1-4 УПК УПИ (термостат UTU-4). Электропроводность суспензий композитов, полученных с помощью ИВЧ-3 (0.2 мас.% в 50 см³ воды), измеряли кондуктометром HI 98304 DiST 4 [154, 161].

Истинную плотность образцов измеряли *пикнометрическим методом*, в качестве рабочей жидкости применяли керосин ТС-1 ($\rho = 0.78$ г/см³) [119, 130]. Пористость слоя определяли по истинной плотности и насыпной согласно уравнению [170]:

$$\varepsilon_{\text{сл}} = [1 - (1/\rho_{\text{н}} \cdot \rho_{\text{и}})] \cdot 100 \%, \quad (2.7)$$

Фазовый состав изучали с помощью метода *рентгеновской порошковой дифрактометрии* на дифрактометре ДРОН-3.0 (Cu K α , Ni-фильтр, 25 кВ, 20 мА) в диапазоне $2\theta = 3\text{--}55^\circ$ ($1^\circ/\text{мин}$) [129, 144, 167]. В качестве эталонных образцов для оценки относительной степени кристалличности клиноптилолита использовали немодифицированные механоактивированные клиноптилолитовые и клиноптилолит-стильбитовые породы [112, 113, 130, 144]. Относительную степень кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}}$) вычисляли по интенсивностям трех рефлексов клиноптилолита в области $2\theta = 22\text{--}26^\circ$ по формуле:

$$k_{\text{отн}} = \frac{\sum I/I_0}{\sum I_3/I_0} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где $\sum I/I_0$ – суммарная интенсивность рефлексов клиноптилолита для анализируемого образца;

$\sum I_3/I_0$ – суммарная интенсивность рефлексов клиноптилолита для эталонного образца [10, 112, 130].

Средний размер зерен в каждой фракции шлифзерна определяли *ситовым методом* [119, 153, 130] с помощью сит с размером отверстий, мм: 1.25; 0.90; 0.63; 0.315; 0.14; 0.08; 0.071.

Сканирующая электронная микроскопия. Морфологические и элементные характеристики образцов определяли методом СЭМ-ЭДС на РЭМ JSM-6510LV (JEOL, Япония) с ЭДС INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания) [129, 144, 167]. Пробоподготовка: нанесение порошка на двусторонний электропроводящий углеродный скотч и напыление платины – схема, обеспечивающая совместимость с ЭДС и достаточную электропроводность.

Для высокодетального морфологического анализа использовали *сканирующую электронную микроскопию* на РЭМ Supra 55VP (Carl Zeiss, Германия) в режиме вторично-эмиссионных электронов (5 кВ, $\times 50000$) [167]. Исследуемые минеральные порошки фиксировали на токопроводящей подложке и напыляли на поверхность платину (напылитель Q150T ES, Quorum Instruments, Великобритания) для минимизации зарядовых артефактов.

Сопротивление образцов измеряли *по трехэлектродной схеме* тераомметром Е6-13А (режим постоянного тока, 10 В) на таблетках (диаметр 1.6 см, толщина 3–4 мм), полученных воздушно-сухим прессованием (пресс ИП-1А-1000, $t = 25^\circ\text{C}$, $F = 20$ кН). Объемную проводимость рассчитывали по формуле [130, 131, 138, 147, 148, 149, 157, 169]:

$$\sigma_v = \frac{4l}{\pi d^2 R_v} \quad (2.9)$$

где l – толщина образца, см;

R_v – объемное сопротивление образца, Ом;

d – величина, см, определяемая таким образом:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (2.10)$$

где d_1 – диаметр измерительного электрода, см;

d_2 – внутренний диаметр охранного электрода, см [133, 169].

Энергию активации проводимости (E_a) рассчитывали по тангенсу угла наклона прямой $\ln\sigma = f(\frac{1}{T})$ [133]

Электрическое сопротивление в температурном диапазоне 340–580 °С измеряли на установке «Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокристаллической керамики и наноразмерных пленок» с помощью двухконтактной схемы в среде воздуха при постоянном токе [87, 126, 144, 162, 167]. Серебряные контактные электроды получали путем вжигания серебряной проводящей пасты на торцевых поверхностях таблеток. Для выгорания органических компонентов образцы после высушивания медленно нагревали до температуры 600 °С и выдерживали 60 мин, после чего медленно охлаждали.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Оценка фазового состава и дефектности цеолитно-солевых композитов

Композитные материалы на основе кислых солей и природных цеолитов перспективны для создания твердых электролитов [125-127]. Пористая структура цеолитов способствует равномерному распределению соли и созданию путей для миграции ионов, а их сочетание даёт синергетический эффект, улучшая ионную проводимость материала и термическую стабильность солей [9, 51, 169]. МА является эффективным методом получения таких композитов, вызывая глубокие структурные изменения: аморфизацию кристаллической решетки цеолита и полиморфные фазовые переходы [10, 15, 72, 109]. Для изучения этих процессов ключевым инструментом выступает рентгенофазовый анализ [10, 130, 144]. В диссертационной работе для оценки влияния режима механической активации композиты получали в двух виброистирателях: ИВС-4 (энергонапряженность 4 Вт/г; дозы механической энергии 1.2 и 2.4 кДж/г, что соответствует 5 и 10 минутам МА) и ИВЧ-3 (энергонапряженность 12 Вт/г; дозы механической энергии 2.16, 3.60 и 5.04 кДж/г, что соответствует 3, 5 и 7 минутам МА) [104, 126].

Установлено, что исходные цеолитсодержащие породы Холинского (КП-СТ) и Шивыртуйского (КП) месторождений состоят преимущественно из клиноптилолита (таблица 3.1, рисунок 3.1).

В составе первой породы, наряду с клиноптилолитом, идентифицируется стильбит. В составе пород выявлены примесные фазы: кварц и полевые шпаты – микроклин и анортит. Механоактивация индуцирует изоструктурные

превращения в рамках каркасной топологии HEU¹, сопровождающиеся локальной аморфизацией и перераспределением внекаркасных катионов (Na⁺, K⁺, Ca²⁺).

Таблица 3.1 – Фазовый состав, межплоскостные расстояния в области $2\theta, ^\circ = 20\text{--}23$, относительные интенсивности дифракционных рефлексов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности для механоактивированных образцов, полученных в виброистирателе ИВЧ-3

Образцы	Фазовый состав	d, Å			I/I ₀			k _{отн.}
КП-СТ	Кл; М; Ст; Кв	4.3395	3.9523	3.7737	145	1000	245	1.00
КП-СТ-ИЗ_3	Кл; Ст; М; Кв	4.3639	3.9689	3.7979	198	1000	234	1.03
КП-СТ-ИЗ_5	Гл; М; Ст; Кв'	4.2420	3.9750	3.7910	174	464	425	0.76
КП-СТ-ИЗ_7	Кл; М; Ст; Кв	4.2346	3.9754	3.7860	108	256	139	0.36
КП-СТ-И4_10	Гл; Ст; М; Н'	4.3447	3.9613	3.7762	211	651	215	0.77
КП	Кл; А; Кв	4.3624	3.9699	3.7946	67	600	222	1.00
КП-ИЗ_3	Кл; Кв	4.6521	3.9694	3.7817	249	1000	206	1.64
КП-ИЗ_5	Гл'; Кв'	4.3631	3.9678	3.7920	159	1000	230	1.56
КП-ИЗ_7	Кл'	4.3884	3.9822	3.4340	347	1000	579	2.17
КП-И4_10	Гл'; Кв'	4.3717	3.9786	3.7942	113	1000	207	1.49

Примечания:

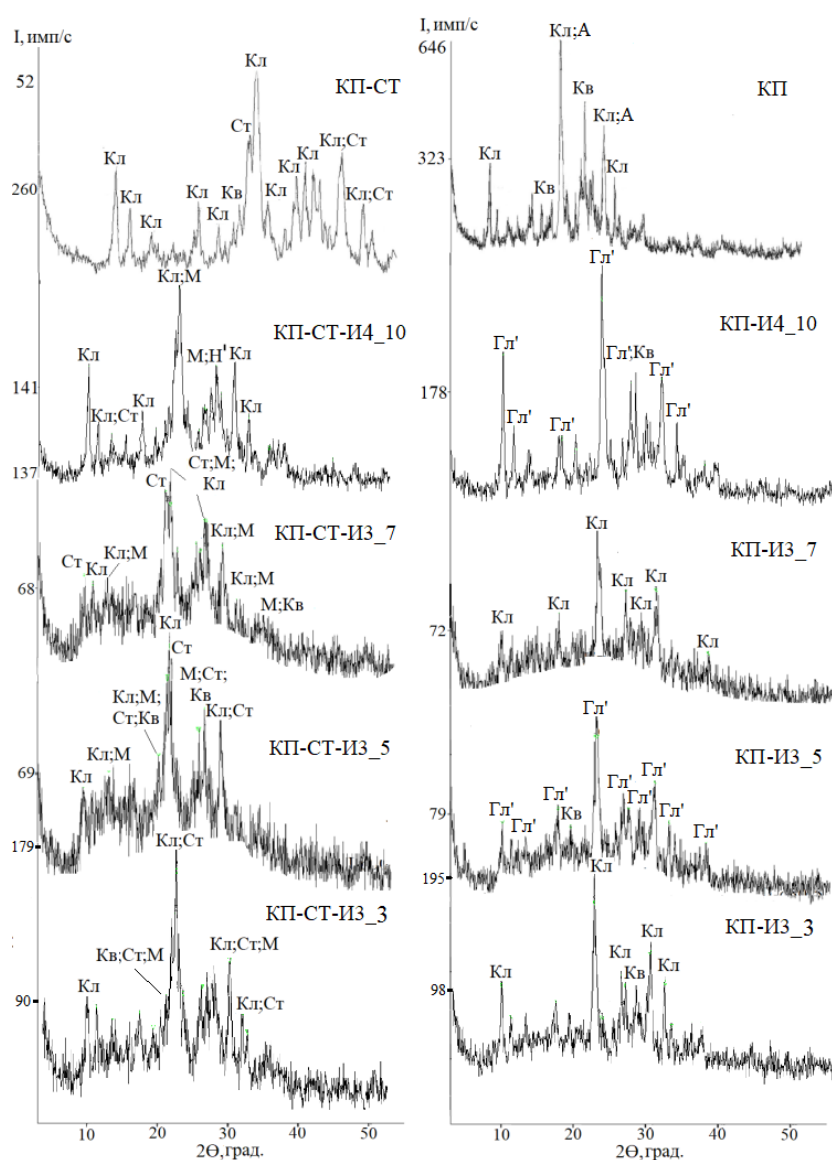
А	анортит	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	[01-085-1660]
Гл		CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·6H ₂ O	[00-013-0196]
Гл'	гейландит	Ca _{3.6} K _{0.8} Al _{8.8} Si _{27.4} O ₇₂ ·26.1H ₂ O	[00-053-1176]
Кв		SiO ₂	[01-085-0794];
Кв'	кварц		[01-083-2465];
Кл	клиноптилолит	(Na,K,Ca) ₆ (Si,Al) ₃₆ O ₇₂ ·20H ₂ O	[00-025-1349];
М	микроклин	KAlSi ₃ O ₈	[00-001-0705];
Н'	натролит	(Na _{15.68} Ca _{0.32})(Al _{16.32} Si _{23.68} O ₈₀)(H ₂ O) ₁₆	[01-074-0864];
Ст	стильбит	Ca ₄ Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂ ·32H ₂ O	[00-022-0518].

На рентгеновских дифрактограммах образцов КП-СТ-ИЗ_5, КП-СТ-И4_10, КП-ИЗ_5 и КП-И4_10 наблюдается изменение параметров элементарной ячейки, которое является следствием механоактивации и указывает на изоморфные замещения, изменение степени гидратации и дефектность структуры.

Известно [110, 136, 165], что клиноптилолит и гейландит имеют идентичный каркас и различаются соотношением Si/Al (более или равно 4.0 и

¹ Топология HEU (по классификации Международной цеолитной ассоциации, IZA) – трёхмерный алюмосиликатный каркас из тетраэдров [SiO₄]⁴⁻ и [AlO₄]⁵⁻, соединённых общими атомами кислорода. Отрицательный заряд системы взаимосвязанных каналов, сформированных восьмичленными (8-MR) и десятичленными (10-MR) кольцами атомов, компенсируется гидратированными внекаркасными катионами (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и др.). Клиноптилолит и гейландит относятся к типу HEU, различаясь соотношением Si/Al и набором внекаркасных катионов.

менее 4.0 соответственно) и природой внекаркасных катионов. Механохимическое воздействие, вызывая дефектообразование и потерю внекаркасных катионов в приповерхностном слое, изменяет его локальный состав, смещая его физико-химические характеристики в область, типичную для гейландита [111, 121, 122, 130, 136]. Рентгенофазовый анализ идентифицирует основную цеолитную фазу как гейландит (по справочным данным PDF-2) [112, 130, 144].



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

3, 5, 7, 10 – время механической активации, мин

(2.16, 3.60, 5.04, 2.40 кДж/г соответственно); Кл – клиноптилолит, Ст – стильбит, М –

микроклин, Кв – кварц, Гл' – гейландит, А – анортит, Н' – натролит

Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы исходных и механоактивированных в виброистирателе ИВЧ-3 клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород

Этот процесс с элементами локального растворения-репреципитации реализуется на фоне общего разупорядочения кристаллической структуры как механохимически индуцированная перестройка [10, 108, 111, 123, 130].

Фазовый анализ механоактивированных образцов (таблица 3.1) сильно зависит от энергонапряженности вибрационного истирателя (E , Вт/г) и длительности обработки [144, 167]. В образцах цеолитовых пород, механоактивированных в течение 7 мин (5.04 кДж/г), КП-СТ-ИЗ_7 и КП-ИЗ_7 – сохраняется клиноптилолит, что подтверждает его устойчивость в таких условиях. В то же время после 3 мин механоактивации (2.16 кДж/г) в образце КП-Т-ИЗ_3 признаки смещения в сторону формирования фазы гейландита не выявлены, что свидетельствует о пороговой чувствительности фазовых превращений к энергетическим параметрам обработки.

Перераспределение катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) в каналах каркаса и изменение степени гидратации напрямую влияют на параметры элементарной ячейки, прежде всего на параметры a , c и моноклинный угол β , что проявляется в смещении межплоскостных расстояний d и изменении относительной интенсивности рефлексов I/I_0 [110, 138] При этом стильбит (например, в образце КП-СТ-ИЗ_5) показал устойчивость к механохимическим воздействиям по сравнению с микроклином.

В результате механоактивации зафиксированы не только аморфизация стильбита и переход клиноптилолита в гейландит, но и образование новой фазы натролита (H') в образце КП-СТ-ИЗ_10, что свидетельствует о механохимической перестройке алюмосиликатного каркаса (рисунок 3.1).

Анализ интенсивностей дифракционных рефлексов (таблица 3.1) показывает изменение относительной степени кристалличности в ряду механоактивированных образцов. Наиболее выраженное падение $k_{\text{отн}}$ отмечено для образца КП-СТ-ИЗ_7 ($k_{\text{отн}}=0.36$), что связано с накоплением структурных дефектов и глубоким разупорядочением каркаса [10, 112]. Появление диффузного гало в области $2\theta=10-40^\circ$ [10, 109] наиболее выражено на дифрактограммах образцов КП-СТ-ИЗ_7, КП-ИЗ_7, подвергнутых механоактивации в течение 7 мин

(5.04 кДж/г), и свидетельствует о развитии структурного несовершенства и накоплении дефектов в кристаллической решетке. На дифрактограммах образцов, полученных с меньшей дозой механической энергии (2.16, 3.60 кДж/г), гало наблюдается в меньшей степени, а рефлексы сохраняют относительную четкость, что указывает на частичное сохранение дальнего порядка.

При интерпретации данных рентгенофазового анализа важно учитывать физический смысл величины $k_{отн}$ (относительной степени кристалличности). В настоящей работе за эталон при расчёте ($k_{отн}=1.0$) приняты механоактивированные без добавок образцы исходных цеолитовых пород – КП-СТ и КП. Значения $k_{отн}$, превышающие единицу для образцов КП-СТ-ИЗ_3, КП-ИЗ_3, КП-ИЗ_5, КП-ИЗ_7 и КП-И4_10 (таблица 3.1), не свидетельствуют об улучшении структурного порядка кристаллической решётки. Такой эффект обусловлен преимущественно морфологическими преобразованиями в ходе механоактивации, а именно агрегацией частиц и сохранением относительно крупных областей когерентного рассеяния по сравнению с эталонными образцами. При этом увеличивается интенсивность дифракционных рефлексов, а реальная степень дефектности алюмосиликатного каркаса может оставаться высокой. Так, максимальное значение $k_{отн}=2.17$, зафиксированное для образца КП-ИЗ_7, отражает именно морфологические изменения, а не повышение дальнего порядка в структуре. Значения $k_{отн}<0.5$ свидетельствуют о выраженной аморфизации и накоплении структурных дефектов. Это демонстрирует, в частности, образец КП-СТ-ИЗ_7 ($k_{отн}=0.36$), для которого характерно существенное разупорядочение кристаллической структуры. Диапазон значений относительной степени кристалличности $k_{отн}=0.5–1.0$ соответствует умеренной дефектности и указывает на частичное сохранение упорядоченности. Например, для образца КП-СТ-ИЗ_5 ($k_{отн}=0.76$) прослеживается баланс между сохранением дальнего порядка и развитием дефектов, обусловленных механохимическим воздействием.

В композитах, полученных в виброистирателе ИВС-4, помимо породообразующих цеолитовых фаз (клиноптилолит, стильбит),

идентифицируются микроклин, нахпоит, кварц, а также гидратированные и безводные формы солей (таблица 3.2; рисунок 3.2).

Таблица 3.2 - Фазовый состав, межплоскостные расстояния в области $2\theta, ^\circ = 22-23$, относительные интенсивности дифракционных рефлексов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности в механокомпозитах, полученных в виброистирателе ИВС-4

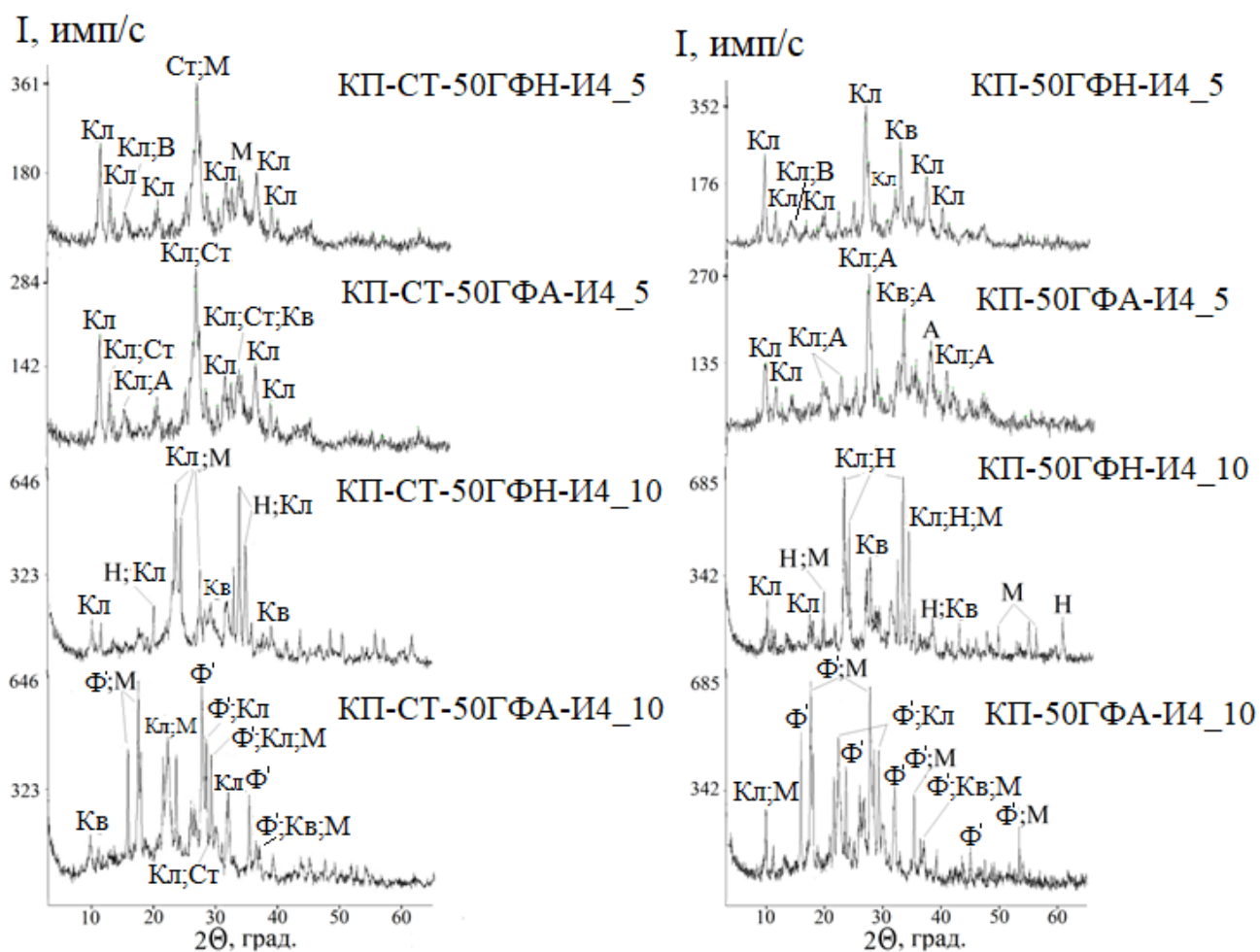
Образцы	Фазовый состав	d, Å			I/I ₀			k _{отн.}
КП-СТ-50ГФН-И4_5	Кл; В; Ст; М; Кв	3.928	3.785	3.558	610	178	73	1.17
КП-СТ-50ГФА-И4_5	Кл; Ст; А; Кв	3.962	3.771	3.550	631	156	119	1.23
КП-СТ-50ГФН-И4_10	Кл; Н; М; Кв	3.961	3.831	3.536	355	234	79	0.62
КП-СТ-50ГФА-И4_10	Кл; Кв; Ф'; М	4.000	3.775	3.560	169	146	113	0.39
КП-50ГФН-И4_5	Кл; В; Кв	3.991	3.801	3.564	1000	228	199	0.96
КП-50ГФА-И4_5	Кл; А; Кв	3.977	3.790	3.556	814	303	166	0.87
КП-50ГФН-И4_10	Кл; Н; М; Кв	3.962	3.828	3.541	363	213	90	0.47
КП-50ГФА-И4_10	Кл; М; Ф'; Кв	3.979	3.771	3.426	200	132	106	0.31

Примечания:

А	гидрат гидроимидфосфат аммония	$(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_6\text{NH}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	[00-013-0020];
В	гидрат гидрофосфата натрия	$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	[00-010-0191];
Кв	Кварц	SiO_2	[01-085-0794];
Кл	Клиноптилолит	$\text{Ca}_{3.6}\text{K}_{0.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{27.4}\text{O}_{72}\cdot 26.1\text{H}_2\text{O}$	[01-089-7540];
М	Микроклин	KAlSi_3O_8	[00-001-0705];
Н	Нахпоит	Na_2HPO_4	[00-035-0735];
Ст	Стильбит	$\text{Ca}_4\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	[00-022-0518];
Ф'	гидрофосфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	[00-008-0033].

При подведенной дозе механической энергии 1.2 кДж/г соли-модификаторы сохраняют часть гидратной воды в виде гидрата гидрофосфата натрия (В, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и гидрата гидроимидфосфата аммония (А, $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_2\text{O}_6\text{NH}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$), тогда как при удельной энергии 2.4 кДж/г происходит их механохимическая дегидратация с переходом в безводные формы – нахпоит (Н, Na_2HPO_4) и гидрофосфат аммония (Ф', $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).

Совместная МА клиноптилолит-стильбитовой породы с солями в течение 5 минут (1.2 кДж/г) приводит к повышению относительной степени кристалличности клиноптилолита до значений, превышающих 100%, – $k_{\text{отн}} = 1.17$ (КП-СТ-50ГФН-И4_5) и 1.23 (КП-СТ-50ГФА-И4_5). По сравнению с эталонным образцом механоактивированной породы без добавок (КП-СТ_5, $k_{\text{отн}} = 0.76$), это соответствует росту кристалличности на 54–62%. Значения $k_{\text{отн}} > 1.0$ свидетельствуют, что присутствие соли оказывает защитное (буферное) действие.



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. %;

5, 10 – время механической активации, мин (1.20, 2.40 кДж/г соответственно)

Кв – кварц, КЛ – клиноптилолит, М – микроклин, Ст – стильбит, В – гидрат гидрофосфата натрия, А – гидрат гидроимидфосфата аммония,

Н – гидрофосфат натрия, Ф – гидрофосфат аммония

Рисунок 3.2 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в виброистирателе ИВС-4 [144]

Частицы соли разделяют зерна цеолита, смягчают ударно-сдвиговые нагрузки и предотвращают глубокую аморфизацию кристаллической решетки, характерную для ударно-истирающего воздействия на воздушно-сухую цеолитовую породу без добавок. Однако увеличение времени воздействия до 10 минут (2.4 кДж/г) вызывает снижение этого показателя до $k_{\text{отн}} = 0.62$ и 0.39 (КП-СТ-50ГФН-И4_10 и КП-СТ-50ГФА-И4_10 соответственно). По сравнению с эталонным для них образцом 10-минутной активации (КП-СТ-И4_10, $k_{\text{отн}} = 0.77$) это соответствует

падению кристалличности на 20–49%, что свидетельствует о переходе от эффекта структурной защиты к доминированию процессов разупорядочения и накопления дефектов.

Сравнительный анализ механоактивации в виброистирателе ИВЧ-3 (1.5 кВт; 12 Вт/г) и ИВС-4 (0.6 кВт; 4 Вт/г) показывает, что рост энергонапряжённости приводит к более глубокой деструкции исходных фаз и к реализации механохимических превращений, не наблюдаемых при более «мягких» режимах [15, 104]. Основным отличием является появление гейландита в образцах, полученных в виброистирателе ИВЧ-3. Для образца КП-СТ-50ГФА-ИЗ_7 исчезновение рефлексов стильбита и появление гейландита объясняются деструкцией стильбита в локальной кислой среде (создаваемой $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) и изоструктурным превращением клиноптилолита в гейландит [124]. Частичная деалюминизация и катионный обмен приводят к обогащению структуры ионами Ca^{2+} и смещению параметров элементарной ячейки (a , c и моноклинного угла β) в область, соответствующую гейландиту (таблица 3.3, рисунок 3.3).

Преобразования реализуются в пределах одной каркасной топологии (HEU), о чём свидетельствует идентификация трёх модификаций гейландита (Гл, Гл', Гл''), различающихся степенью гидратации и катионным составом. Перераспределение внекаркасных катионов с изменением степени гидратации – прямые признаки механохимической перестройки цеолитной матрицы без разрушения алюмосиликатного каркаса. Концентрация соли выступает фактором, определяющим степень дефектности структуры цеолитной матрицы после механоактивации.

В цеолитовых системах с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ выявлено, что при высокой концентрации соли (50 мас.%) ионы NH_4^+ оказывают деструктивное влияние на кристаллическую решётку, и это проявляется в умеренной степени дефектности ($k_{\text{отн}}=0.91$ для КП-СТ-50ГФА-ИЗ_7). При снижении концентрации соли до 25–33 мас.% начинает преобладать защитный эффект агрегации, и относительная степень кристалличности клиноптилолита возрастает до значений 1.68–3.09.

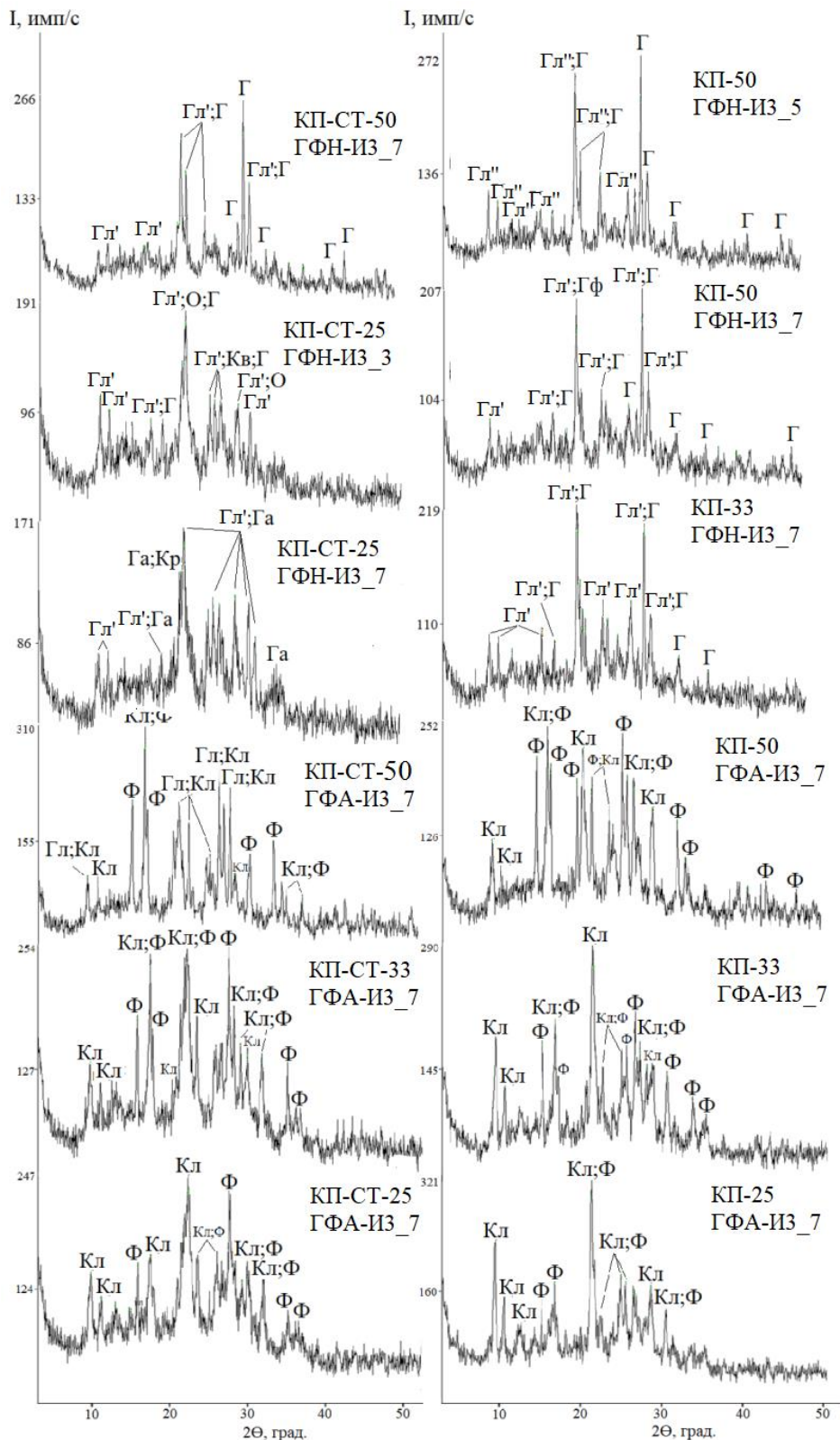
Таблица 3.3 – Фазовый состав, межплоскостные расстояния в области $2\theta, ^\circ = 22\text{--}23$, относительные интенсивности дифракционных рефлексов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности в механокомпозитах (КП-СТ/КП)-ГФН, полученных в виброистирателе ИВЧ-3

Образцы	Фазовый состав	d, Å			I/I ₀			<i>k_{отн.}</i>
КП-СТ-ИЗ 3	Кл'; Ст; М; Кв	4.3639	3.9689	3.7979	198	1000	234	1.03
КП-СТ-ИЗ 7	Кл'; М; Ст; Кв	4.2346	3.9754	3.7860	108	256	139	0.36
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 7	Гл'; Г'	4.2516	3.9814	3.8451	192	358	252	1.59
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 3	Гл'; Г; О; Кв; Кр	4.3608	3.9771	3.7839	273	677	250	0.84
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 7	Гл'; Га; Кр	4.2851	3.9736	3.7904	285	643	216	2.27
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 7	Гл; Кл; Ф; Кв	4.2444	3.9903	3.7716	96	220	145	0.91
КП-СТ-33ГФА-ИЗ 7	Кл; Ф	4.2540	3.9732	3.8870	271	337	240	1.68
КП-СТ-25ГФА-ИЗ 7	Кл; Ф	4.2310	3.9742	3.7708	220	1000	337	3.09
КП-ИЗ 5	Гл'; Кв'	4.3631	3.9678	3.7920	159	1000	230	1.56
КП-ИЗ 7	Кл'	4.3884	3.9822	3.4340	347	1000	579	2.17
КП-50ГФН-ИЗ 5	Гл''; Г	4.3859	3.9859	3.7250	146	470	68	0.49
КП-50ГФН-ИЗ 7	Гл'; Г	4.2554	3.9794	3.8471	217	536	238	0.51
КП-33ГФН-ИЗ 7	Гл'; Г	4.3593	3.9803	3.8430	168	535	235	0.49
КП-50ГФА-ИЗ 7	Кл; Ф	4.2654	3.9927	3.7712	171	988	245	0.73
КП-33ГФА-ИЗ 7	Кл; Ф'	4.2552	3.9704	3.7664	151	1000	190	0.70
КП-25ГФА-ИЗ 7	Кл; Ф	4.2613	3.9797	3.9212	66	698	462	0.64

Примечания:

Г	гидрофосфат натрия	Na ₂ HPO ₄	[01-086-0606];
Г'			[00-035-0735];
Га	дигидрофосфат натрия	NaH ₂ PO ₄	[00-011-0659];
Ф	фосфаммит	(NH ₄) ₂ HPO ₄	[01-070-1461];
Ф'			[00-029-0111];
Кл	клиноптилолит	(Na,K,Ca) ₆ (Si,Al) ₃₆ O ₇₂ ·20H ₂ O	[00-025-1349];
Гл		CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·7.5H ₂ O	[00-019-0211];
Гл'	гейландит	CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·6H ₂ O	[00-013-0196]
Гл''		Ca _{3.6} K _{0.8} Al _{8.8} Si _{27.4} O ₇₂ ·26.1H ₂ O	[00-053-1176]
Ст	стильбит	Ca ₄ Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂ ·32H ₂ O	[00-022-0518].
Кр	β-кристобалит	SiO ₂	[01-076-0939];
О	ортоклаз	K(Al,Fe)Si ₂ O ₈	[00-008-0048];
М	микроклин	KAlSi ₃ O ₈	[00-001-0705];
Кв			[01-085-0794];
Кв'	кварц	SiO ₂	[01-083-2465];

Это подчёркивает двойственную роль соли: при умеренных концентрациях она может выступать как буфер, разделяющий зёрна и снижающий ударные нагрузки, а при высоких – как фактор, усиливающий деструкцию. Различный характер влияния солей подтверждается сравнением влияния (NH₄)₂HPO₄ и Na₂HPO₄·12H₂O.



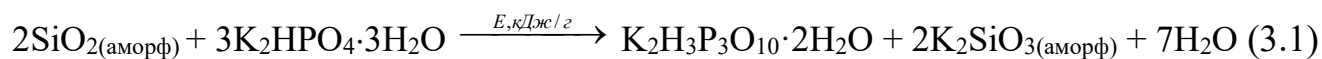
КП-СТ клиноптилолит-стильбитовая порода, КП – клиноптилолитовая порода;
ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 50, 33, 25 – содержание соли, мас. %;
3, 5, 7 – время механической активации, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г соответственно); Кл –
клиноптилолит; Гл, Гл', Гл'' – гейландит; Г, Г' – гидрофосфат натрия; Га – дигидрофосфат
натрия; Ф, Ф' – фосфаммит; Кр – кристобалит; М – микроклин; Кв – кварц

сунук 3.3 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в виброистирателе ИВЧ

Композиты с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ характеризуются более сбалансированным воздействием на структуру ($k_{\text{отн}}=0.49\text{--}0.51$), что может быть связано с иной подвижностью катионов Na^+ и особенностями их взаимодействия с цеолитной матрицей. Более высокие значения относительной степени кристалличности клиноптилолита в композитах на основе клиноптилолит-стильбитовой породы ($k_{\text{отн}}=1.59$ для КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7) по сравнению с клиноптилолитовой при прочих равных условиях ($k_{\text{отн}}=0.51$ для КП-50ГФН-ИЗ_7) отражают влияние исходного минерального состава на устойчивость структуры при механоактивации.

Полиморфные и химические превращения (переход кварца в низкотемпературный (или β -) кристобалит [59, 162], образование NaNH_2PO_4 , калиевое замещение в полевых шпатах с образованием ортоклаза) подтверждают высокую реакционную способность клиноптилолит-стильбитовых систем при механоактивации с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в виброистирателях с энергонапряженностью 12 Вт/г (ИВЧ-3) [15, 109]. Аморфизация микроклина в композитах с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ дополнительно указывает на селективность механохимического воздействия — устранение кристаллических фаз полевых шпатов может повышать селективность ионного переноса за счёт снижения вклада альтернативных (конкурирующих) каналов проводимости [138, 169].

Особенностью механоактивации композитов с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является образование полифосфатных фаз (таблица 3.4), состав которых определяется типом породы и концентрацией соли [167]. В клиноптилолитовой породе при 50 мас.% соли формируется триполифосфат калия (схема реакции 3.1), тогда как в клиноптилолит-стильбитовой породе при концентрациях 25–50 мас.% образуется гексаполифосфат калия (схема реакции 3.2).



Различие в продуктах поликонденсации (таблица 3.4, рисунок 3.4), вероятно, связано с разной реакционной средой, формируемой минеральными компонентами каждой из пород.

Таблица 3.4 – Фазовый состав, межплоскостные расстояния в области $2\theta, ^\circ = 22\text{--}23$, относительные интенсивности дифракционных рефлексов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности в механокомпозитах (КП-СТ/КП)-ГФК, полученных в виброистирателе ИВЧ-3

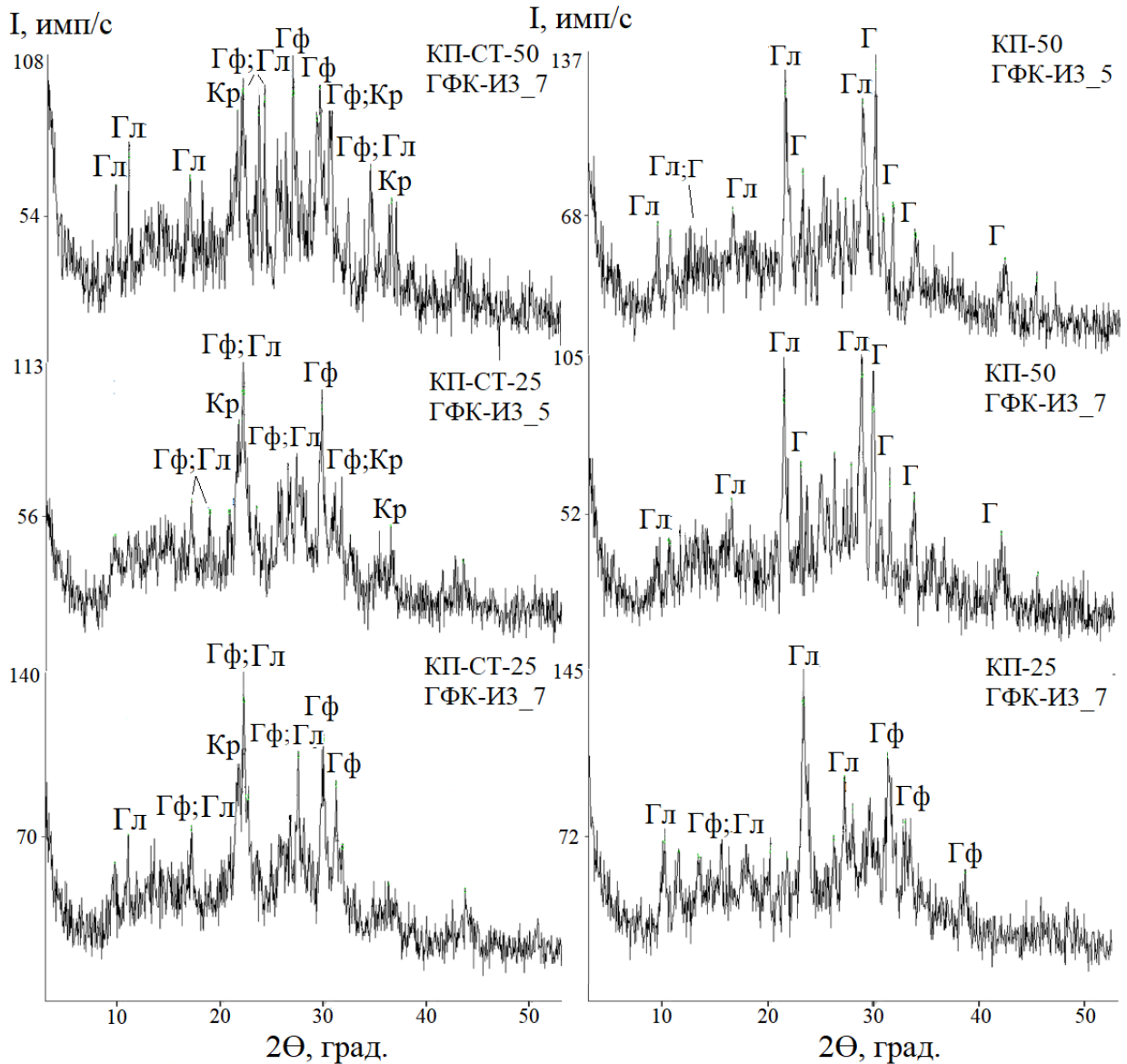
Образцы	Фазовый состав	d, Å			I/I ₀			k _{отн.}
КП-СТ-ИЗ 5	Гл; М; Ст; Кв'	4.2420	3.9750	3.7910	174	464	425	0.76
КП-СТ-ИЗ 7	Кл; М; Ст; Кв	4.2346	3.9754	3.7860	108	256	139	0.36
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 7	Гл; Кр; Гф	4.2072	3.9872	3.7730	236	525	276	2.06
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 5	Гл; Кр; Гф	4.2297	3.9873	3.7760	249	669	277	1.12
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 7	Гл; Кр; Гф	4.2462	3.9888	3.7781	255	729	262	2.47
КП-ИЗ 5	Гл'; Кв'	4.3631	3.9678	3.7920	159	1000	230	1.56
КП-ИЗ 7	Кл	4.3884	3.9822	3.4340	347	1000	579	2.17
КП-50ГФК-ИЗ 7	Гл; Г	-	3.9855	3.7137	0	889	269	0.60
КП-50ГФК-ИЗ 5	Гл; Г	-	3.9808	3.7119	0	421	510	0.67
КП-25ГФК-ИЗ 7	Гл; Гф	4.2624	3.9821	3.8093	219	1000	179	0.73

Примечания:

Гф	гидрат гидрофосфат калия	$\text{K}_{10}\text{P}_6\text{O}_{20}\cdot\text{H}_2\text{O}$	[00-014-0299];
Гл	Гейландит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[00-013-0196]
Гл'		$\text{Ca}_{3,6}\text{K}_{0,8}\text{Al}_{8,8}\text{Si}_{27,4}\text{O}_{72}\cdot 26,1\text{H}_2\text{O}$	[00-053-1176]
Г	гидрат гидрофосфата калия	$\text{K}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[00-041-0414]
Кл	Клиноптилолит	$(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_6(\text{Si},\text{Al})_{36}\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	[00-025-1349];
Кр	Кристобалит	SiO_2	[01-076-0939];
М	Микроклин	KAlSi_3O_8	[00-001-0705];
Ст	Стильбит	$\text{Ca}_4\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	[00-022-0518];
Кв'			[01-083-2465];
Кв	Кварц	SiO_2	[01-085-0794].

Образование гидратированных полифосфатных фаз ($\text{K}_{10}\text{P}_6\text{O}_{20}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) связано с потенциальным повышением ионной проводимости материала благодаря формированию дополнительных транспортных каналов для ионов K^+ на межфазной границе, что может быть использовано для разработки композитов с повышенной ионной подвижностью [167, 169]. Катион-замещенный переход клиноптилолита в гейландит в рамках топологии HEU реализуется в данном случае как в композитах на основе клиноптилолит-стильбитовой, так и клиноптилолитовой пород. При этом в образцах на основе клиноптилолитовой породы направление превращений практически не зависит от концентрации соли, что указывает на иницирующую роль модификатора-добавки.

В случае клиноптилолит-стильбитовой породы механоиндуцированные фазовые изменения носят более комплексный характер: происходит аморфизация стильбита и микроклина, а также полиморфный переход *кварц* $\rightarrow$ β -*кристобалит*.



КП-СТ клиноптилолит-стильбитовая порода, КП – клиноптилолитовая порода;
 ГФК – K_2HPO_4 ; 50, 25 – содержание соли, мас.%; 5, 7 – время механической активации, мин
 (3.60, 5.04 кДж/г соответственно); Гл – гейландит; Г – гидрат гидрофосфата калия; Гф – гидрат
 гидрофосфата калия; Кр – кристобалит

Рисунок 3.4 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в виброистирателе ИВЧ-3

Аморфизация гибкокаркасного стильбита сопровождается высвобождением катионов (Ca^{2+}), которые обогащают реакционную среду, инициируют изоморфное замещение Na^+ и K^+ на Ca^{2+} в структуре клиноптилолита и способствуют его преобразованию в гейландит.

Как уже было объяснено в этом разделе ранее, повышенные значения относительной степени кристалличности $k_{отн}=1.12-2.47$ в композитах на основе клиноптилолит-стильбитовой породы не свидетельствуют о снижении

дефектности, а отражают эффект агрегации частиц и сохранения крупных областей когерентного рассеяния. В композитах на основе клиноптилолитовой породы без стильбита значения $k_{отн}=0.60-0.73$ соответствуют умеренной дефектности без преобладающего вклада процесса агрегации, конкурирующего с диспергированием.

Для оценки термической стойкости полученных в результате механоактивации составов и самих цеолитов проведен РФА образцов после измерения электропроводности таблетированных образцов при повышенных температурах – после вжигания серебряной пасты и нагревания до 560°C (таблица 3.5; рисунок 3.5).

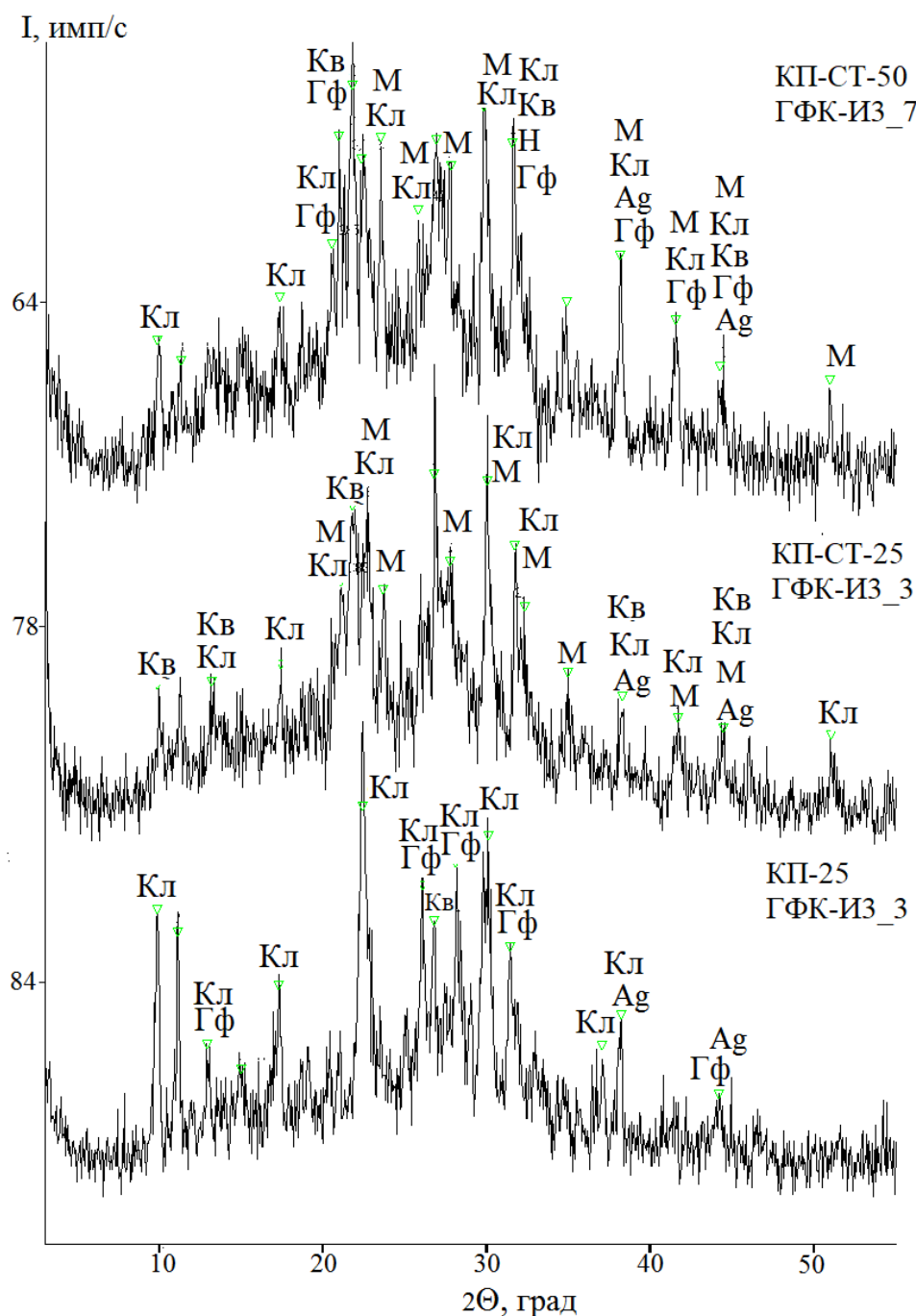
Таблица 3.5 - Фазовый состав, межплоскостные расстояния в области $2\theta,^{\circ} = 22-23$, относительные интенсивности дифракционных рефлексов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности в механокомпозитах «КП-СТ-ГФК/КП-ГФК», полученных в виброистрателе ИВЧ-3, после вжигания серебряной пасты и остывания нагретых до 560°C образцов

Образцы	Фазовый состав	d, Å			I/I ₀			$\Sigma I/I_0$
КП-СТ-25ГФК-ИЗ_3	М; Кл; Кр; Ag	3.921	-	-	130	-	-	130
КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7	М; Кл; Кр; Гс; Ga'; Ag	3.967	3.788	3.396	295	255	338	888
КП-25ГФК-ИЗ_3	Кл; Гс; Кв; Ag	3.950	3.787	3.416	911	292	475	1678

Примечания:

Га'	галит	NaCl	[01-075-0306];
Гс	пентагидрогенбисфосфат калия	$\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$	[01-071-0839];
Кл	клиноптилолит	$(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{2.44}\text{Ca}_{1.48})(\text{Al}_{6.59}\text{Si}_{29.41}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{28.64}$	[01-089-7539];
Кл'		$(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_6(\text{Si},\text{Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	[00-025-1349];
Кр	кристобалит	SiO_2	[01-076-0939];
М	микроклин	KAlSi_3O_8	[00-001-0705];
Ag	серебро	Ag	[01-089-3722];
Кв	кварц	SiO_2	[01-085-0794].

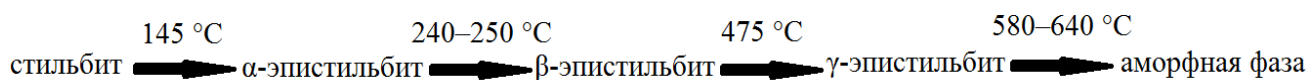
Наиболее выраженные термические изменения наблюдаются в композитах на основе клиноптилолит-стильбитовой породы. В образце КП-СТ-25ГФК-ИЗ_3 клиноптилолит фиксируется в сниженных количествах, что свидетельствует о его частичной аморфизации при температурах, достигающих 560°C . В составе КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7 клиноптилолит сохраняется, но с заметным снижением интенсивностей рефлексов ($I/I_0=295, 255, 338$).



КП-СТ клиноптилолит-стильбитовая порода, КП – клиноптилолитовая порода;
 ГФК – $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$; 25, 50 – содержание соли, мас.%; 3, 7 – время механической активации,
 мин (2.16, 5.04 кДж/г соответственно); Кл – клиноптилолит; Кв – кварц;
 М – микроклин; Гф – пентагидрогенбисфосфат калия; Аг – серебро
 Рисунок 3.5– Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в виброистирателе ИВЧ-3,
 после вжигания серебряной пасты и измерения электропроводности при нагревании до 560°C

Это указывает на нарушение упорядоченности кристаллической решётки и, вероятно, на дегидратацию и частичную деалюминизацию каркаса при повышенных температурах [165]. Полное исчезновение рефлексов стильбита на

дифрактограммах после нагрева до 560 °С согласуется с данными Aumento F. [5], описывающими термические превращения этого минерала:



Повышенная чувствительность стильбита к термическому воздействию обусловлена особенностями его строения: гибкокаркасная структура, стабилизированная преимущественно за счёт слабых взаимодействий через молекулы воды и катионы, сочетается с выраженной спайностью по (001) [5].

В композите на основе клиноптилолитовой породы (КП-25ГФК-ИЗ_3), напротив, клиноптилолит показал существенно более высокую термическую стабильность и интенсивности рефлексов остаются высокими ($I/I_0=911, 292, 475$). Различие в термической устойчивости клиноптилолита в двух типах пород связано с исходным фазовым составом. Наличие стильбита (гибкокаркасный цеолит топологии STI²) в клиноптилолит-стильбитовой породе способствует ускоренной деградации общей алюмосиликатной матрицы при нагревании за счёт высвобождения катионов и воды, а также локальных напряжений в структуре. Идентификация новых фаз – β -кристобалита, пентагидрогенбисфосфата калия и галита (таблица 3.5) – подтверждает протекание механохимически и термически индуцированных превращений. При этом сохранение неупорядоченного, но связного каркаса клиноптилолита даже при частичной аморфизации благоприятно для ионного транспорта. Трёхмерная целостность матрицы обеспечивает непрерывные пути миграции ионов, а дефекты и границы фаз дополнительно повышают подвижность носителей заряда [169]. Присутствие серебра (Ag) во всех образцах отражает технологию подготовки образцов для измерений электропроводности, и эта фаза не участвует в структурных превращениях.

² Топология STI (по классификации Международной цеолитной ассоциации, IZA) – трёхмерный алюмосиликатный каркас из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, соединённых атомами кислорода. Характеризуется системой каналов из 8-MR и 10-MR колец. Заряд каркаса компенсируется внекаркасными катионами и молекулами воды в полостях. Код STI отражает геометрию каркаса, а не состав – поэтому минералы с разной формулой (например, стильбит и стеллерит) могут иметь топологию STI, отличаясь соотношением Si/Al и природой катионов [110].

Наряду с миграцией ионов по каналам цеолита [9, 138], вклад в общую проводимость цеолитно-солевых композитов могут вносить характерные для аморфных и сильно дефектных материалов прыжковая проводимость, а также ионная проводимость по дефектам и границам [133, 167, 168]. Структурные дефекты, генерируемые при механоактивации, включают и так называемые «силанольные гнёзда» [109, 164], подходящие для образования сильных водородных связей и регулирования переноса протона через внутренние каналы цеолитов [1, 81, 138].

Композиты с KHSO_4 демонстрируют наиболее интенсивные фазовые изменения среди всех изученных систем, что обусловлено сочетанием высокоэнергетической механоактивации и локально формируемой кислой среды [109, 163]. Этот эффект проявляется в полиморфных переходах кварца в тридимит и низкотемпературный кристобалит (таблица 3.6, рисунок 3.6).

Реализация полиморфных переходов при значительно более низких температурах по сравнению с чисто термическим путём однозначно указывает на каталитическое действие кислой среды (KHSO_4). Протонирование поверхности SiO_2 в дополнение к разупорядочению снижает энергетический барьер перестройки кремнекислородного каркаса. Сохранение кристаллической фазы меркалита (KHSO_4) в ряде образцов (КП-50ГСК-ИЗ_5, КП-33ГСК-ИЗ_7, КП-25ГСК-ИЗ_5) свидетельствует о том, что в условиях механоактивации соль не всегда полностью расходуется в реакциях. При этом частичное сохранение кварца в составе КП-25ГСК-ИЗ_5 отражает пороговый характер фазового превращения. Так, при умеренной концентрации соли (25 мас.%) скорость полиморфного перехода недостаточна для полного превращения SiO_2 (таблица 3.6, рисунок 3.6).

Аморфизация стильбита и микроклина во всех модифицированных цеолитных системах согласуется с их повышенной чувствительностью к механохимическому воздействию и действию кислой среды. Гибкокаркасная структура стильбита (топология STI) особенно уязвима к деструкции [5, 109], а микроклин подвержен аморфизации при высоких локальных нагрузках [111, 112]. Появление фазы гейландита в составе КП-СТ-33ГСК-ИЗ_7 целесообразно

интерпретировать как результат механохимически индуцированного локального растворения-репреципитации [108, 110, 122].

Таблица 3.6 – Фазовый состав, межплоскостные расстояния в области $2\theta, ^\circ = 22\text{--}23$, относительные интенсивности дифракционных рефлексов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности в механокомпозитах (КП-СТ/КП)-ГСК, полученных в виброистрателе ИВЧ-3

Образцы	Фазовый состав	d, Å			I/I ₀			k _{отн.}
КП-СТ-ИЗ_7	Кл'; М; Ст; Кв	4.2346	3.9754	3.7860	108	256	139	0.36
КП-СТ-50ГСК-ИЗ_7	Кл'; Т; Гс'	4.4772	3.9812	3.8687	65	210	91	0.73
КП-СТ-33ГСК-ИЗ_7	Кл'; Кр'; Гс'; Гл	-	3.9740	-	0	402	0	0.80
КП-ИЗ_5	Гл'; Кв'	4.3631	3.9678	3.7920	159	1000	230	1.56
КП-ИЗ_7	Кл'	4.3884	3.9822	3.4340	347	1000	579	2.17
КП-50ГСК-ИЗ_5	Кл'; Мр; Т	4.3127	3.9721	3.8634	84	367	167	0.45
КП-33ГСК-ИЗ_7	Кл'; Т'; Мр	4.2952	3.9622	3.7870	394	941	96	0.74
КП-25ГСК-ИЗ_5	Кл'; Мр; Кв	4.3655	3.9785	3.8616	104	1000	468	1.13

Примечания:

Гл	гейландит	CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·7.5H ₂ O	[00-019-0211];
Гл'		Ca _{3,6} K _{0,8} Al _{8,8} Si _{27,4} O ₇₂ ·26.1H ₂ O	[00-053-1176]
Гс'	гидросульфат калия	K ₃ H(SO ₄) ₂	[00-052-0406];
Кв			[01-085-0794];
Кв'	кварц	SiO ₂	[01-083-2465];
Кл'	клиноптилолит	(Na,K,Ca) ₆ (Si,Al) ₃₆ O ₇₂ ·20H ₂ O	[00-025-1349];
Кр'	кристобалит	SiO ₂	[01-082-0512];
М	микроклин	KAlSi ₃ O ₈	[00-001-0705];
Мр	меркалит	KHSO ₄	[01-070-0184];
Ст	стильбит	Ca ₄ Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂ ·32H ₂ O	[00-022-0518];
Т			[01-083-1339];
Т'	тридимит	SiO ₂	[00-016-0152].

Деструкция стильбита поставляет в реакционную среду компоненты (Ca²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺), которые на фоне катион-замещенного перехода клиноптилолита (в рамках топологии HEU) обеспечивают формирование новой фазы с параметрами, соответствующими гейландиту [110, 136, 138]. Такой механизм согласуется с данными литературы [122].

Зависимость относительной степени кристалличности клиноптилолита от концентрации соли-модификатора отражает баланс между сохранением дальнего порядка и накоплением дефектов. Максимальное значение k_{отн.}=1.13, вычисленное по дифрактограмме образца КП-25ГСК-ИЗ_5, соответствует умеренной степени дефектности, тогда как снижение относительной степени кристалличности до

Рисунок 3.6 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в виброистирателе ИВЧ-3

Рентгенофазовый анализ цеолитно-солевых композитов выявил комплексный характер структурных превращений, обусловленных совместным действием механических нагрузок и химической активности солей-модификаторов:

1. Гибкокаркасный цеолит с топологией STI – стильбит под действием механических нагрузок 2.16–5.04 кДж/г и локальной кислой среды, создаваемой кислыми солями (KHSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$), преимущественно аморфизуется, его компоненты (Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+}) поступают в реакционную среду. При этом клиноптилолит претерпевает катион-замещенный переход в гейландиты в рамках топологии HEU: $CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 7.5H_2O$, $CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$ и $Ca_{3.6}K_{0.8}Al_{8.8}Si_{27.4}O_{72} \cdot 26.1H_2O$.

2. Механоактивация контролирует долю рентгеноаморфной фазы в цеолитной матрице. Относительная степень кристалличности клиноптилолита варьирует от 0.45 (КП-50ГСК-ИЗ_5) до 3.09 (КП-СТ-33ГФА-ИЗ_7). Значения $k_{отн} > 1.0$ в породах без соли означают агрегацию частиц и сохранение крупных областей когерентного рассеяния (КП-ИЗ_3, $k_{отн} = 1.64$; КП-ИЗ_7, $k_{отн} = 2.17$). В композитах, полученных при малой дозе подведенной механической энергии (1.2 кДж/г), к этому добавляется буферное действие солей ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$), которое проявляется в разделении зерен цеолита, смягчении ударно-сдвиговых нагрузок и предотвращении глубокой аморфизации.
3. При увеличении дозы механической энергии от 1.2 до 2.4 кДж/г происходит дегидратация гидратированных солей ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_3HP_2O_6NH \cdot 1.5H_2O$) до безводных форм (Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$). Это изменяет реакционную способность солей и фазовый состав цеолитовых композитов. В присутствии $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ реализуется конденсация гидрофосфат-анионов с образованием полифосфатных фаз ($K_{10}P_6O_{20} \cdot H_2O$ и $K_2H_3P_3O_{10} \cdot 2H_2O$), формирующих дополнительные каналы переноса K^+ по границе «соль/клиноптилолит». Соли $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ выступают в роли катализаторов механоиндуцированных полиморфных превращений кварца в β -кristобалит (в особенности $KHSO_4$) и в тридимит. Эти превращения протекают при значительно более низких температурах, чем при термическом воздействии, что, вероятно, обусловлено протонированием поверхности SiO_2 и снижением энергетического барьера.
4. Механическая активация приводит к аморфизации примесных минералов. Микроклин переходит в аморфное состояние в композитах с $(NH_4)_2HPO_4$ и $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$. Устранение кристаллических фаз полевых шпатов может

повышать селективность ионного переноса за счёт снижения вклада конкурирующих каналов проводимости.

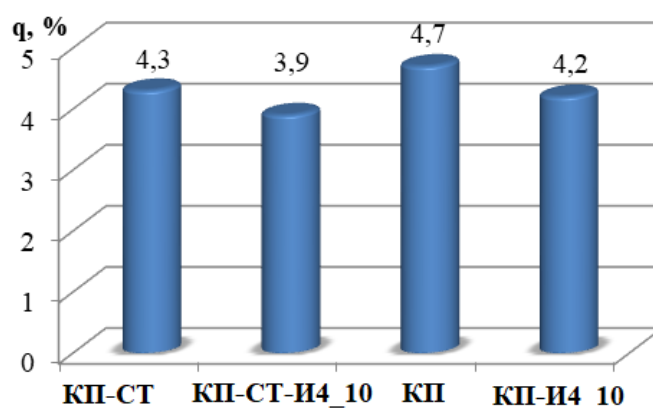
5. Различные соли-модификаторы выполняют функцию активных минерализаторов, изменяющих кристаллическую структуру цеолитов: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ вызывает контрастные изменения степени кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}}$ в диапазоне 0.64–3.09 в зависимости от концентрации); $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ оказывает более сбалансированное воздействие ($k_{\text{отн}}=0.47–0.51$); $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ инициирует конденсацию анионов с образованием проводящих полифосфатных фаз; KHSO_4 наиболее эффективно катализирует полиморфные переходы SiO_2 .
6. Оптимальное соотношение кристаллической и аморфной фаз, регулируемое составом соли, временем обработки и энергонапряженностью виброистирателя, обеспечивает эксплуатационные свойства композитов: умеренная аморфизация ($k_{\text{отн}}=0.5–0.7$) с присутствием полифосфатных фаз способствует высокой ионной проводимости, тогда как повышенная кристалличность ($k_{\text{отн}}>1.0$) предпочтительна для материалов, требующих термической стабильности.

3.2 Исследование физических свойств цеолитно-солевых композитов

Композиты имеют важное значение для разработки новых материалов с уникальными свойствами [12, 54, 126]. Направленное изменение физико-химических свойств приведет к улучшению характеристик композитов на основе кислых солей и природных цеолитов [126, 144, 167]. Плотность композитов влияет на их механическую прочность и электропроводность [161, 167, 169], а регулирование плотности повышает механическую устойчивость материалов [122, 167, 169, 170]. Управление гигроскопической влажностью композитов на основе природных цеолитов и кислых солей позволит достичь высокой электропроводности, что важно в условиях изменяемой относительной влажности

[144, 150, 151]. Благодаря высокой гигроскопичности цеолиты подходят для создания материалов, стабильных в различных климатических условиях [12, 124, 129]. Увеличение удельной поверхности улучшает адсорбционные свойства и активность материалов, что важно для повышения их функциональности [12, 18, 129].

Повышение температуры приводит к десорбции воды из цеолитов, уменьшая массовую долю влаги (q , %). МА снижает q в клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых породах на 9.3 и 10.6 % соответственно (рисунок 3.7) [121, 164, 167].



КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода, КП – клиноптилолитовая порода;
10 - время МА, мин (2.4 кДж/г)

Рисунок 3.7 – Изменение гигроскопической влажности цеолитсодержащих пород в результате МА

Дегидратация улучшает физико-химические свойства исходных цеолитов, повышает доступность активных центров и термическую стабильность, делая их более пригодными для адсорбции, ионного обмена и катализа. Как видно из таблицы 19, влажность композитов варьируется в широких пределах: от 2.1 (КП-СТ-50ГФК-ИЗ_3) до 7.5 % (КП-СТ-50ГФА-ИЗ_3), при этом изменение влажности (δq) относительно контрольных образцов составляет от -52.3 до $+78.0$ %. Однако МА по-разному влияет на влажность цеолитно-солевых композитов. Для цеолитных образцов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ влажность увеличивается (до 7.5 %) из-за гигроскопичности, а для составов с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и KHSO_4 , напротив, она уменьшается из-за структурных изменений (таблица 3.7). Наибольшее снижение

влажности (до -52.3%) характерно для цеолитных композитов с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (таблица 3.7). Оптимальное время механической активации, предотвращающее чрезмерную дегидратацию композита, составляет около 5 минут (3.60 кДж/г).

Таблица 3.7 – Гигроскопическая влажность и максимальная влагоёмкость композитов «кислая соль – природный цеолит»: абсолютные значения и относительные отклонения от значений для образцов сравнения (эталон)

Образцы	q, %	δq , %*	q_{max} , %	Образцы	q, %	δq , %*	q_{max} , %
1	2	3	4	5	6	7	8
КП-СТ-ИЗ 3 (эталон)	4.4	0	-	КП-ИЗ 3 (эталон)	4.7	0	-
КП-СТ-ИЗ 5 (эталон)	4.1	0	-	КП-ИЗ 5 (эталон)	4.5	0	-
КП-СТ-ИЗ 7 (эталон)	4.0	0	-	КП-ИЗ 7 (эталон)	4.3	0	-
КП-СТ-50ГФН-И4 5	5.2	26.8	-	КП-50ГФН-И4 5	5.5	22.2	-
КП-СТ-50ГФН-И4 10	3.7	-15.9	-	КП-50ГФН-И4 10	3.3	-29.8	-
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 3	2.6	-40.9	45.6	КП-50ГФН-ИЗ 3	4.5	-4.3	59.2
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 5	2.3	-43.9	41.9	КП-50ГФН-ИЗ 5	3.8	-15.6	55.6
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 7	2.2	-45.0	43.4	КП-50ГФН-ИЗ 7	3.5	-18.6	52.1
КП-СТ-33ГФН-ИЗ 3	7.1	61.4	37.0	КП-33ГФН-ИЗ 3	3.7	-21.3	35.7
КП-СТ-33ГФН-ИЗ 5	5.7	39.0	24.7	КП-33ГФН-ИЗ 5	3.8	-15.6	65.0
КП-СТ-33ГФН-ИЗ 7	5.3	32.5	53.1	КП-33ГФН-ИЗ 7	4.5	4.7	38.9
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 3	4.1	-6.8	57.1	КП-25ГФН-ИЗ 3	3.6	-23.4	39.4
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 5	3.1	-24.4	44.5	КП-25ГФН-ИЗ 5	4.2	-6.7	22.3
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 7	3.4	-15.0	25.4	КП-25ГФН-ИЗ 7	3.8	-11.6	26.9
КП-СТ-50ГФА-И4 5	7.2	75.6	-	КП-50ГФА-И4 5	6.2	37.8	-
КП-СТ-50ГФА-И4 10	4.7	17.5	-	КП-50ГФА-И4 10	6.0	39.5	-
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 3	7.5	70.5	65.2	КП-50ГФА-ИЗ 3	4.3	-8.5	58.7
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 5	6.1	48.8	52.2	КП-50ГФА-ИЗ 5	5.8	28.9	54.9
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 7	4.1	2.5	46.7	КП-50ГФА-ИЗ 7	6.0	39.5	55.3
КП-СТ-33ГФА-ИЗ 3	6.8	54.5	41.5	КП-33ГФА-ИЗ 3	5.2	10.6	51.9
КП-СТ-33ГФА-ИЗ 5	7.3	78.0	26.1	КП-33ГФА-ИЗ 5	5.8	28.9	51.4
КП-СТ-33ГФА-ИЗ 7	6.5	62.5	39.2	КП-33ГФА-ИЗ 7	5.7	32.6	49.9
КП-СТ-25ГФА-ИЗ 3	5.8	31.8	36.4	КП-25ГФА-ИЗ 3	5.8	23.4	60.9
КП-СТ-25ГФА-ИЗ 5	5.6	36.6	28.8	КП-25ГФА-ИЗ 5	4.1	-8.9	57.1
КП-СТ-25ГФА-ИЗ 7	6.1	52.5	19.6	КП-25ГФА-ИЗ 7	5.6	30.2	54.7
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 3	2.1	-52.3	76.8	КП-50ГФК-ИЗ 3	3.5	-25.5	54.0
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 5	3.4	-17.1	62.2	КП-50ГФК-ИЗ 5	4.4	-2.2	40.0
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 7	3.5	-12.5	73.7	КП-50ГФК-ИЗ 7	4.5	4.7	62.6
КП-СТ-33ГФК-ИЗ 3	3.9	-11.4	56.6	КП-33ГФК-ИЗ 3	3.2	-31.9	61.8
КП-СТ-33ГФК-ИЗ 5	3.9	-4.9	56.0	КП-33ГФК-ИЗ 5	3.4	-24.4	45.0
КП-СТ-33ГФК-ИЗ 7	4.3	7.5	46.7	КП-33ГФК-ИЗ 7	3.4	-20.9	76.4
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 3	2.6	-40.9	38.6	КП-25ГФК-ИЗ 3	3.8	-19.1	30.2
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 5	4.0	-2.4	52.5	КП-25ГФК-ИЗ 5	4.0	-11.1	32.0
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 7	4.1	2.5	19.0	КП-25ГФК-ИЗ 7	4.2	-2.3	33.2
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 3	3.3	-25.0	63.7	КП-50ГСК-ИЗ 3	3.4	-27.7	54.0
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 5	3.0	-26.8	61.5	КП-50ГСК-ИЗ 5	4.3	-4.4	33.8
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 7	3.0	-25.0	61.3	КП-50ГСК-ИЗ 7	4.5	4.7	41.0

Окончание таблицы 3.7							
1	2	3	4	5	6	7	8
КП-СТ-33ГСК-ИЗ 3	3.7	-15.9	49.9	КП-33ГСК-ИЗ 3	4.8	2.1	12.9
КП-СТ-33ГСК-ИЗ 5	4.5	9.8	15.2	КП-33ГСК-ИЗ 5	5.0	11.1	12.0
КП-СТ-33ГСК-ИЗ 7	3.7	-7.5	19.5	КП-33ГСК-ИЗ 7	5.0	16.3	16.3
КП-СТ-25ГСК-ИЗ 3	4.6	4.5	25.4	КП-25ГСК-ИЗ 3	4.7	0.0	14.5
КП-СТ-25ГСК-ИЗ 5	5.5	34.1	18.1	КП-25ГСК-ИЗ 5	4.9	8.9	23.1
КП-СТ-25ГСК-ИЗ 7	4.2	5.0	18.8	КП-25ГСК-ИЗ 7	4.3	0.0	19.5

Примечание. «–» – не определяли.

Соотношение цеолит:соль является фактором, определяющим гигроскопическую влажность композитов. Для цеолитных составов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ наибольшая влажность достигается при эквимассовом соотношении цеолит:соль, а для KHSO_4 – при соотношении 3:1 мас. ч. (таблица 3.7).

Увеличение времени МА приводит к снижению гигроскопической влажности цеолитов (до 52.3 % относительно контрольных образцов – механоактивированных в таких же условиях, но без соли) из-за локального разогрева материала [121, 164, 167]. Основной вклад в снижение доступного объёма для кластеров воды вносит механохимическая деструкция, которая вызывает накопление точечных дефектов в алюмосиликатном каркасе, частичную аморфизацию стенок каналов, миграцию внекаркасных катионов с изменением их гидратного окружения. Композиты на основе клиноптилолит-стильбитовой породы показали большую гигроскопичность, чем аналоги на основе клиноптилолитовой породы, которая снижается на 55–66 % (по максимальной влагоёмкости) с уменьшением содержания соли от 50 до 25 мас. %. Максимальной влагоемкостью (до ~77 %) обладают цеолитные образцы с солью $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (таблица 32), а наименьшей – с солью KHSO_4 (3 % у образца КП-СТ-50ГСК-ИЗ_5).

МА существенно изменяет физические характеристики исследуемых цеолитных и цеолитно-солевых систем. Как следует из таблицы 3.8, истинная плотность большинства композитов возрастает по сравнению с исходными породами (КП-СТ и КП) за счет введения солей, тогда как насыпная плотность и пористость слоя изменяются разнонаправленно.

Таблица 3.8 – Физические характеристики образцов: истинная и насыпная плотность (ρ_i и ρ_n), пористость слоя ($\epsilon_{сл}$) и удельная поверхность по Товарову ($S_{уд}$)

Образцы	ρ_i , г/см ³	ρ_n , г/см ³	$\epsilon_{сл}$, %	$S_{уд}$, м ² /г	Образцы	ρ_i , г/см ³	ρ_n , г/см ³	$\epsilon_{сл}$, %	$S_{уд}$, м ² /г
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КП-СТ	1.95			0.182	КП	2.14			0.145
КП-СТ-ИЗ 3	2.13	1.06	56	–	КП-ИЗ 3	2.26	0.92	52	–
КП-СТ-ИЗ 5	2.33	0.95	55	–	КП-ИЗ 5	2.25	0.87	49	–
КП-СТ-ИЗ 7	2.44	1.07	62	–	КП-ИЗ 7	2.21	0.90	50	–
КП-СТ-И4 10	2.06	0.61	20	2.541	КП-И4 10	2.14	0.56	16	2.301
КП-СТ-50ГФН-И4 5	2.78	0.59	39	2.230	КП-50ГФН-И4 5	2.68	0.65	42	1.976
КП-СТ-50ГФН-И4 10	2.08	0.63	23	1.559	КП-50ГФН-И4 10	2.12	0.61	23	1.450
КП-СТ-50ГФА-И4 5	2.18	0.55	17	1.232	КП-50ГФА-И4 5	2.27	0.55	20	1.660
КП-СТ-50ГФА-И4 10	1.78	0.62	9	0.601	КП-50ГФА-И4 10	1.78	0.65	14	0.922
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 3	2.11	0.87	46	1.216	КП-СТ-50ГФК-ИЗ 3	2.33	1.16	58	0.472
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 5	2.19	0.97	53	1.263	КП-СТ-50ГФК-ИЗ 5	2.59	1.28	64	0.661
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 7	2.28	1.03	57	1.336	КП-СТ-50ГФК-ИЗ 7	2.45	0.75	46	0.487
КП-СТ-33ГФН-ИЗ 3	2.03	1.05	53	0.958	КП-СТ-33ГФК-ИЗ 3	2.04	1.15	59	0.146
КП-СТ-33ГФН-ИЗ 5	2.17	1.05	56	1.478	КП-СТ-33ГФК-ИЗ 5	2.10	1.15	56	0.569
КП-СТ-33ГФН-ИЗ 7	2.14	1.04	55	1.684	КП-СТ-33ГФК-ИЗ 7	2.13	1.09	59	0.814
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 3	2.19	1.14	60	0.805	КП-СТ-25ГФК-ИЗ 3	2.04	1.12	56	0.442
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 5	1.98	1.11	54	1.042	КП-СТ-25ГФК-ИЗ 5	2.13	0.94	50	0.952
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 7	2.05	1.02	52	1.052	КП-СТ-25ГФК-ИЗ 7	2.05	1.03	54	1.266
КП-50ГФН-ИЗ 3	2.10	0.98	51	0.961	КП-50ГФК-ИЗ 3	2.19	1.10	58	0.796
КП-50ГФН-ИЗ 5	2.20	1.04	56	1.152	КП-50ГФК-ИЗ 5	2.25	1.19	60	0.674
КП-50ГФН-ИЗ 7	2.10	1.03	54	1.260	КП-50ГФК-ИЗ 7	2.29	0.68	36	0.719
КП-33ГФН-ИЗ 3	2.00	0.85	41	1.325	КП-33ГФК-ИЗ 3	1.96	0.88	52	0.115
КП-33ГФН-ИЗ 5	2.15	1.00	53	1.228	КП-33ГФК-ИЗ 5	2.44	0.98	50	1.154
КП-33ГФН-ИЗ 7	2.09	0.97	51	1.261	КП-33ГФК-ИЗ 7	2.06	0.93	48	0.896
КП-25ГФН-ИЗ 3	2.08	1.01	52	1.373	КП-25ГФК-ИЗ 3	2.07	1.19	59	0.548

Окончание таблицы 3.8									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КП-25ГФН-ИЗ_5	2.04	0.96	49	1.469	КП-25ГФК-ИЗ_5	2.15	0.99	53	1.374
КП-25ГФН-ИЗ_7	1.94	0.95	46	1.708	КП-25ГФК-ИЗ_7	2.12	0.88	47	1.777
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_3	1.81	0.83	33	0.934	КП-СТ-50ГСК-ИЗ_3	2.06	1.16	58	0.487
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_5	1.84	0.88	38	1.062	КП-СТ-50ГСК-ИЗ_5	2.16	1.28	64	0.595
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_7	1.70	0.89	34	0.651	КП-СТ-50ГСК-ИЗ_7	2.17	1.33	65	0.263
КП-СТ-33ГФА-ИЗ_3	1.91	1.00	48	0.923	КП-СТ-33ГСК-ИЗ_3	2.10	1.15	59	0.471
КП-СТ-33ГФА-ИЗ_5	1.99	1.01	50	0.976	КП-СТ-33ГСК-ИЗ_5	1.96	1.15	56	0.348
КП-СТ-33ГФА-ИЗ_7	1.87	1.02	48	0.708	КП-СТ-33ГСК-ИЗ_7	2.23	1.09	59	0.620
КП-СТ-25ГФА-ИЗ_3	1.88	1.03	48	0.948	КП-СТ-25ГСК-ИЗ_3	2.05	1.05	54	0.695
КП-СТ-25ГФА-ИЗ_5	2.11	1.01	53	1.137	КП-СТ-25ГСК-ИЗ_5	2.09	1.08	56	0.712
КП-СТ-25ГФА-ИЗ_7	2.03	0.87	43	0.870	КП-СТ-25ГСК-ИЗ_7	2.09	1.03	54	0.850
КП-50ГФА-ИЗ_3	1.80	0.89	38	1.005	КП-50ГСК-ИЗ_3	2.18	1.10	58	0.541
КП-50ГФА-ИЗ_5	1.69	0.86	31	0.847	КП-50ГСК-ИЗ_5	2.11	1.19	60	0.395
КП-50ГФА-ИЗ_7	1.68	0.86	31	0.501	КП-50ГСК-ИЗ_7	2.22	1.25	64	0.380
КП-33ГФА-ИЗ_3	1.76	0.78	27	1.099	КП-33ГСК-ИЗ_3	2.37	0.88	52	1.014
КП-33ГФА-ИЗ_5	1.99	0.79	36	1.307	КП-33ГСК-ИЗ_5	2.04	0.98	50	0.648
КП-33ГФА-ИЗ_7	1.89	0.81	35	1.130	КП-33ГСК-ИЗ_7	2.08	0.93	48	0.714
КП-25ГФА-ИЗ_3	1.90	0.88	40	1.109	КП-25ГСК-ИЗ_3	2.14	0.78	40	0.133
КП-25ГФА-ИЗ_5	1.96	0.85	40	1.462	КП-25ГСК-ИЗ_5	2.14	0.81	42	1.380
КП-25ГФА-ИЗ_7	1.93	0.86	40	1.291	КП-25ГСК-ИЗ_7	2.15	0.88	47	1.165

Примечание. «—» – не определяли.

Например, для композита КП-СТ-50ГФН-ИЗ_5 эквивалентного состава из клиноптилолит-стильбитовой породы и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ истинная плотность достигает 2.78 г/см³ при насыпной плотности 0.59 г/см³ и пористости слоя 39 %.

Снижение у образца КП-СТ-50ГФА-И4_10 эквимассового состава из клиноптилолит-стильбитовой породы и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ насыпной плотности до 0.62 г/см^3 свидетельствует о формировании рыхлых пористых структур [129, 144].

Значения удельной поверхности исходных клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород незначительно отличаются, что обусловлено их близким фазовым составом (раздел 3.1) [129, 144]. Согласно данным, приведенным в таблице 3.8, удельная поверхность по Товарову ($S_{\text{уд}}$) для клиноптилолит-стильбитовой породы составляет 0.18 , а для клиноптилолитовой – $0.15 \text{ м}^2/\text{г}$. После МА в виброистирателе ИВС-4 в течение 10 мин (2.40 кДж/г) она возрастает в 14 и 16 раз соответственно [129, 144, 167]. Подбор соли, времени МА и энергонапряжённости виброистирателя существенно влияет на удельную поверхность композитов. Так, для клиноптилолит-стильбитовой породы её удаётся повысить в 3–12 раз, а для клиноптилолитовой – в 1–14 раз.

Характер возрастания площади поверхности определяется типом оборудования. При использовании виброистирателя ИВЧ-3 (3–7 мин, $2.16\text{--}5.04 \text{ кДж/г}$) в одних составах наблюдается агрегация частиц, в других – до 10–12-кратного превышения исходного значения удельной поверхности. Применение виброистирателя ИВС-4 (5, 10 мин, $1.2, 2.4 \text{ кДж/г}$) обеспечивает более стабильный результат. Для эквимассовых составов с солью $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (КП-СТ-50ГФН-И4 и КП-50ГФН-И4) достаточно 5 минут МА (1.20 кДж/г), чтобы увеличить удельную поверхность в 12 и 14 раз соответственно. При увеличении времени до 10 минут (2.40 кДж/г) эффект снижается до 9- и 10-кратного роста. Максимальные значения удельной поверхности достигают $\sim 2.2 \text{ м}^2/\text{г}$ для клиноптилолит-стильбитовой матрицы и $1.98 \text{ м}^2/\text{г}$ для клиноптилолитовой (таблица 3.8). В случае эквимассовых образцов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (КП-СТ-50ГФА-И4 и КП-50ГФА-И4) после 5 минут совместной МА (1.20 кДж/г) удельная поверхность превышает исходную в 7 и 11 раз, а после 10 минут (2.40 кДж/г) – в 3 и 6 раз.

Изучение физических характеристик гравиметрическим методом и методом воздухопроницаемости позволило установить следующее:

1. Ударно-истирательная активация цеолитно-солевых систем снижает содержание свободной влаги за счёт дегидратации и локального разогрева. При механической обработке свыше 7 мин этот эффект ослабевает, что сопровождается ростом удельной поверхности (до $2.23 \text{ м}^2/\text{г}$ для клиноптилолит-стильбитовых и до $1.98 \text{ м}^2/\text{г}$ для клиноптилолитовых образцов) и изменением насыпной плотности ($0.55\text{--}1.33 \text{ г}/\text{см}^3$), указывающими на структурные перестройки.
2. Уменьшение доли KHSO_4 с 50 до 25 мас.% снижает влагоёмкость на 55–66 % вследствие сокращения числа ионных центров; при этом композиты на основе клиноптилолит-стильбитовой породы обладают большей влагоёмкостью, что связано с более широкими каналами стильбита.
3. В качестве критерия оптимальности можно принять максимальную удельную поверхность по Товарову. Такой режим достигается при составе 1:1 мас. ч. и времени активации 5 мин ($3.60 \text{ кДж}/\text{г}$), а дальнейшее увеличение времени приводит к ухудшению эксплуатационных свойств цеолитно-солевых композитов.

3.3 Определение кинетических параметров дегидратации цеолитно-солевых композитов в области температур 50–150 °С

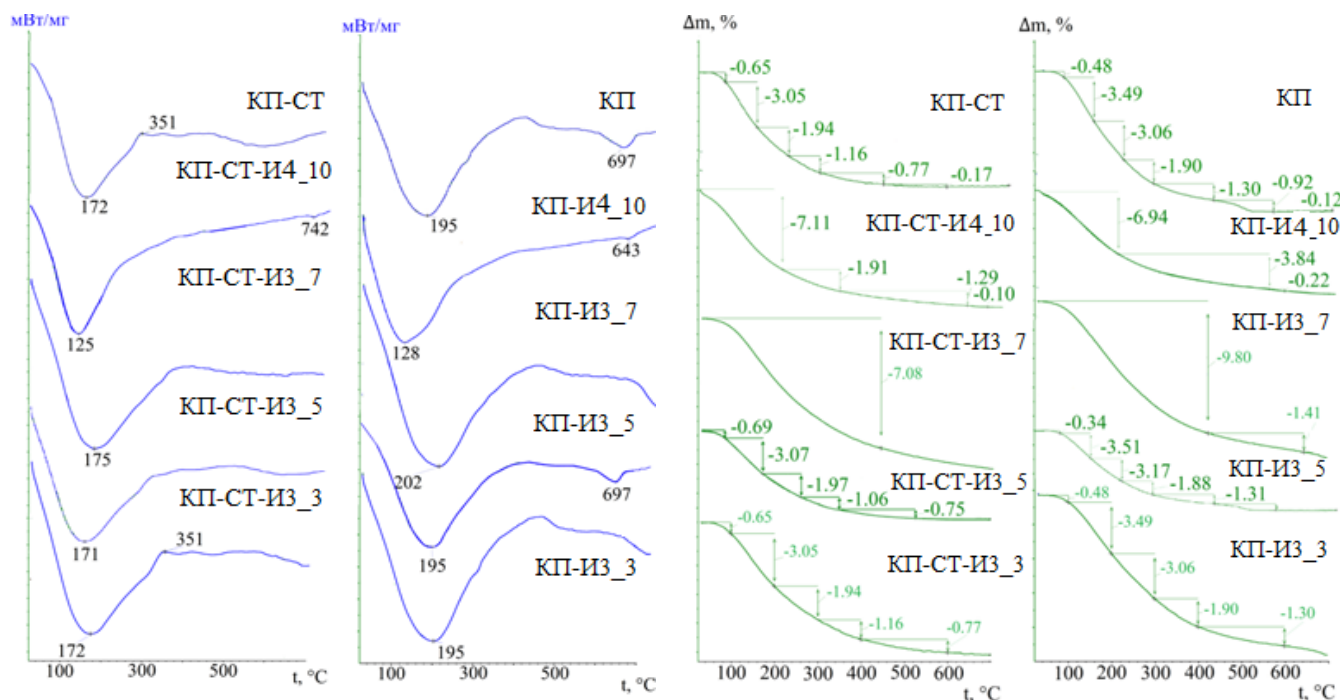
Изучение процессов дегидратации твердых веществ имеет важное значение для материаловедения, катализа и химической технологии [36, 97, 109, 110]. Дегидратация оказывает существенное влияние на физико-химические свойства минералов, такие как термическая стабильность, электропроводность, пористость, реакционная способность и механическая прочность [36, 110, 129]. В частности, дегидратация кристаллогидратов солей и минералов является ключевым этапом во многих промышленных процессах, связанных с их переработкой и применением. Механокомпозиты на основе кислых солей и природных цеолитов перспективны как материалы с заданными свойствами [125, 126]. Они находят

применение в качестве адсорбентов, твердых электролитов, катализаторов и ионообменников [12, 85, 126, 127]. Дегидратация механокомпозитов сложна и зависит от множества факторов, таких как состав, структура и дисперсность твердофазной системы [129, 144]. Определение кинетических параметров дегидратации, а именно кажущейся энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса, позволяет отследить дефектообразование и диффузионные барьеры, а также оптимизировать условия проведения процесса [20, 129, 133].

В интервале температур от 50 до 150 °С протекает преимущественно удаление слабосвязанной сорбционной и кристаллизационной воды [36, 110]. Дегидроксилирование цеолитного каркаса начинается при температурах выше 200°С. Поэтому рассчитанные значения E_a относятся именно к стадии десорбции воды, а не к дегидроксилированию. В температурном интервале от 50 до 150°С E_a является кажущейся, так как она включает вклад десорбции, диффузии и локальных перестроек структуры [36, 109, 133].

Кинетические параметры определяли по ТГ-кривым в указанном температурном интервале [20, 129]. Для описания процесса использовали формально-кинетические модели одномерной диффузии (D1), Яндера (D3), Ганстлинга–Браунштейна (D4), D2, а также эмпирическое уравнение Бройдо. Выбор моделей обоснован высокими значениями коэффициентов детерминации. Все они опираются на сценарий «ядро-оболочка», который предполагает четкую границу между гидратированным ядром и обезвоженной оболочкой [20]. Основное упрощение – пренебрежение теплопереносом и структурной перестройкой решётки, которая может размывать границу, тогда как в классическом сценарии «ядро-оболочка» она постулируется резкой. Основной вклад в кажущуюся E_a при дегидратации исходных цеолитов вносит транспорт воды по порам. Для композитов с солями вклад зависит от типа соли и дозы механической энергии. Так, при малых дозах энергии (2.16 кДж/г) преобладает дегидратация соли, а при больших дозах (5.04 кДж/г) – диффузия воды через дефектный каркас [20, 144].

ДСК-кривые исходных (КП-СТ, КП) и механоактивированных цеолитов (КП-СТ-ИЗ_3/5/7, КП-СТ-И4_10, КП-ИЗ_3/5/7, КП-И4_10) имеют широкие эндотермические эффекты в области 172–202 °С, что обусловлено потерей сорбционной воды (рисунок 3.8) [121, 144, 167]. Исследуемые природные цеолиты имеют характерные для клиноптилолита плавные ТГ-кривые [129, 144, 167], представленные на рисунке 3.9.



КП-СТ клиноптилолит-стильбитовая порода,
 КП – клиноптилолитовая порода;
 3, 5, 7, 10 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04,
 2.40 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.8 – ДСК-кривые исходных и
 механоактивированных цеолитсодержащих
 пород

КП-СТ клиноптилолит-стильбитовая порода,
 КП – клиноптилолитовая порода;
 3, 5, 7, 10 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04,
 2.40 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.9 – ТГ-кривые исходных и
 механоактивированных цеолитсодержащих
 пород

Для механоактивированных клиноптилолитовых пород потери массы при температуре 700 °С находятся в диапазоне от 7 до 10 % [121, 144, 167].

Результаты расчета кажущейся E_a и предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса по ТГ-кривым механокомпозитов, а также коэффициенты детерминации ($R^2 > 0.9$) представлены в таблице 3.9 [20, 144, 167].

Таблица 3.9 - Кажущаяся энергия активации, коэффициент детерминации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, описывающие дегидратацию в области 50–150°C исходных и механоактивированных цеолитсодержащих пород

Образцы	Показатели	Формально-кинетические уравнения				
		Бройдо (TG) $\ln[-\ln(1-\lambda)]$	Одномерная диффузия (TG) $1/2\lambda$	Двумерная диффузия D2 $-\ln(1-\lambda))^{-1}$	Трёхмерная диффузия Яндера $1.5(1-(1-\lambda)^{1/3})^{-1}(1-\lambda)^{2/3}$	Трёхмерная диффузия Ганглинга- Браунштейна D4 $1.5(1-(1-\lambda)^{1/3})^{-1}$
КП-СТ	A, мин ⁻¹	8.86	4.35	4.52	3.91	2.72
	R ²	0.9728	0.9402	0.9508	0.9599	0.9473
	E _a , кДж·моль ⁻¹	32.3	35.0	37.3	39.7	36.5
КП-СТ_3	A, мин ⁻¹	16,81	22.37	22.36	21.57	20.63
	R ²	0.9528	0.9354	0.9405	0.9455	0.9388
	E _a , кДж·моль ⁻¹	61.21	98.65	100.56	102.53	99.91
КП-СТ_7	A, мин ⁻¹	10.13	9.30	9.16	8.22	7.47
	R ²	0.9952	0.9900	0.9879	0.9856	0.9886
	E _a , кДж·моль ⁻¹	40.0	57.0	58.6	60.10	58.04
КП-СТ_10	A, мин ⁻¹	8.13	3.06	3.14	2.45	1.37
	R ²	0.9778	0.9512	0.9603	0.9681	0.9574
	E _a , кДж·моль ⁻¹	30.2	31.3	33.4	35.5	32.7
КП	A, мин ⁻¹	6.61	0.23	0.20	0.61	1.53
	R ²	0.9876	0.9686	0.9754	0.9809	0.9733
	E _a , кДж·моль ⁻¹	25.7	22.8	24.6	26.4	24.0
КП_3	A, мин ⁻¹	13.78	16.85	16.58	15.50	14.93
	R ²	0.9950	0.9957	0.9963	0.7174	0.9968
	E _a , кДж·моль ⁻¹	53.2	84.2	85.4	86.6	85.0
КП_5	A, мин ⁻¹	9.83	10.64	10.54	9.65	8.84
	R ²	0.9668	0.9470	0.9531	0.9588	0.9511
	E _a , кДж·моль ⁻¹	41.3	64.5	66.2	67.9	65.6
КП_7	A, мин ⁻¹	14.99	17.33	17.14	16.15	15.46
	R ²	0.9967	0.9976	0.9972	0.9966	0.9973
	E _a , кДж·моль ⁻¹	55.0	82.3	83.7	85.1	83.24
КП_10	A, мин ⁻¹	8.89	4.93	4.84	3.95	3.13
	R ²	0.9686	0.9405	0.9474	0.9538	0.9452
	E _a , кДж·моль ⁻¹	33.6	39.0	40.6	42.3	40.1

Известно [110, 129, 138], что в области низких температур цеолиты теряют до 7% кристаллизационной воды, что приводит к увеличению числа вакансий неоднородно распределенных катионов. Выявлено, что E_a процесса дегидратации в зависимости от метода на 20–35 % выше для исходной клиноптилолит-

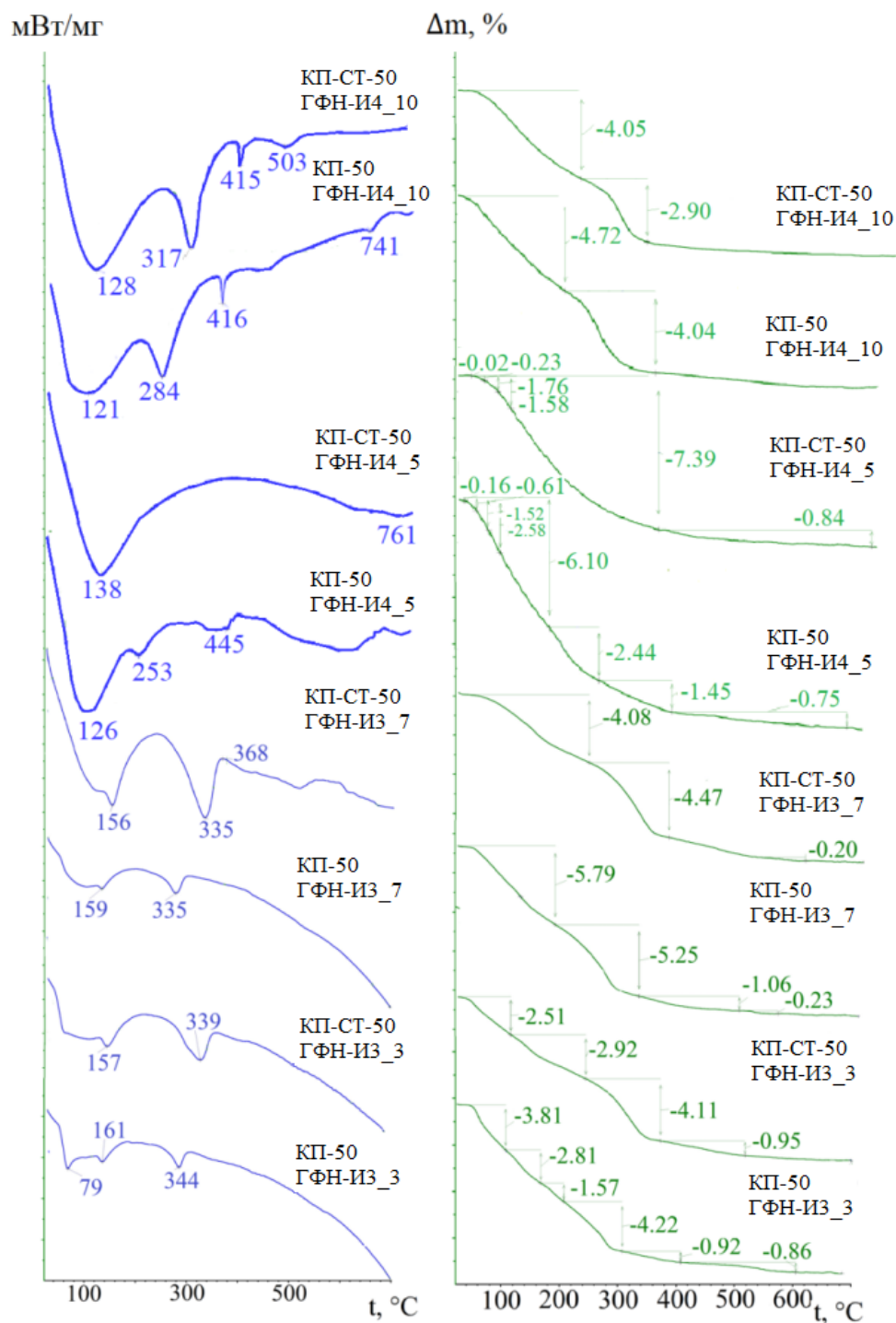
стильбитовой породы (КП-СТ), по сравнению с клиноптилолитовой породой (КП). Это связано с разным содержанием в них воды (таблица 3.9) [121, 144, 167].

Число молекул воды в каналах определяет характер межмолекулярных взаимодействий в кластере «цеолит – вода» [110, 129]. Присутствие стильбита, пористость слоя и размер зерен формируют механические характеристики породы. Эти факторы влияют на дефектообразование при МА. Данные по удельной поверхности и пористости приведены в таблице 3.8 (раздел 3.2). МА в виброистирателе ИВС-4 в течение 10 минут (2.40 кДж/г) снижает E_a клиноптилолит-стильбитовой породы на 6–7 % по сравнению с исходным образцом (таблица 3.9).

Для большинства образцов механоактивация в виброистирателе ИВЧ-3 в течение 3–7 минут (2.16–5.04 кДж/г) увеличивает E_a в 1.5–2.0 раза, при этом для клиноптилолит-стильбитовой породы рост составляет 24–90%, а для клиноптилолитовой – 107–114 %. Это связано со структурной деформацией кристаллической решетки минералов и аморфизацией [10, 112, 113], что снижает подвижность гидратированных обменных катионов и затрудняет диффузию. Локальный перегрев (до 500 °С согласно [104, 108, 111]) в пятнах контакта частиц способствует их агломерации, а также релаксации части дефектов. Однако время воздействия недостаточно для полной аннигиляции структурных нарушений, что фиксируется в итоговом росте E_a .

На рисунке 3.10 представлены результаты исследований методами ДСК и ТГ для механокомпозитов серий КП-СТ/КП-50ГФН-ИЗ_3/7 и КП-СТ/КП-50ГФН-И4_5/10, полученных в виброистирателях разной энергонапряженности. На ДСК-кривых композитов КП-СТ/КП-50ГФН-И4_5/10 наблюдаются эндотермические эффекты в области температур 121–128 °С, сопровождающиеся потерей массы 4–5 % из-за удаления воды и плавления соли. Второй эндотермический эффект в температурном интервале 284–317 °С с потерей массы 3–4 % предположительно связан с высвобождением аквакомплексов. На термограммах композитов КП-СТ/КП-50ГФН-ИЗ_3/7 регистрируются эндотермические эффекты при 156–161 °С (удаление влаги и

плавление соли с потерей массы 4–5 %) и при 335–344 °С с такой же потерей массы.



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

ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 50 – содержание соли, мас.%;

3, 7 – длительность МА, мин (2.16, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.10 - ДСК- и ТГ-кривые механокомпозитов, полученных в виброистирателях ИВЧ-3 и ИВС-4

При переходе от виброистирателя ИВС-4 к ИВЧ-3 экстремум первого эндотермического эффекта смещается на 18–40 °С в сторону более высоких температур (с 121–138 до 156–161 °С) на фоне заметного снижения его энтальпии, что, по-видимому, обусловлено частичной деструкцией системы водородных связей в условиях механической активации [144, 167].

ДСК-кривые композитов с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ содержат два экстремума, обусловленных испарением воды и дегидроксилированием цеолита, приводящих к потере массы [36, 110]. Взаимодействие цеолита и соли может приводить к образованию новых комплексов (рисунок 3.11) [123, 144, 167], распад которых вызывает эндотермический эффект и потерю массы (рисунок 3.10).

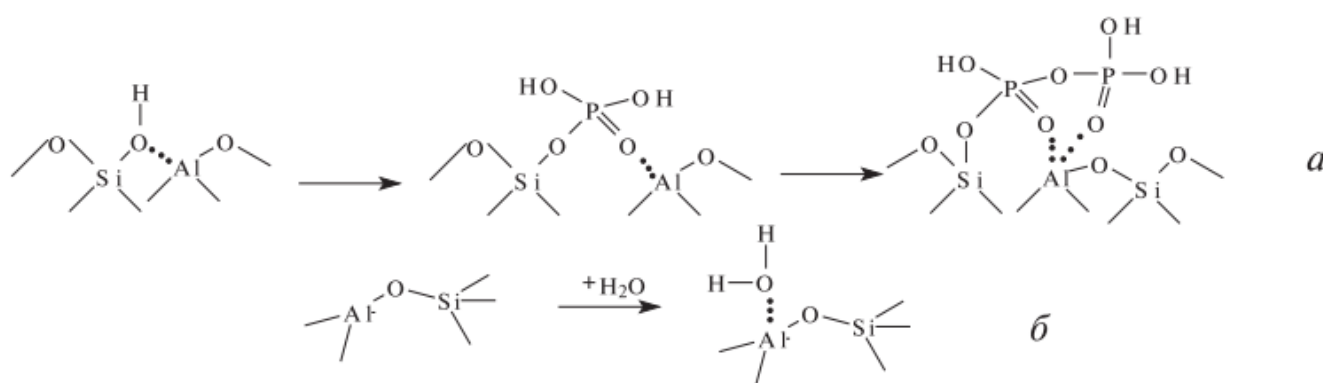


Рисунок 3.11 – Образование полифосфатных комплексов (а) и Н-связи между молекулами воды и атомами (б) каркаса цеолита [98, 110, 123]

Согласно данным РФА (раздел 3.1), возможны фазовые переходы для образцов КП-СТ/КП-50ГФН-И4_5/10. Они сопровождаются поглощением тепла и изменением структуры, что приводит к потере массы. При нагревании до 800 °С композитов, содержащих $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, потеря веса составляет 5–8 % (ИВС-4) и 6–9 % (ИВЧ-3). Наибольшая потеря массы зафиксирована в температурном диапазоне 300–400 °С.

Значения кажущейся E_a композитов КП-СТ/КП-50ГФН-ИЗ_3/7 и КП-СТ/КП-50ГФН-И4_5/10 в большинстве случаев выше, чем таковые у исходных цеолитов (таблица 3.10) [20, 144, 167].

Таблица 3.10 - Кинетические параметры дегидратации в области температур 50–150°C - кажущаяся энергия активации, коэффициент детерминации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, вычисленные разными методами для композитов КП-СТ/КП-50ГФН-ИЗ_3/7 и КП-СТ/КП-50ГФН-И4_5/10

Образцы	Показатели	Формально-кинетические уравнения				
		Бройдо (TG) $\ln[-\ln(1-\lambda)]$	Одномерная диффузия (TG) $1/2\lambda$	Двумерная диффузия D2 $-\ln(1-\lambda)^{-1}$	Трёхмерная диффузия Яндера $1.5(1-(1-\lambda)^{1/3})^{-1}(1-\lambda)^{2/3}$	Трёхмерная диффузия Ганстлинга- Браунштейна D4 $1.5(1-(1-\lambda)^{1/3})^{-1}$
КП-СТ-50ГФН-ИЗ_3	A, мин ⁻¹	11.83	12.50	12.46	11.62	10.73
	R ²	0.8968	0.8439	0.8532	0.8623	0.8501
	E _a , кДж·моль ⁻¹	44.0	64.5	66.3	68.09	65.70
КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7	A, мин ⁻¹	7.11	3.43	3.20	2.17	1.53
	R ²	0.9903	0.9662	0.9636	0.9609	0.9645
	E _a , кДж·моль ⁻¹	30.0	37.5	38.8	40.1	38.4
КП-50ГФН-ИЗ_3	A, мин ⁻¹	6.39	1.49	1.51	0.74	0.24
	R ²	0.9894	0.9381	0.9408	0.9427	0.9399
	E _a , кДж·моль ⁻¹	25.7	27.6	29.5	31.5	28.8
КП-50ГФН-ИЗ_7	A, мин ⁻¹	10.48	9.81	9.76	8.91	8.04
	R ²	0.9776	0.9659	0.9707	0.9751	0.9691
	E _a , кДж·моль ⁻¹	40.0	56.5	58.2	60.0	57.7
КП-СТ-50ГФН-И4_5	A, мин ⁻¹	15.60	16.24	16.11	15.18	14.41
	R ²	0.9688	0.9514	0.9551	0.9587	0.9539
	E _a , кДж·моль ⁻¹	56.0	77.0	78.6	80.2	78.1
КП-СТ-50ГФН-И4_10	A, мин ⁻¹	11.64	9.11	9.15	8.39	7.40
	R ²	0.9849	0.9477	0.9526	0.9570	0.9510
	E _a , кДж·моль ⁻¹	43.3	54.3	56.3	58.5	55.6
КП-50ГФН-И4_5	A, мин ⁻¹	11.19	7.12	7.14	6.37	5.40
	R ²	0.9738	0.9484	0.9547	0.9604	0.9527
	E _a , кДж·моль ⁻¹	40.8	45.9	47.9	49.9	47.2
КП-50ГФН-И4_10	A, мин ⁻¹	9.26	5.74	5.61	4.68	3.91
	R ²	0.9242	0.8530	0.8627	0.8720	0.8595
	E _a , кДж·моль ⁻¹	34.8	41.6	43.1	44.7	42.6

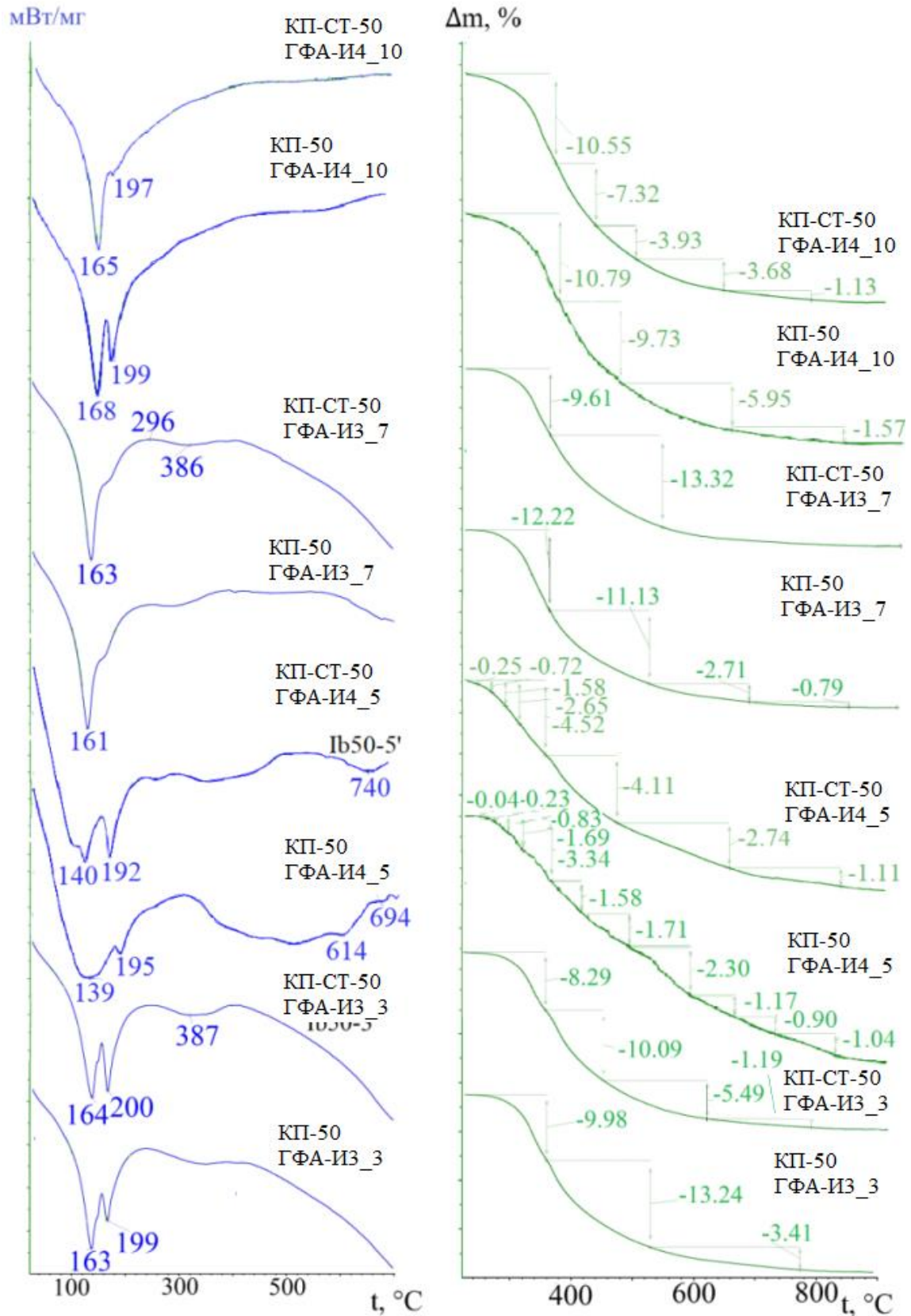
Для серии КП-СТ/КП-50ГФН-ИЗ_3/7 увеличение значений E_a составляет у клиноптилолит-стильбитовых композитов до 36%, у клиноптилолитовых – до 56 % (таблица 3.10) [20, 144, 167]. Для серии КП-СТ/КП-50ГФН-И4_5/10 повышение E_a составляет для клиноптилолит-стильбитовых композитов до 73% и для клиноптилолитовых – до 59 %. Рост энергии активации обусловлен

формированием дефектной структуры цеолитного каркаса при МА, что затрудняет диффузию молекул воды из пор цеолита [10, 144]. Однако для отдельных образцов (например, КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7 и КП-50ГФН-ИЗ_3) значения E_a остаются на уровне таковых у исходных цеолитов или снижаются. Снижение E_a дегидратации указывает на частичную деструкцию цеолитного каркаса и образование более открытых пор, что облегчает выход воды. Композиты с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ демонстрируют умеренное увеличение E_a , что свидетельствует о сбалансированном воздействии соли на структуру цеолита.

Изменение предэкспоненциального множителя может указывать на рост количества реакционных центров и дефектности структуры механокомпозитов из-за МА [20, 129, 133]. Максимальная дефектность для композитов, полученных на виброистирателе с энергонапряженностью 12 Вт/г (ИВЧ-3) серии КП-СТ/КП-50ГФН-ИЗ_3/7, наблюдается после 3 минут активации, а для аналогов, полученных на виброистирателе с энергонапряженностью 4 Вт/г (ИВС-4) серии КП-СТ/КП-50ГФН-И4_5/10 – после 5 минут. Дальнейшее увеличение времени механической обработки приводит к снижению количества дефектов из-за процессов их рекомбинации при агрегации частиц. Это объясняется локальным повышением температуры под действием МА, что способствует устранению дефектов и увеличению размеров частиц [104, 108, 111].

На рисунке 3.12 показаны результаты термического анализа механокомпозитов с аммонийной солью КП-СТ/КП-50ГФА-ИЗ_3/7 и КП-СТ/КП-50ГФА-И4_5/10, полученных в виброистираторах разной энергонапряженности – ИВС-4 и ИВЧ-3.

В отличие от исходных цеолитов, термограммы композитов КП-СТ/КП-50ГФА-ИЗ_3/7 и КП-СТ/КП-50ГФА-И4_5/10 не показывают характерного широкого эндотермического эффекта при 172–202 °С. ДСК-кривая имеет вид, характерный для соли $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. На ДСК-кривых КП-СТ/КП-50ГФА-И4_5/10 и КП-СТ/КП-50ГФА-ИЗ_3/7 наблюдаются два эндоэффекта (в области температур от 160 до 200 °С), указывающие на плавление двух различных кристаллических модификаций гидратированной соли [124, 144].



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

ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 50 – содержание соли, мас. %;

3, 7 – длительность МА, мин (2.16, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.12 - ДСК- и ТГ-кривые механокомпозигов, полученных
в виброистрателе ИВЧ-3

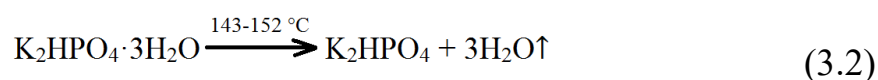
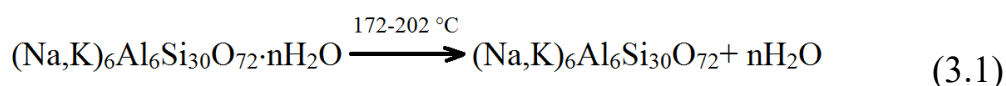
Однако после 7 минут (5.04 кДж/г) механической активации экстремум при 200 °С исчезает, вероятно, из-за модификации/разрушения менее термостойкой кристаллической формы или химической реакции между цеолитом и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (рисунок 3.12).

В композитах с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ потеря массы складывается из двух разных процессов. При нагреве от 20 до 200 °С протекает дегидратация: кристаллизационная вода покидает структуру, что сопровождается потерей 10–12 % массы. В интервале температур 200–400 °С начинается химическое разложение самой соли. Выделяются летучие NH_3 , H_2O и H_3PO_4 , на что указывают 13–16 % потери массы.

Кажущаяся E_a композитов серии КП-СТ/КП-50ГФА-ИЗ_3/7 после высокоэнергетической механической активации (2.16–5.04 кДж/г) увеличивается на 29–41 % (таблица 3.11).

Для образцов серии КП-СТ-50ГФА-И4_5/10 после «мягкой» активации (1.20–2.40 кДж/г) наблюдается рост до 10 % или снижение до 9 %. В клиноптилолитовых образцах серии КП-50ГФА-ИЗ_3/7 E_a возрастает от 81 до 95 %, а для КП-50ГФА-И4_5/10 – от 12 до 120 %. Увеличение кажущейся E_a связано с затруднением диффузии молекул воды и гидратированных катионов через дефектную структуру механокомпозитов (заблокированные поры цеолитной матрицы) [10, 129, 144]. Композиты с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ демонстрируют наиболее глубокую перестройку структуры цеолита, что проявляется в исчезновении характерного эндотермического эффекта при 172–202 °С [124, 144] и значительном росте E_a .

На термограммах механоактивированных цеолитов с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.13) имеются эндотермические эффекты, соответствующие десорбции воды (143–152 °С) и разложению соли до пирофосфата калия (298–313 °С). Процесс дегидратации можно описать следующими уравнениями:



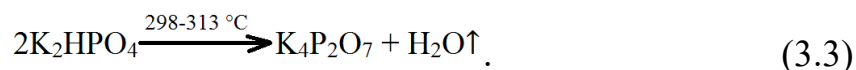
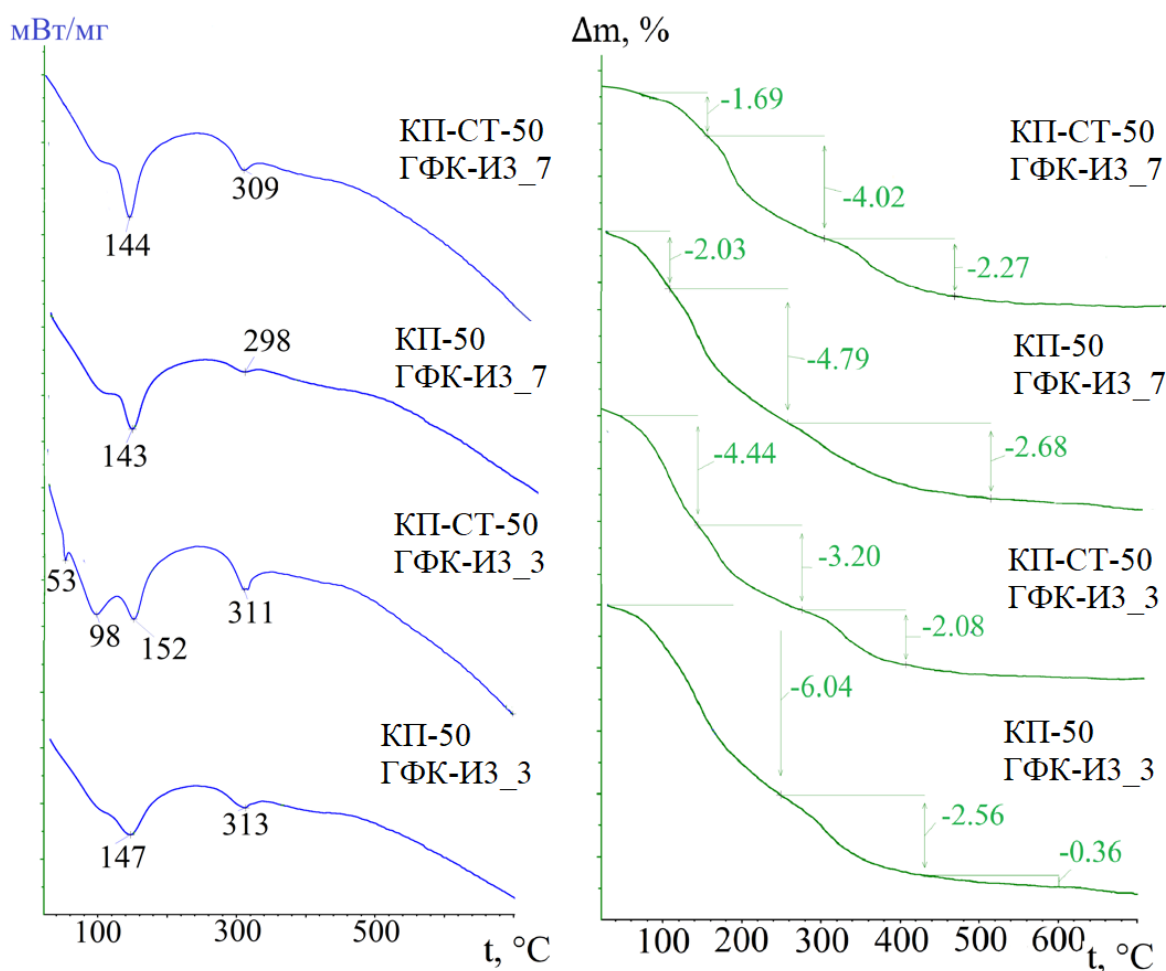


Таблица 3.11 - Кинетические параметры дегидратации в области температур 50–150 °С- кажущаяся энергия активации, коэффициент детерминации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, вычисленные разными методами для механокомпози́тов КП-СТ/КП-50ГФА-ИЗ_3/7 и КП-СТ/КП-50ГФА-И4_5/10

Образцы	Показатели	Формально-кинетические уравнения				
		Бройдо (TG) ln[-ln(1-λ)]	Одномерная диффузия (TG) 1/2λ	Двумерная диффузия D2 -ln(1-λ)) ⁻¹	Трёхмерная диффузия Яндера 1.5(1-(1-λ) ^{1/3}) ⁻¹ (1-λ) ^{2/3}	Трёхмерная диффузия Ганстлинга- Браунштейна D4 1.5(1-(1-λ) ^{1/3}) ⁻¹
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_3	A, мин ⁻¹	9.75	9.04	8.64	7.43	7.04
	R ²	0.9575	0.9194	0.9172	0.9150	0.9179
	E _a , кДж·моль ⁻¹	41.5	61.39	62.2	63.0	61.9
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_7	A, мин ⁻¹	11.15	11.77	11.40	10.23	9.79
	R ²	0.9859	0.9724	0.9707	0.9690	0.9713
	E _a , кДж·моль ⁻¹	45.6	69.4	70.4	71.3	70.0
КП-50ГФА-ИЗ_3	A, мин ⁻¹	11.31	12.15	11.76	10.56	10.16
	R ²	0.9875	0.9775	0.9760	0.9745	0.9765
	E _a , кДж·моль ⁻¹	46.5	71.3	72.1	73.0	71.8
КП-50ГФА-ИЗ_7	A, мин ⁻¹	12.65	14.70	14.37	13.24	12.75
	R ²	0.9973	0.9957	0.9949	0.9939	0.9952
	E _a , кДж·моль ⁻¹	50.2	78.4	79.4	80.5	79.1
КП-СТ-50ГФА-И4_5	A, мин ⁻¹	9.34	3.66	3.56	2.65	1.85
	R ²	0.9841	0.9679	0.9723	0.9763	0.9709
	E _a , кДж·моль ⁻¹	35.4	35.8	37.4	39.0	36.9
КП-СТ-50ГФА-И4_10	A, мин ⁻¹	6.52	1.24	1.71	2.99	3.29
	R ²	0.9958	0.9907	0.9914	0.9919	0.9912
	E _a , кДж·моль ⁻¹	29.3	25.7	26.3	26.9	26.1
КП-50ГФА-И4_5	A, мин ⁻¹	15.41	16.21	15.90	14.79	14.27
	R ²	0.9587	0.9375	0.9403	0.9431	0.9394
	E _a , кДж·моль ⁻¹	56.5	79.1	80.2	81.3	79.8
КП-50ГФА-И4_10	A, мин ⁻¹	6.29	0.52	0.04	1.26	1.54
	R ²	0.9972	0.9963	0.9966	0.9969	0.9965
	E _a , кДж·моль ⁻¹	28.8	31.4	32.0	32.5	31.8

МА уменьшает размер минеральных частиц и увеличивает дисперсность соли, поэтому площадь контакта между солью и цеолитом возрастает. За счет *размерного эффекта* снижается температура разложения, и эндотермический эффект пирофосфата калия смещается в область более низких температур.

Положение эндотермических эффектов, связанных с удалением воды, зависит от типа цеолита и времени МА.



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

ГФК – $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$; 50 – содержание соли, мас. %;

3, 7 – длительность МА, мин (2.16, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.13 - ДСК- и ТГ-кривые механокомпозигов, полученных в виброистирателе ИВЧ-3

Клиноптилолит-стильбитовая порода имеет более широкий и интенсивный эндоэффект, чем клиноптилолитовая [110, 121]. Это объясняется вкладом стильбита, в каналах которого находится большее число молекул воды (таблица 3.7, раздел 3.2), чем в каналах клиноптилолита. Однако именно стильбит оказывается наиболее чувствительным к механическому воздействию. Увеличение времени МА снижает интенсивность этого эндоэффекта из-за аморфизации каркаса. По данным РФА (рисунки 3.1–3.6), аморфизации в наибольшей степени подвергались стильбит и полевоый шпат, что и приводит к

ослаблению соответствующих тепловых эффектов при длительной активации [121, 144, 167].

Первый эндотермический эффект на ДСК-кривых эквимассовых образцов с удельной энергией 5.04 кДж/г КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7 и КП-50ГФК-ИЗ_7 отражает потерю воды организованной кристаллической структурой. ДСК-кривая образца КП-СТ-50ГФК-ИЗ_3 имеет ряд эндотермических эффектов: при 53 °С – потеря гидратной воды кристаллогидратом $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, при 98 °С – испарение свободной воды двух разных по энергии кристаллических форм [20, 36, 167].

ТГ-кривые модифицированных солью образцов имеют две и три ступени потери веса для клиноптилолитовой и клиноптилолит-стильбитовой пород соответственно (рисунок 3.13) [144, 167]. Выявлено, что потеря веса при 700 °С у первых уменьшается на 15–16 % (КП-50-ИЗ_3, КП-50ГФК-ИЗ_7), а у вторых – увеличивается на 30 % (КП-СТ-50ГФК-ИЗ_3) и практически не изменяется (КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7) по сравнению с аналогичными данными для механоактивированных без соли образцов (рисунок 3.9).

МА меняет кинетику дегидратации композитов КП-СТ/КП-50ГФК-ИЗ_3/7 (таблица 3.12).

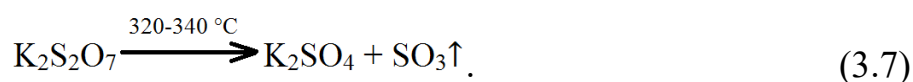
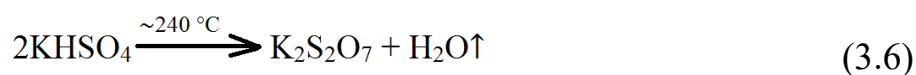
В клиноптилолит-стильбитовой породе результат напрямую зависит от подведенной дозы энергии. Три минуты активации (2.16 кДж/г) снижают энергетический барьер на 5 %. Однако 7 минут (5.04 кДж/г) дают обратный эффект, повышая кажущуюся E_a на 16 % [20, 144, 167]. Для клиноптилолитовой породы E_a стабильно повышается на 30–34 %, что связано с накоплением дефектов в кристаллической решетке и затруднением диффузии молекул воды. Композиты с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ сохраняют структуру цеолитного каркаса практически неизменной, что проявляется в плавном профиле ТГ-кривых и минимальной потере массы (5–7%) [167]. Наиболее интенсивные фазовые изменения наблюдаются в композитах с $KHSO_4$, что обусловлено сочетанием высокоэнергетической механоактивации и локально формируемой кислой среды. ДСК-кривые механоактивированных с $KHSO_4$ цеолитов показывают несколько эндотермических эффектов (рисунок 3.14), соответствующих удалению

сорбционной воды (150–175 °С), плавлению соли (195–204 °С) и её термическому разложению [68, 163].

Таблица 3.12 - Кинетические параметры дегидратации в области температур 50–150 °С- кажущаяся энергия активации, коэффициент детерминации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, вычисленные разными методами для механокомпози́тов КП-СТ/КП-50ГФК-ИЗ_3/7, полученных в виброистирателе ИВЧ-3

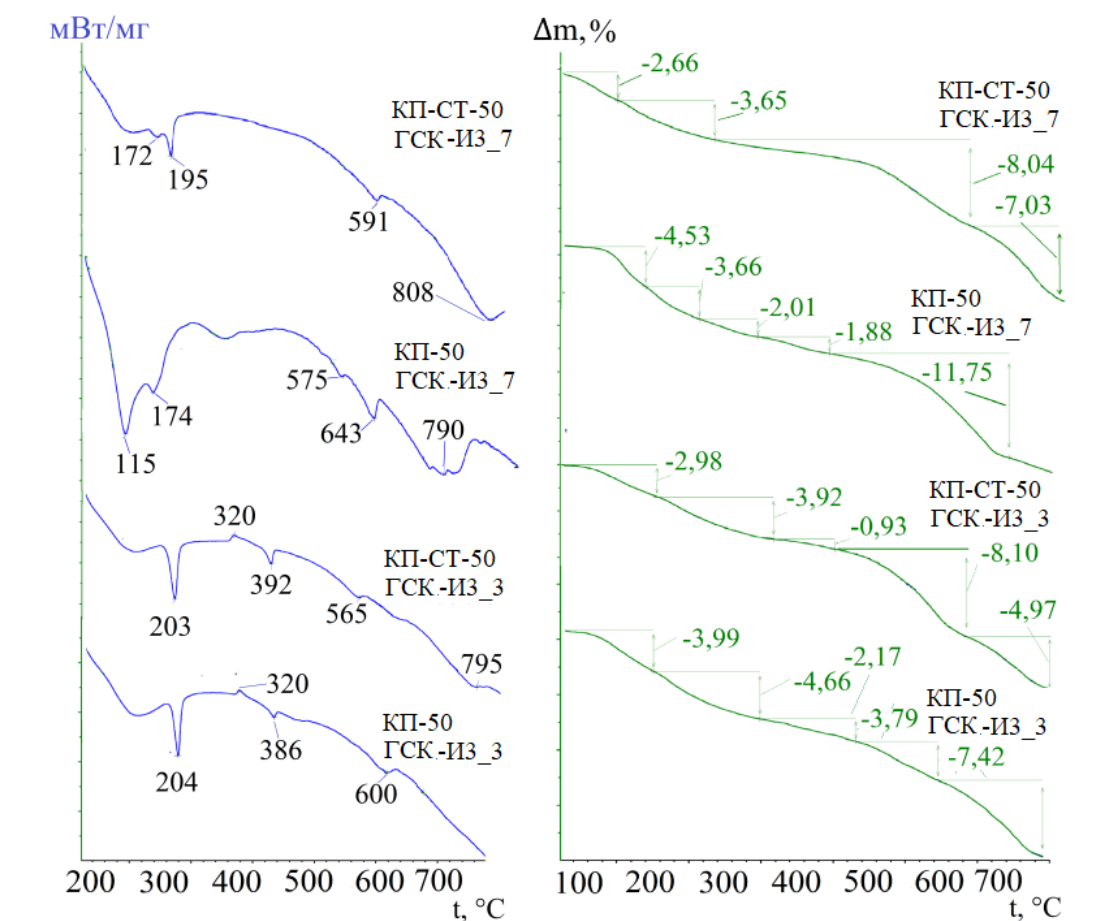
Образцы	Показатели	Формально-кинетические уравнения				
		Бойдо (TG) $\ln[-\ln(1-\lambda)]$	Одномерная диффузия (TG) $1/2\lambda$	Двумерная диффузия D2 $-\ln(1-\lambda))^{-1}$	Трёхмерная диффузия Яндера $1.5(1-(1-\lambda)^{1/3})^{-1}(1-\lambda)^{2/3}$	Трёхмерная диффузия Ганстлинга-Браунштейна D4 $1.5(1-(1-\lambda)^{1/3})^{-1}$
КП-СТ-50ГФК-ИЗ_3	A, мин ⁻¹	8.59	4.58	5.26	5.22	3.28
	R ²	0.9883	0.9688	0.9812	0.9900	0.9774
	E _a , кДж·моль ⁻¹	30.7	34.2	37.9	41.8	36.6
КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7	A, мин ⁻¹	10.03	8.22	8.51	8.04	6.67
	R ²	0.9976	0.9971	0.9946	0.9913	0.9955
	E _a , кДж·моль ⁻¹	37.4	49.5	52.2	55.0	51.3
КП-50ГФК-ИЗ_3	A, мин ⁻¹	7.58	4.77	4.34	3.10	2.75
	R ²	0.9987	0.9983	0.9978	0.9973	0.9980
	E _a , кДж·моль ⁻¹	33.4	45.5	46.2	46.9	46.0
КП-50ГФК-ИЗ_7	A, мин ⁻¹	9.25	6.54	6.89	6.48	5.03
	R ²	0.9983	0.9998	0.9990	0.9970	0.9994
	E _a , кДж·моль ⁻¹	34.4	43.1	45.9	48.9	44.9

Процесс разложения протекает в две стадии:



МА приводит к аморфизации структуры цеолита, создавая дефекты – центры адсорбции воды и KHSO₄ [10, 24, 104, 163, 166, 175] Снижение температуры плавления соли объясняется размерным эффектом и взаимодействием соли с поверхностью цеолита. МА в течение 3 минут (2.16 кДж/г) не приводит к разрушению кристаллической решетки соли, о чем свидетельствует сохранение

четкой формы эндотермического эффекта процесса плавления KHSO_4 на ДСК-кривых. Наблюдаемое уширение и смещение эндотермических эффектов ДСК-кривых на 25–30 °С в сторону более низких температур обусловлены изменением дисперсности и дефектности цеолитной структуры, что указывает на изменение ближнего окружения адсорбированных молекул воды.



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

ГСК – KHSO_4 ; 50 – содержание соли, мас. %;

3, 7 – длительность МА, мин (2.16, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.14 - ДСК- и ТГ-кривые механокомпозигов, полученных в виброистирателе ИВЧ-3

Однако после семиминутной механической обработки (5.04 кДж/г) возможно включение гидросульфатного аниона в систему водородных связей. Это подтверждается уменьшенными в 2–3 раза эндоэффектами при 195 (КП-СТ-50ГСК-ИЗ_7) и 174 °С (КП-50ГСК-ИЗ_7). По данным РФА, частичная аморфизация соли не наблюдалась – дифракционные рефлекссы KHSO_4 сохраняли

высокую интенсивность, что подтверждает сохранение кристаллической структуры соли даже при длительной МА (раздел 3.1, таблица 3.6).

На ТГ-кривых модифицированных гидросульфатом калия образцов четко прослеживаются две и три ступени потери веса для клиноптилолитовой и клиноптилолит-стильбитовой пород соответственно (рисунок 3.14) [163]. При температуре 850 °С наблюдается увеличение потери веса: у первых образцов (КП-50ГСК-ИЗ_3, КП-50ГСК-ИЗ_7) – примерно в 4.5 раза, а у вторых (КП-СТ-50ГСК-ИЗ_3, КП-СТ-50ГСК-ИЗ_7) – в 2.5–2.7 раза. Эти значения превышают данные, представленные на рисунке 31 для тех же пород, механоактивированных без соли (КП-СТ_3; КП-СТ_7; КП_3; КП_7). Процесс дегидратации исследуемых образцов с высокими коэффициентами детерминации ($R^2 > 0.99$) описывается формально-кинетическими уравнениями в таблице 3.13.

В большинстве случаев наблюдается повышение кажущейся E_a дегидратации композитов КП-СТ/КП-50ГСК-ИЗ_3/7 после их МА на 12–50 % по сравнению с исходной породой. Для клиноптилолит-стильбитовой породы (образцы серии КП-СТ-50ГСК) фиксируется практическое отсутствие изменения (2.16 кДж/г) или рост кажущейся E_a на 12 % (5.04 кДж/г), а для образцов серии КП-50ГСК, содержащих только клиноптилолит, – от 24 до 50 % (таблица 3.13) [163].

Механоактивация увеличивает кажущуюся энергию активации дегидратации композитов за счет накопления дефектов в цеолитном каркасе, затрудняющих диффузию воды (подтверждено высокими $R^2 > 0.9$ для моделей D2/D4). Однако при частичном разрушении каркаса E_a снижается – это вычислено для образцов КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7, КП-50ГФН-ИЗ_3, КП-СТ-50ГФК-ИЗ_3 (таблицы 3.10, 3.12). В целом, повышение удельной энергии от 2.16 до 5.04 кДж/г ведет к возрастанию E_a , исключение составляют цеолитовые композиты с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ при минимальной дозе (2.16 кДж/г), где E_a снижается на 5% из-за деструкции каркаса и раскрытия пор.

Дегидратация клиноптилолит-стильбитовой породы протекает с более высокими значениями E_a , чем клиноптилолитовой, из-за большего содержания

кристаллизационной воды в стильбите и сложной системы каналов, затрудняющих процесс [19, 110, 121].

Таблица 3.13 - Кинетические параметры дегидратации в области температур 50–150°C - кажущаяся энергия активации, коэффициент детерминации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, вычисленные разными методами для механокомпозиов КП-СТ/КП-50ГСК-ИЗ_3/7, полученных в виброистирателе ИВЧ-3

Образцы	Показатели	Формально-кинетические уравнения				
		Бойдо (TG) $\ln[-\ln(1-\lambda)]$	Одномерная диффузия (TG) $1/2\lambda$	Двумерная диффузия D2 $-\ln(1-\lambda))^{-1}$	Трёхмерная диффузия Яндера $1.5(1-(1-\lambda)^{1/3})^{-1}(1-\lambda)^{2/3}$	Трёхмерная диффузия Гангслинга- Браунштейна D4 $1.5(1-(1-\lambda)^{1/3})^{-1}$
КП-СТ-50ГСК-ИЗ_3	A, мин ⁻¹	7.02	3.73	3.25	1.97	1.67
	R ²	0.9994	0.9936	0.9930	0.9925	0.9932
	E _a , кДж·моль ⁻¹	32.2	43.2	43.8	44.4	43.6
КП-СТ-50ГСК-ИЗ_7	A, мин ⁻¹	8.39	6.38	5.95	4.71	4.36
	R ²	0.9999	0.9962	0.9960	0.9956	0.9960
	E _a , кДж·моль ⁻¹	36.3	51.1	51.8	52.6	51.6
КП-50ГСК-ИЗ_3	A, мин ⁻¹	7.15	3.85	3.44	2.23	1.85
	R ²	0.9938	0.9760	0.9747	0.9733	0.9751
	E _a , кДж·моль ⁻¹	31.8	42.2	43.0	43.8	42.7
КП-50ГСК-ИЗ_7	A, мин ⁻¹	9.47	8.26	7.98	6.89	6.33
	R ²	0.9980	0.9908	0.9899	0.9890	0.9902
	E _a , кДж·моль ⁻¹	38.6	55.0	56.2	57.3	55.8

При введении в соотношении к цеолиту 1:1 мас. ч. соль не проникает глубоко во внутренние каналы цеолита [13, 23, 26, 110, 129, 144, 166]. Возможно, она располагается на внешней поверхности зёрен цеолита, формируя плотный внешний слой. Это согласуется с данными по удельной поверхности (таблица 3.8, раздел 3.2). Эквивалентное соотношение обеспечивает образование сплошной солевой оболочки вокруг частиц цеолита. При этом кристаллический каркас минерала сохраняет свою целостность. Меньшее количество соли не формирует сплошного слоя, а избыток может приводить к агломерации, что дополнительно затрудняет доступ к порам и снижает удельную поверхность композитов (таблица 3.8).

Изменение кажущейся E_a определяется химической природой соли и тем, как она взаимодействует с цеолитным каркасом. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ увеличивает E_a умеренно [26, 129, 166]. Катион Na^+ вступает в ионный обмен с внекаркасными катионами цеолита без разрушения самого каркаса. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, напротив, вызывает значительный рост E_a и глубокую перестройку структуры. При диссоциации NH_4^+ образуется кислая среда, которая аморфизует каркас [4, 6, 123, 144]. Катион NH_4^+ сорбируется преимущественно на поверхности цеолита и не проникает в каналы [16, 124]. В композитах с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ цеолитный каркас остается практически неизменным. При МА гидрофосфат-анионы взаимодействуют и образуют полифосфатные фазы, которые формируют дополнительные транспортные каналы вдоль межфазной границы, не разрушая алюмосиликатный каркас (раздел 3.1). Наиболее интенсивные фазовые изменения наблюдаются в композитах с KHSO_4 . Анион HSO_4^- создает локальную кислую среду и каталитически ускоряет полиморфные переходы SiO_2 .

Выявлено, что температурные эндотермические эффекты на ДСК-кривых зависят от вида модификатора. Гидратированные соли $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ претерпевают дегидратацию при 121-161/284-344 и 143-152/298-313 °С соответственно [36, 114, 144, 167], тогда как безводные соли $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и KHSO_4 демонстрируют на термограммах эндотермические эффекты при 160–200 °С и 150–204/240–340 °С соответственно [68, 124, 163]. Это обусловлено более слабым удержанием кристаллизационной воды по сравнению с водой в порах цеолита; для безводных солей требуется больше энергии для дегидратации. МА, напротив, смещает экстремумы эндоэффектов в низкотемпературную область из-за аморфизации каркаса (раздел 3.1), что снижает термическую устойчивость, но облегчает дегидратацию. Термограммы цеолитовых композитов с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сохраняют вид термограмм цеолита (клиноптилолита) с плавным ТГ-профилем и потерей массы 5–7%, тогда как термограммы образцов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ сильно трансформированы из-за глубокой перестройки – исчезает эндотермический эффект при 172–202 °С, а потеря массы значительно возрастает.

Дегидратация всех цеолитно-солевых систем описывается диффузионными моделями D2 и D4 ($R^2 > 0,9$), что свидетельствует о лимитировании процесса внутренней диффузией воды через дефектный цеолитный каркас (модель Фика для пористых сред) [20, 36, 133]. Эффективный коэффициент диффузии D_{eff} зависит от размера пор и дефектности [112, 170].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{eff}} \nabla^2 c, \quad (3.8)$$

где c – концентрация воды в порах,

t – время,

D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии.

Повышение энергии активации дегидратации после МА обусловлено снижением D_{eff} вследствие сужения пор и блокировки каналов дефектами [28, 112, 129, 170].

Механоактивация цеолитов и композитов увеличивает кажущуюся E_a дегидратации в 1.5–2.0 раза за счет накопления дефектов решетки, затрудняющих выход молекул воды [10, 19, 144, 174]. Исчезновение эндотермических эффектов на термограммах цеолитов подтверждает их взаимодействие с солями, а максимум дефектов достигается после обработки в течение 3–5 мин (2.16–3.60 кДж/г) [1, 104, 144]. Учитывая участие в механизмах ионного переноса и вклад воды в проводимость [8, 27–29, 133, 170, 172], наибольшей проводимостью должны обладать образцы с минимальной E_a дегидратации. Низкий энергетический барьер указывает на открытую структуру пор и облегченный транспорт воды. Энергонапряженность виброистирателя («мягкий» или «жесткий» режимы) влияет на степень дефектности [108, 144, 173]. Виброистиратель ИВЧ-3 (1.5 кВт, 12 Вт/г) за 3 мин (2.16 кДж/г) создает больше изменений в фазовом составе (раздел 3.1, таблицы 3.1–3.6, рисунки 3.1–3.6) и более высокую E_a дегидратации (таблицы 3.9–3.13), чем ИВС-4 (0.6 кВт, 4 Вт/г) за 5 мин (1.2 кДж/г). Для термостойких композитов оптимально использовать $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ при умеренной дозе МА (2.16 кДж/г), а для легкой дегидратации, а значит, высокой ионной проводимости – $(NH_4)_2HPO_4$, при модификации которым аморфизация облегчает миграцию ионов [4, 16, 23, 31, 32, 144, 167].

3.4 Изучение морфологии и микроструктуры цеолит-солевых композитов

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применен для анализа морфологии и микроструктуры механокомпозитов на основе кислых солей и цеолита, оценки характера распределения частиц, микроструктурной однородности материала и состояния межфазных границ. Согласно [20, 109, 122], термин «механокомпозит» отражает формирование гетерофазной системы при интенсивной механической обработке, сопровождающейся пластической деформацией компонентов и образованием развитой межфазной границы. В исследуемых образцах цеолит служит структурной матрицей, а кристаллы кислых солей – наполнителем (дисперсной фазой). Твердофазное межфазное взаимодействие фиксируется по микроструктурным признакам: зонам взаимного припекания, размытым границам контакта, изменению шероховатости поверхности и образованию агломератов с развитой удельной поверхностью, что позволяет рассматривать систему как композиционный материал с новым качественным состоянием межфазных границ.

МА изменяет состояние поверхности обрабатываемых материалов [105, 111, 144]. Анализ морфологии композитов позволит установить количественные взаимосвязи между временем МА и микроструктурой продукта. Известно [20, 111, 122], что МА приводит к частичной аморфизации цеолитной фазы и диспергированию частиц кислой соли. Эти эффекты служат основой для прогнозирования эволюции микроструктуры и направленного регулирования эксплуатационных характеристик композиционных материалов [20, 111, 129].

В таблице 3.14 представлен элементный состав в приповерхностной области механокомпозитов, изученный методом энергодисперсионного микроанализа.

Увеличение времени МА приводит к изменению содержания Si^{4+} , Al^{3+} и снижению содержания катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) из-за деалюминирования каркаса, механоиндуцированных дефектов и аморфизации, ослабляющих связи катионов и способствующих их миграции. Например, для образцов клиноптилолит-

стильбитовой породы с гидросульфатом калия в соотношении 1:2 мас. ч. КП-СТ-33ГСК-ИЗ_3 и КП-СТ-33ГСК-ИЗ_7 увеличение времени МА с 3 до 7 минут приводит к снижению содержания натрия на 18% (с 1.8 до 1.5 мас.%) и кальция на 19% (с 1.6 до 1.3 мас.%).

Таблица 3.14 – Усредненный элементный состав образцов по данным энергодисперсного микроанализа [129]

Образцы	Содержание элементов, ω, мас.%										
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Cu	Zn
КП-СТ-50ГСК-ИЗ_7	1.17	-	5.87	29.81	-	25.59	34.74	-	0.47	1.41	0.94
КП-СТ-33ГСК-ИЗ_3	1.80	-	8.54	44.94	-	15.73	23.82	1.57	0.90	1.57	1.12
КП-СТ-33ГСК-ИЗ_7	1.48	-	7.19	39.32	-	16.28	28.75	1.27	1.06	2.96	1.69
КП-50ГСК-ИЗ_5	1.06	0.85	6.77	30.66	-	21.35	29.6	2.11	2.33	3.17	2.11
КП-33ГСК-ИЗ_7	1.74	0.87	9.57	41.3	-	16.52	21.09	2.61	2.39	2.17	1.74
КП-25ГСК-ИЗ_5	2.33	1.17	13.52	57.11	-	6.76	10.96	3.03	2.8	1.4	0.93
КП-СТ-33ГФК-ИЗ_3	2.25	-	7.17	37.5	14.96	-	35.25	1.64	1.23	-	-
КП-СТ-33ГФК-ИЗ_7	1.99	-	8.35	42.74	11.73	-	29.42	1.59	0.99	1.79	1.39
КП-50ГФА-ИЗ_7	1.86	0.93	9.51	38.75	36.89	-	3.25	3.02	2.32	1.86	1.62
КП-33ГФА-ИЗ_7	1.89	0.95	11.58	48.7	23.88	-	3.78	3.31	2.6	1.89	1.42
КП-25ГФА-ИЗ_7	2.08	0.93	12.04	51.16	18.29	-	4.17	3.94	3.47	2.31	1.62
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_5	1.58	-	7.45	37.7	42.21	-	4.74	1.35	0.9	2.26	1.81
КП-СТ-33ГФА-ИЗ_7	2.11	-	10.07	50.82	25.53	-	5.39	1.87	0.94	1.87	1.41
КП-СТ-25ГФА-ИЗ_7	2.37	0.47	11.14	54.5	20.38	-	5.92	1.66	0.95	1.66	0.95

Примечания: содержания N и H в образцах этим методом не определяются; «—» - не обнаружено.

Локальный нагрев порошка, сопровождающий МА, усиливает десорбцию молекул воды, изменяя подвижность гидратированных катионов в структуре цеолитного материала [122, 140].

На рисунке 3.15 приведены данные по силикатному модулю композитов на основе клиноптилолита и кислых солей [109, 129, 144, 167].

Повышение значений силикатного модуля в диапазоне от 7.8 до 10.5 (максимальный рост на 35% относительно минимального значения) указывает на увеличение доли сильных брёнстедовских центров (мостиковых гидроксильных групп Si–OH–Al), что обусловлено нарушением стехиометрии алюмосиликатного

каркаса вследствие частичного выхода алюминия из решетки [21, 121]. Увеличение силикатного модуля обеспечивает повышение термической стабильности образцов за счёт увеличения жесткости Si–O–Si каркаса. Высокие значения (9.7–10.5) наблюдаются для составов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы при соотношении цеолит:соль 2:1 мас. ч. с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при дозе механической энергии 2.16 и 5.04 кДж/г (КП-СТ-33ГФА-ИЗ_3, КП-СТ-33ГФА-ИЗ_7, КП-СТ-33ГФК-ИЗ_3 и КП-СТ-33ГФК-ИЗ_7).

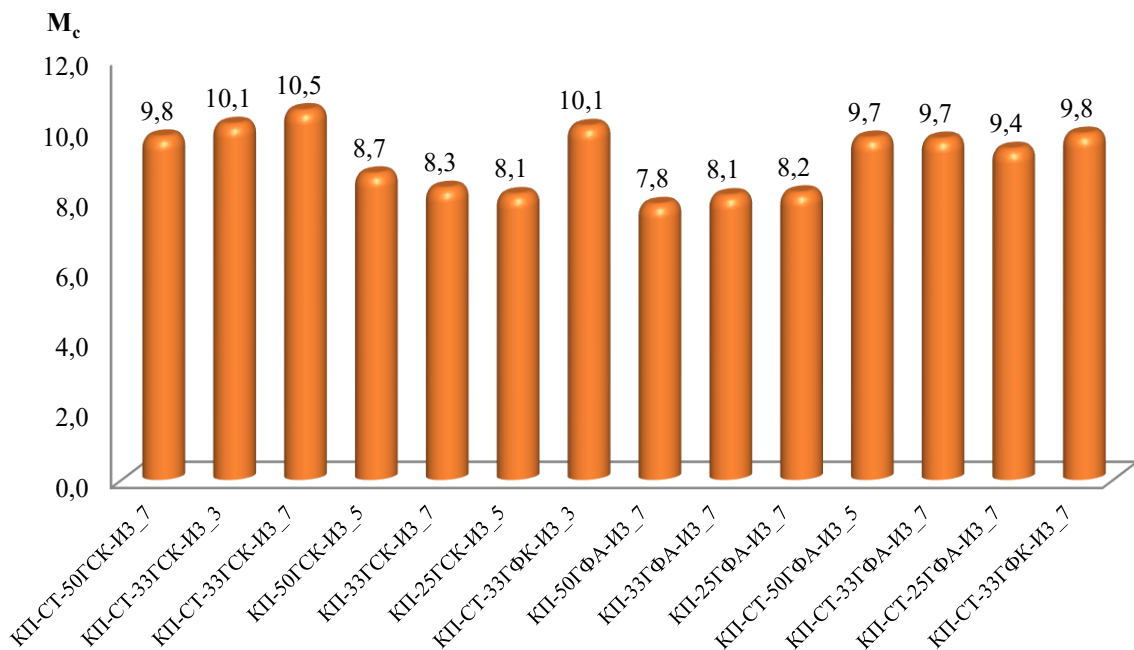
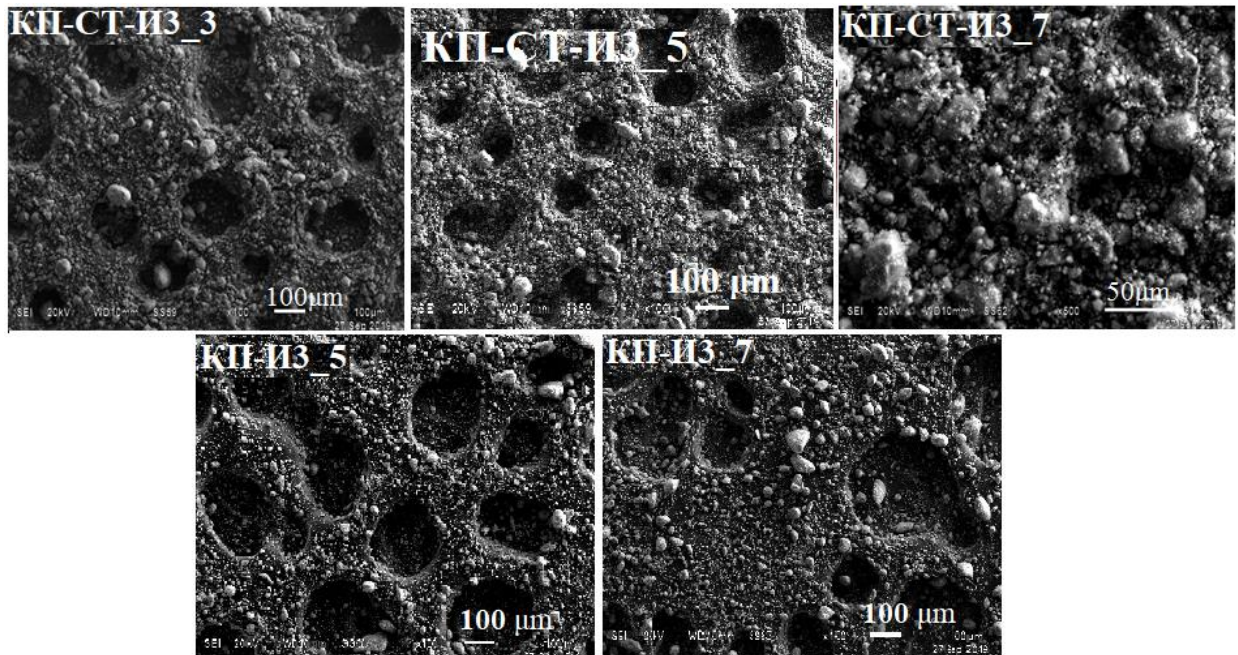


Рисунок 3.15 – Силикатный модуль (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) композитов природный цеолит-кислая соль [90]

По данным СЭМ механоактивированные цеолиты без добавок (серии КП-СТ-ИЗ и КП-ИЗ) представляют собой преимущественно высокодисперсные порошки с хрупким сколом частиц, равномерно распределенных по подложке (рисунок 3.16).

На микрофотографиях (при увеличении $\times 500$) видны многочисленные темные круглые кратеры (ямки) как результат интенсивного механического истирания. Светлые сферообразные агрегаты размером не более 50 мкм, наблюдаемые как на поверхности, так и внутри кратеров, представляют собой вторичные агломераты из высокодисперсных частиц, полученных вследствие

механической обработки [122, 143]. В литературе [10] описано изменение формы с кубической на сферическую после механической обработки коммерческого цеолита в шаровой мельнице и значительное уменьшение размеров (от более 1 мкм до 558 нм) частиц. Введение кислых солей инициирует и усиливает процесс агрегации, конкурирующий с диспергированием [108, 122, 143].



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

3, 5, 7 – время МА в виброистирателе ИВЧ-3, мин

(2.16, 3.60, 5.04 кДж/г соответственно)

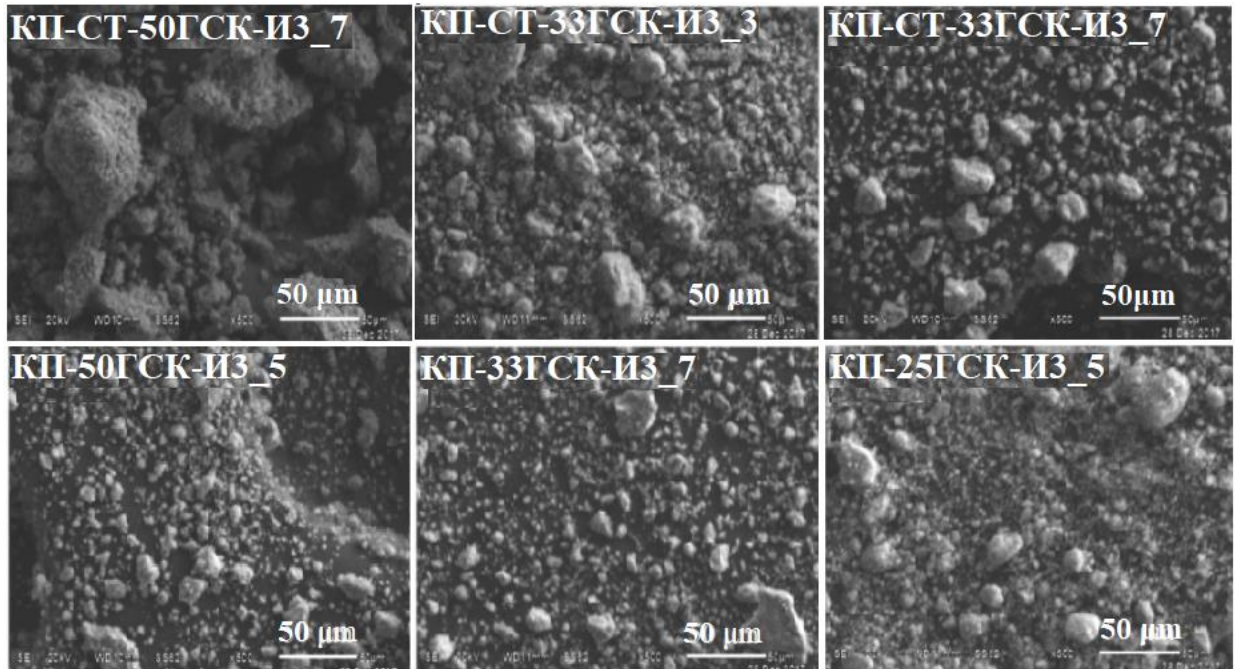
Рисунок 3.16- СЭМ-изображения исходных механоактивированных цеолитов, полученные на микроскопе JSM-6510LV. Масштабная линия составляет 100 и 50 мкм

В условиях ударно-сдвиговых нагрузок соль пластифицирует зоны контакта (уменьшает трение) и выступает как связующее, способствуя агломерации частиц. В результате формируется неоднородная структура, состоящая из рыхлых агломератов и плотных агрегатов.

Морфология композитов на основе клиноптилолитовых пород с KHSO_4 представлена агрегатами частиц размером от 50 мкм и более, а также отдельными дисперсными частицами (рисунок 3.17).

Установлено, что подведённая доза механической энергии 2.16 кДж/г (3 мин; ИВЧ-3) недостаточна для формирования тонкодисперсной фракции – менее

10 мкм, тогда как повышение энергозатрат до 5.04 кДж/г (7 мин) способствует достижению более высокой дисперсности минерального порошка (кроме образца КП-СТ-50ГСК-ИЗ_7). Увеличение концентрации соли KHSO_4 от 25 до 50 мас.% в механокомпозитах влияет на процесс агрегации.



КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП – клиноптилолитовая порода; ГСК – KHSO_4 ; 25, 33, 50 – содержание соли, мас.%; 3, 5, 7 – время МА в виброистирателе ИВЧ-3, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г соответственно)

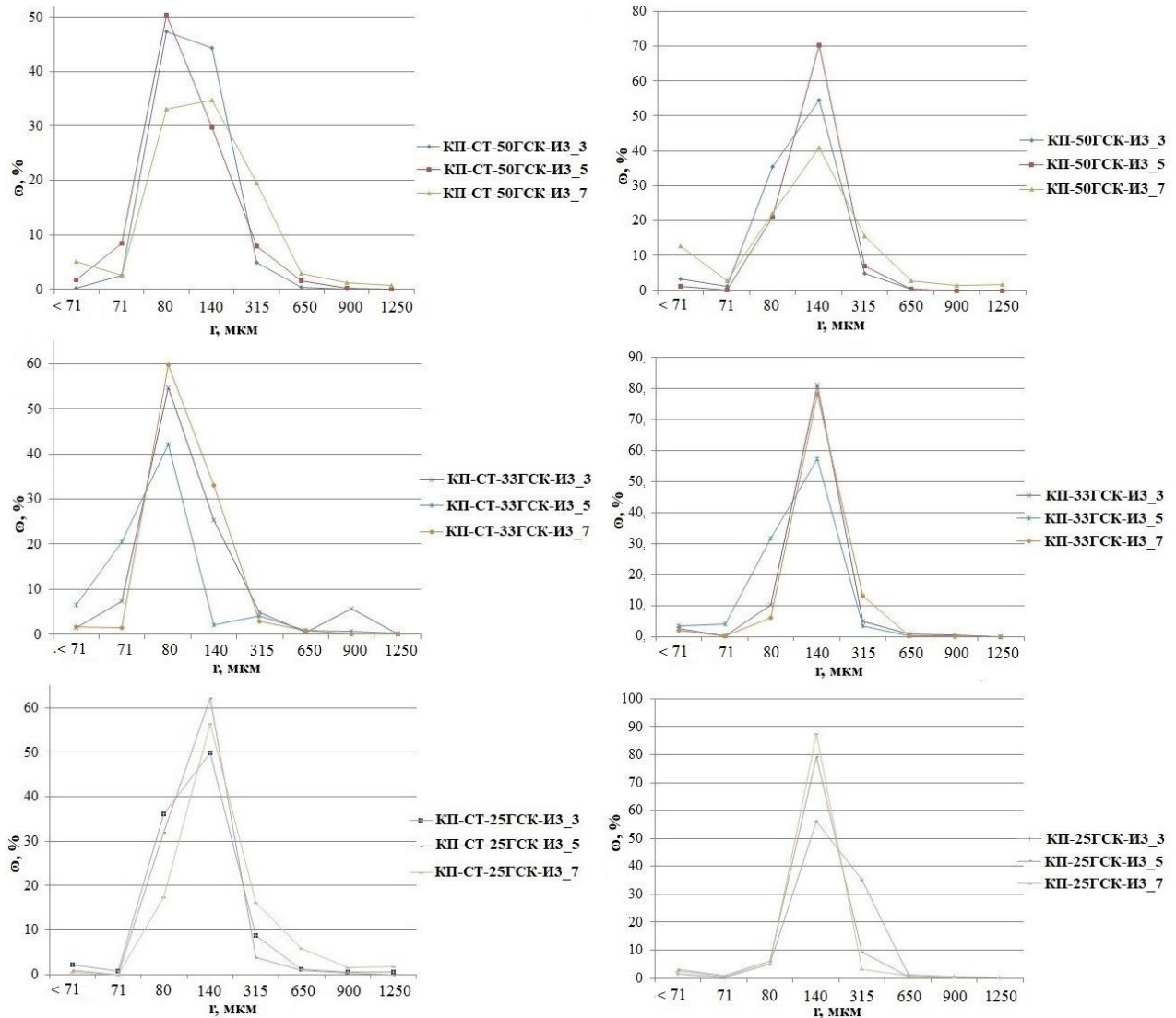
Рисунок 3.17- СЭМ-изображения составов с KHSO_4 , полученные на микроскопе JSM-6510LV.

Масштабная линия составляет 50 мкм

При эквимассовом соотношении цеолит:соль размер агрегатов варьируется от 17 до 95 мкм, тогда как при соотношении 2:1 мас.ч. наблюдается уменьшение размеров – агрегаты от 14 до 46 мкм. Снижение содержания KHSO_4 с 50 до 25 мас.% приводит к сужению гранулометрического распределения (рисунок 3.18).

При массовых соотношениях цеолит:соль 2:1 и 3:1 массовая доля частиц размером 140 мкм достигает 80–85%. В эквимассовом составе 1:1 концентрация этой фракции падает до 70%. Увеличение времени МА с 3 до 7 минут, напротив, расширяет фракционный состав. Максимум распределения при 140 мкм при этом снижается с 70–80 до 40–65%. В фосфатных системах длительная обработка, наоборот, повышала однородность. Минеральный состав исходной породы также

определяет ширину фракционного распределения. Чистая клиноптилолитовая порода формирует более узкое распределение состава частиц по размерам. Разница с клиноптилолит-стильбитовой породой достигает 10–15% по доле доминирующей фракции (рисунок 3.18).



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

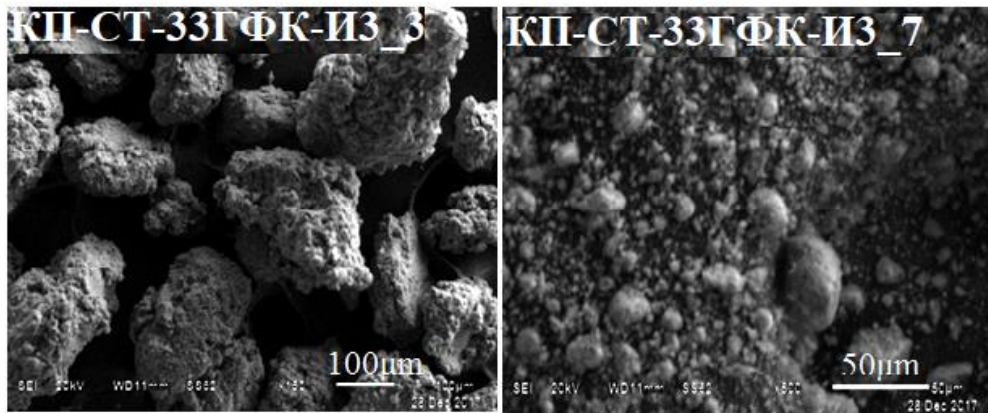
ГСК – KHSO_4 ; 25, 33, 50 – содержание соли, мас.%;

3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.18 – Гранулометрический состав композитов на основе KHSO_4 и цеолитсодержащих пород

Гигроскопичность соли также влияет на склонность частиц к агломерации [151]. Для композита КП-СТ-33ГФК-ИЗ_3 на основе клиноптилолит-стильбитовой породы, содержащего $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.19), механическое

воздействие в течение 3 минут (2.16 кДж/г) приводит к слипанию тонкой фракции и образованию крупных и рыхлых агломератов с поперечным размером 200–300 мкм.



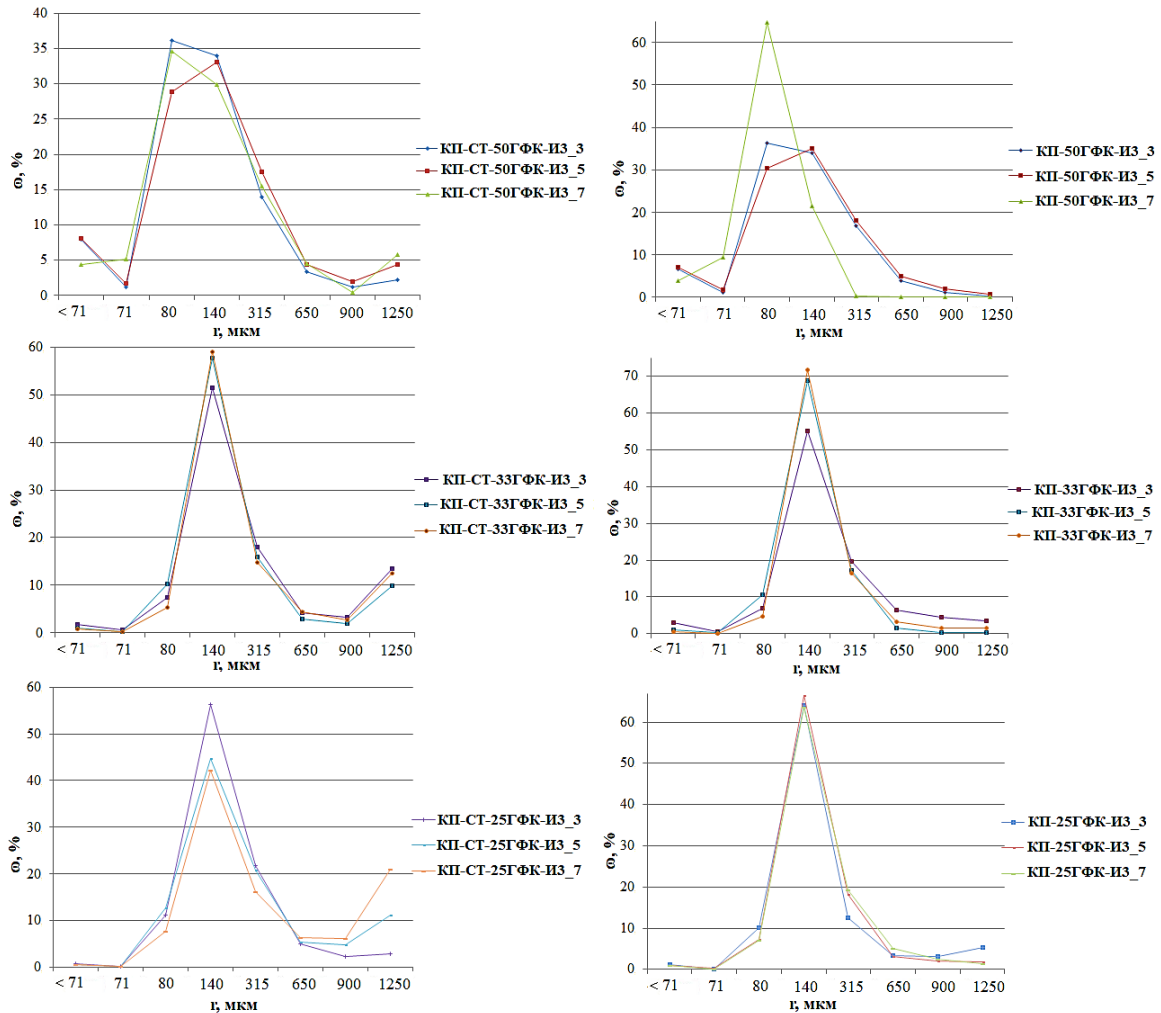
КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; ГФК – $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$; 33 – содержание соли, мас.%; 3, 7 – время МА в виброистирателе ИВЧ-3, мин (2.16, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.19 - СЭМ-изображения композитов с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, полученные на микроскопе JSM-6510LV. Масштабная линия составляет 100 и 50 мкм

Увеличение времени МА до 7 минут (5.04 кДж/г) разрушает агломераты частиц и способствует формированию высокодисперсной структуры за счет преодоления адгезионных сил и обновления поверхности частиц. Так, при повышении дозы подведенной механической энергии до 5.04 кДж/г на микрофотографии образца КП-СТ-33ГФК-ИЗ_7 наблюдаются светлые агрегаты частиц размером не более 50 мкм (рисунок 3.19). Наблюдается переход от низкодисперсных агрегатов (200–300 мкм) к более высокодисперсной структуре (10–50 мкм).

Гранулометрический анализ композитов на основе $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (рисунок 3.20) показал выраженную зависимость однородности состава композитов от соотношения цеолит:соль. Массовая доля частиц размером 140 мкм составляет 55–65% для образцов с гидрофосфатом калия и соотношением цеолит:соль 2:1 (КП-СТ-33ГФК-ИЗ_5 и КП-33ГФК-ИЗ_5). Отклонение от этого соотношения до 3:1 или 1:1 уменьшает концентрацию основной фракции до 37–53 %. В образцах возрастает содержание частиц других размеров, что свидетельствует о расширении фракционного состава. Особенно показателен образец КП-СТ-

25ГФК-ИЗ_7 с соотношением исходных компонентов 3:1 мас.ч. и бимодальным распределением. Основной максимум сохраняется при 140 мкм (около 40%), но появляется второй – в диапазоне 900–1250 мкм, и его доля достигает 20%.



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

ГФК – $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$; 25, 33, 50 – содержание соли, мас.%;

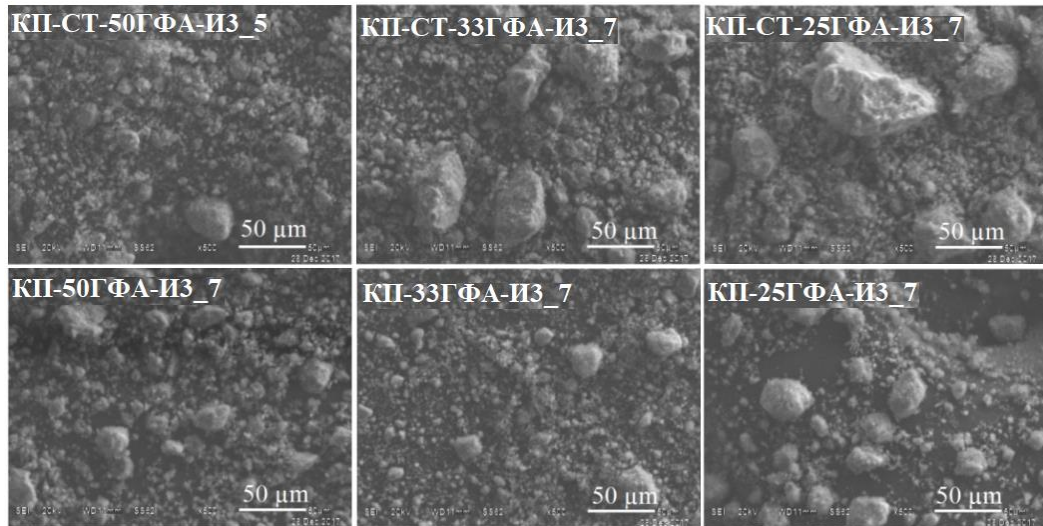
3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.20 – Гранулометрический состав композитов на основе $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ и цеолитсодержащих пород

Это указывает на преобладание процессов агрегации над диспергированием при соотношении цеолит:соль = 3:1 мас. ч. и времени активации 7 минут (5.04 кДж/г).

Для композитов с $(NH_4)_2HPO_4$, в отличие от таковых с $KHSO_4$, выявлен противоположный эффект: уменьшение содержания гидрофосфата аммония с 50

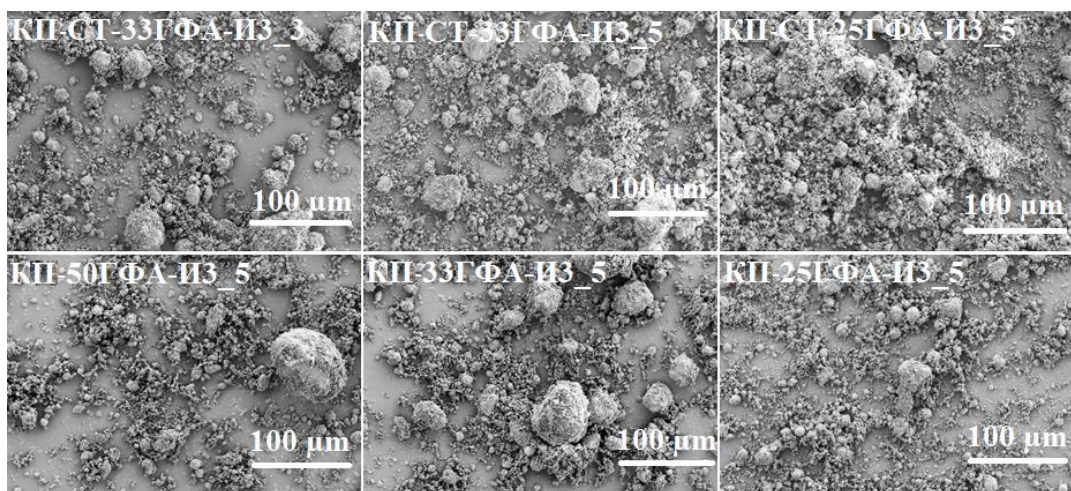
до 25 мас.% вызывает рост агрегатов в 3–5 раз: с 10–20 мкм до 50–100 мкм (рисунок 3.2.1). Минералогический состав определяет морфологию композита. Клиноптилолитовая порода формирует более высокодисперсные и однородные по размеру частицы, чем клиноптилолит-стильбитовая (рисунок 3.21).



КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП –клиноптилолитовая порода; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 50, 33, 25 – содержание соли, мас.%; 5, 7 – время МА, мин (3.60, 5.04 кДж/г соответственно); 50 мкм – масштабная линия

Рисунок 3.21 – СЭМ-изображения композитов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, микроскоп JSM-6510LV.

На СЭМ изображениях композитов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при увеличении $\times 200$ (рисунок 3.22) видны агрегаты частиц с разбросом размеров от 10 до 100 мкм.

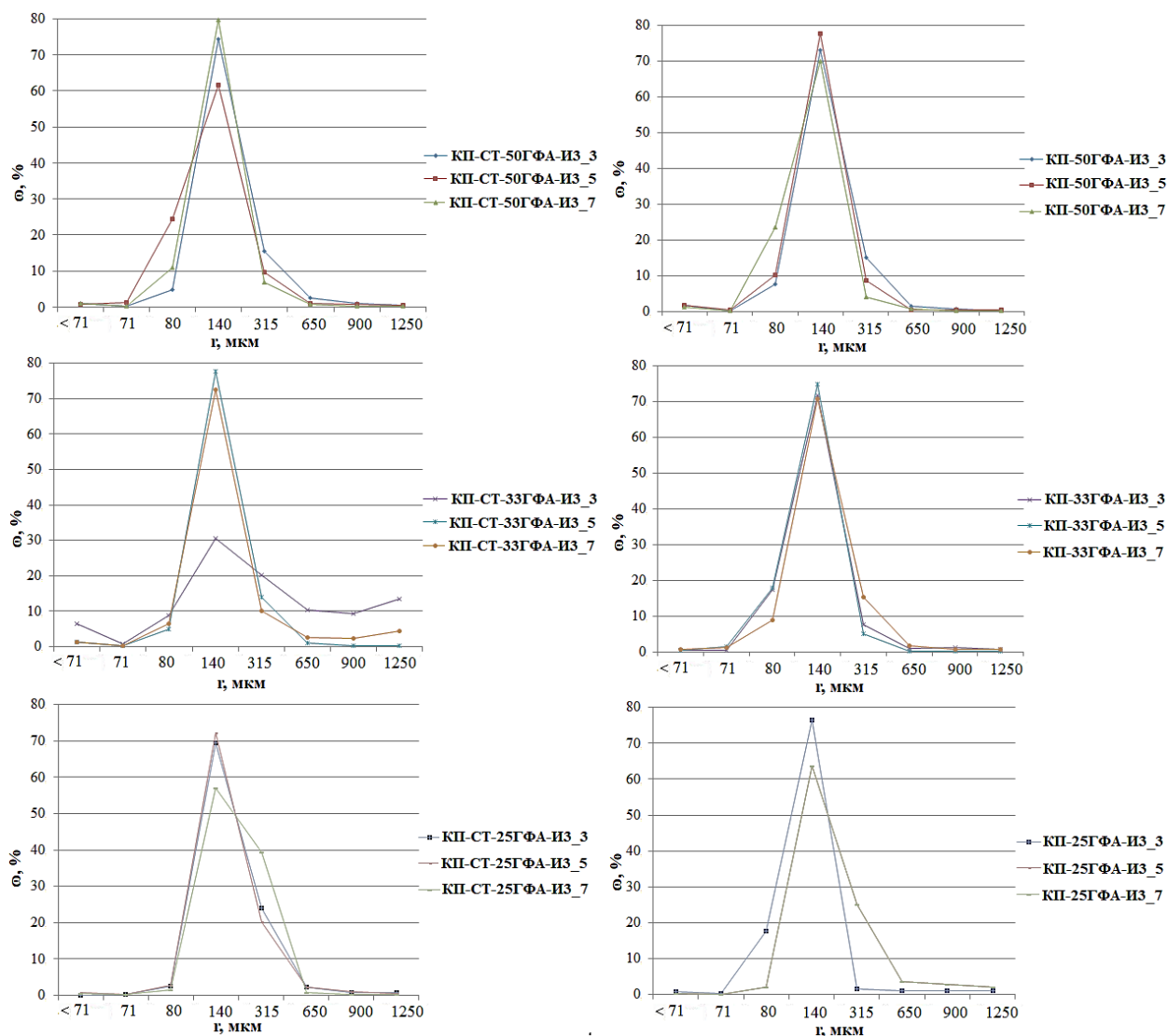


КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода; КП –клиноптилолитовая порода; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 50, 33, 25 – содержание соли, мас.%; 3, 5 – время МА в виброистирателе ИВЧ-3, мин (2.16, 3.60 кДж/г соответственно); 100 мкм – масштабная линия

Рисунок 3.22 – СЭМ-изображения композитов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, микроскоп Supra 55VP.

Увеличение содержания $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ до 50 мас.% с подведенной дозой энергии 3.60 кДж/г (образцы КП-СТ-50ГФА-ИЗ_5 и КП-50ГФА-ИЗ_5) сопровождается формированием более высокодисперсной структуры, в которой преобладают агрегаты частиц менее 20 мкм.

Гранулометрический анализ (рисунок 3.23) показал, что высокодисперсные частицы цеолита формируют устойчивые агрегаты с диаметром около 140 мкм.



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

ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 25, 33, 50 – содержание соли, мас.%;

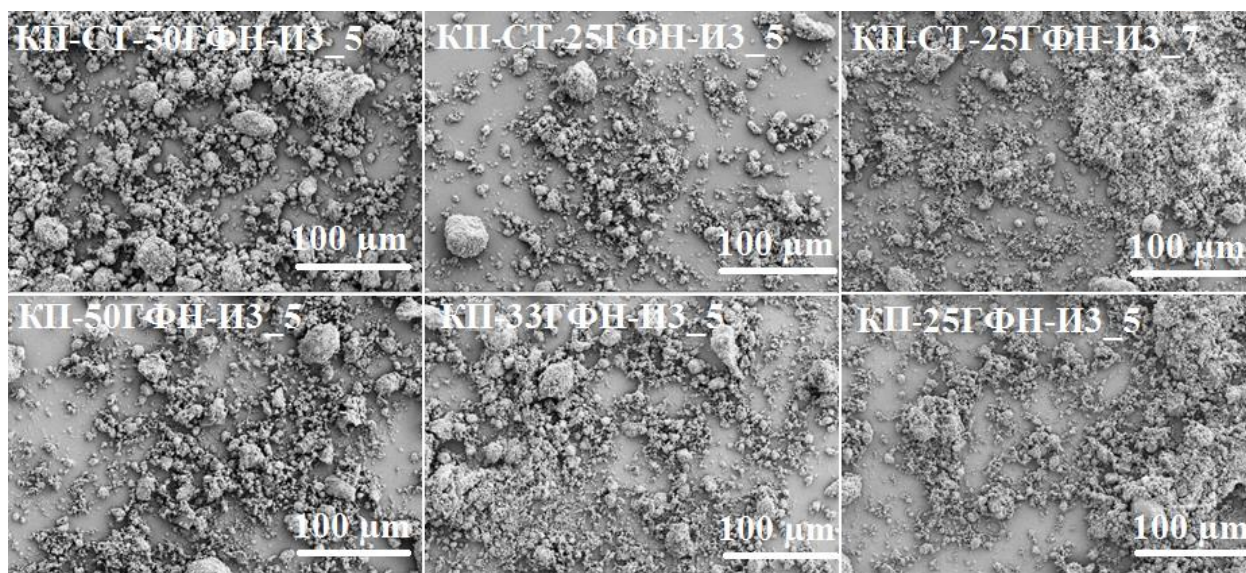
3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.23 – Гранулометрический состав композитов на основе $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и

цеолитсодержащих пород

При этом массовая доля фракции 80–315 мкм достигает 70–80%. Переход к массовым соотношениям цеолит : соль = 2:1 и 3:1 приводит к росту рыхлых агломератов размером 30–60 мкм. Снижение содержания $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ усиливает агрегацию с ростом доли низкодисперсной фракции (≥ 315 мкм) с 2 до 15%. Характер влияния соли-добавки здесь противоположен цеолитовым композитам с KHSO_4 , для которых агрегация усиливалась при росте содержания соли.

Композиты с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ формируют иерархическую структуру, аналогичную системам с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Она состоит из агрегатов размером от 10 до 100 мкм (рисунок 3.24).



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

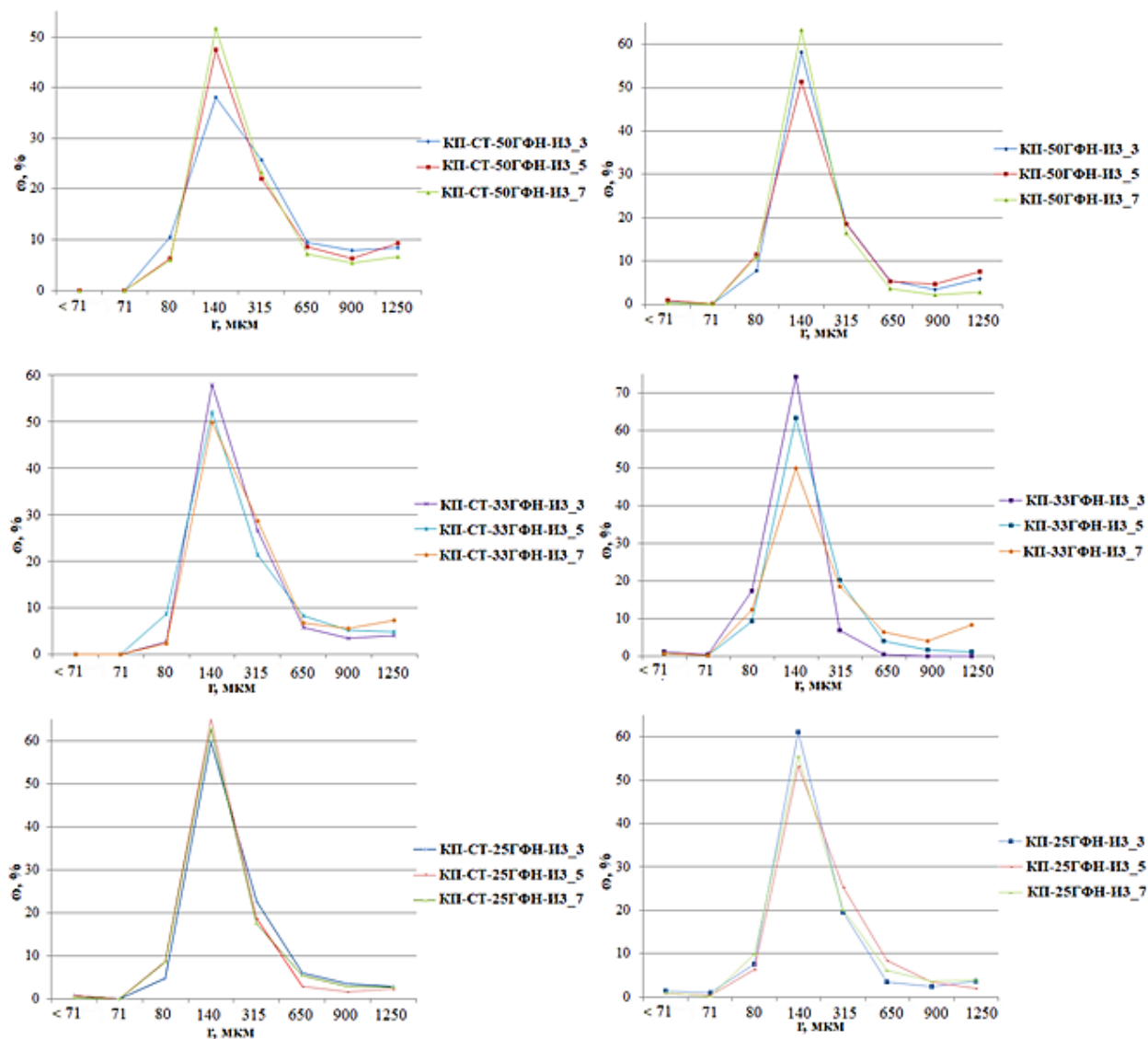
ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 50, 33, 25 – содержание соли, мас.%;

5, 7 – время МА в виброистирателе ИВЧ-3, мин (3.60, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.24 – СЭМ-изображения композитов с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, полученные на микроскопе Supra 55VP. Масштабная линия составляет 100 мкм

При соотношении компонентов 1:1 мас. ч. и времени механической обработки 5 мин (3.60 кДж/г) степень дисперсности частиц возрастает. Доля фракции 140 мкм снижается до 37–53% по сравнению с 63–65% при соотношении 3:1 мас. ч. В эквимассовых образцах с гидрофосфатом натрия и дозой подведенной энергии 3.60 кДж/г (КП-СТ-50ГФН-ИЗ_5 и КП-50ГФН-ИЗ_5) преобладают зерна размером менее 20 мкм.

Гранулометрический анализ композитов на основе $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.25) позволил выявить зависимость фракционного состава от соотношения исходных компонентов.



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

ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 25, 33, 50 – содержание соли, мас.%;

3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г соответственно)

Рисунок 3.25 – Гранулометрический состав композитов на основе $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и цеолитсодержащих пород

Максимальная однородность в композитах достигается при соотношении соль:цеолит равном 3:1 мас. ч. В этом случае доля преобладающей фракции с размером частиц 140 мкм достигает 63–65% (образцы КП-СТ-25ГФН и КП-

25ГФН). Переход к соотношению 2:1 мас. ч. снижает долю этой фракции до 50–57%, а при соотношении 1:1 мас. ч. она составляет лишь 37–53%. Влияние минерального состава выражается в том, что для клиноптилолитовой породы он формируется более однородный по сравнению с клиноптилолит-стильбитовой. Увеличение продолжительности механоактивации с 3 (2.16 кДж/г) до 5–7 мин (3.60–5.04 кДж/г) повышает однородность распределения частиц.

Гранулометрический анализ (рисунок 3.25) показал, что основная масса частиц находится в агрегатах 80–315 мкм, доля которых достигает 60–67%. Переход к соотношениям 2:1 и 3:1 мас. ч. приводит к возрастанию доли рыхлых агломератов размером 30–60 мкм. Их массовая доля возрастает до 15–25%. В этих случаях наблюдается обратная зависимость – снижение доли соли от 50 до 25 мас.% приводит к агрегации частиц. Такая же закономерность прослеживается для цеолитов, механоактивированных с солью $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Сравнение образцов с соотношением цеолит:соль = 3:1 мас. ч. (образцы КП-СТ-25ГФН-ИЗ_5 и КП-СТ-25ГФН-ИЗ_7) выявило влияние удельной энергии 3.60 и 5.04 кДж/г на деструкцию агломератов. Увеличение продолжительности активации с 5 до 7 мин (от 3.60 до 5.04 кДж/г) разрушает крупные агломераты. Доля фракции свыше 315 мкм при этом уменьшается от 10 до 3–5%. Возрастание общей дисперсности системы подтверждает ее прямую зависимость от дозы подведенной механической энергии.

Оценка морфологических параметров с помощью измерений диаметра Ферета подтверждает выявленные закономерности [129]. Данные о минимальном и максимальном диаметрах агрегатов частиц (рисунок 3.26) и их распределение в долях по размерным фракциям (рисунок 3.27) показывают, что составы на основе клиноптилолитовой породы обладают более высокой дисперсностью частиц ($\Sigma d_{\min} = 86$ мкм) по сравнению с клиноптилолит-стильбитовой породой ($\Sigma d_{\min} = 207$ мкм). При этом по размерам агрегатов частиц ($d_{\min} = 123$ мкм, $d_{\max} = 345$ мкм) наиболее выделяется композит КП-СТ-33ГФК-ИЗ_3 (рисунок 3.26), что обусловлено высокой гигроскопичностью $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и малой дозой подведённой механической энергии (2.16 кДж/г).

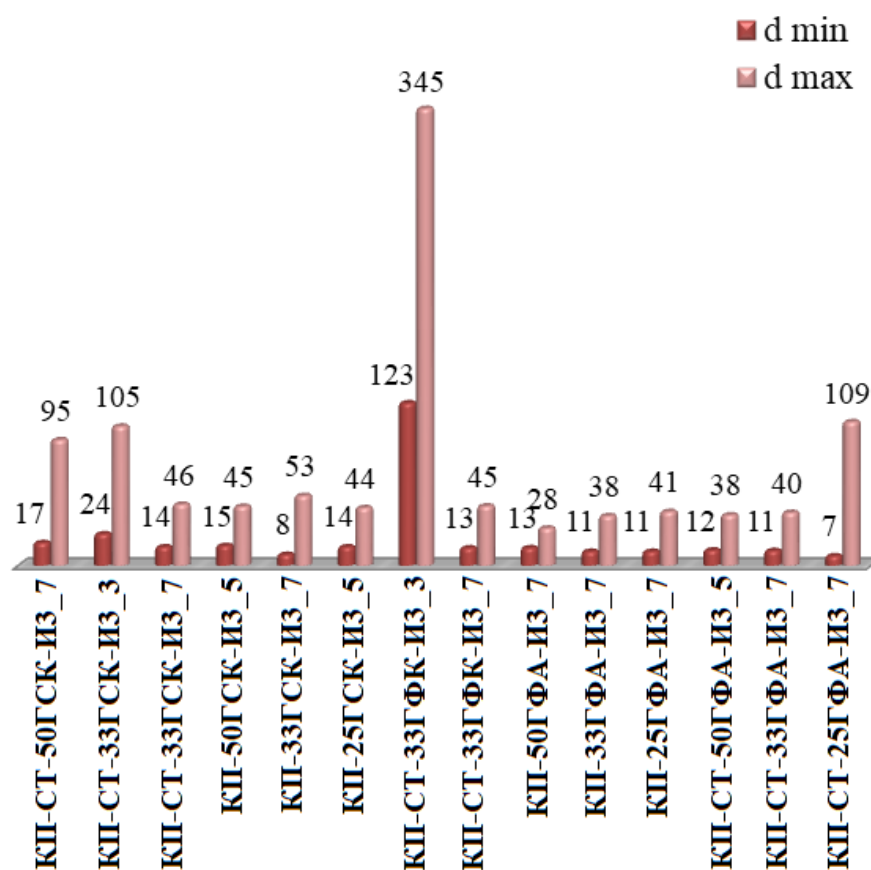


Рисунок 3.26 – Минимальный и максимальный диаметр агрегатов частиц в мкм на СЭМ – изображениях, полученных на микроскопе JSM-6510LV [90]

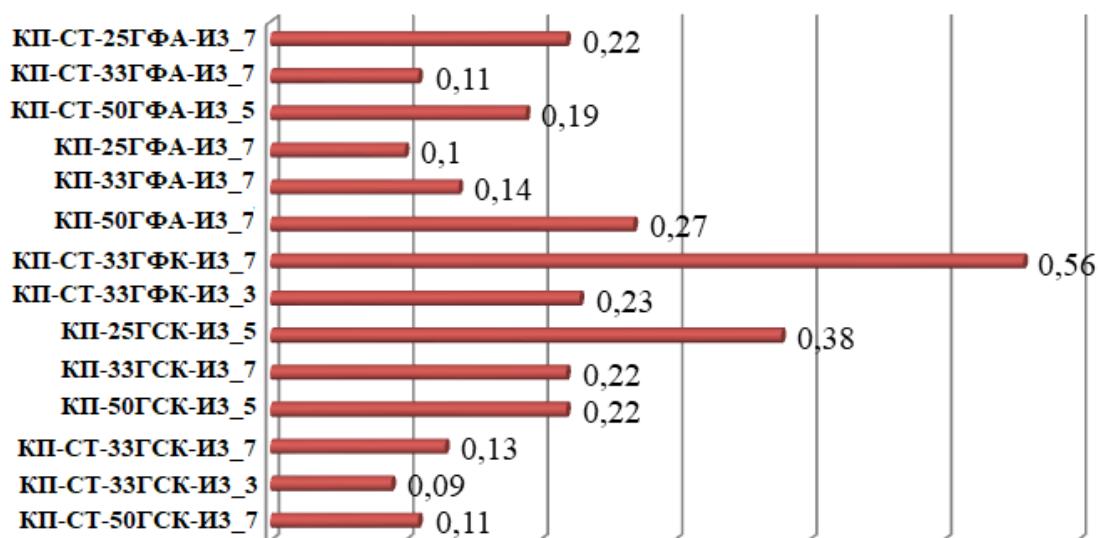


Рисунок 3.27– Оценка распределения агрегатов частиц на СЭМ-изображениях образцов, полученных на микроскопе JSM-6510LV, в долях [90]

Методы СЭМ и ситового анализа гранулометрического состава цеолитно-солевых композитов выявили разнонаправленные эффекты:

1. Для составов с KHSO_4 рост концентрации соли с 25 до 50 мас.% способствует усилению агрегации и уширению гранулометрического состава. Напротив, снижение концентрации (соотношения цеолит:соль = 2:1 и 3:1 мас.ч.) обеспечивает формирование более узкого гранулометрического распределения при котором 80% частиц сосредоточено во фракции 140 мкм.
2. Гигроскопичность соли $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при низких дозах энергии (2.16 кДж/г) приводит к интенсивной агрегации цеолитно-солевых составов (агломераты 200–300 мкм), и ее снижению с увеличением времени активации до 7 мин (5.04 кДж/г). Оптимальная однородность достигается при соотношении цеолит:соль = 2:1 (55–65% частиц во фракции 140 мкм).
3. Для композитов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ переход от соотношения 3:1 к 1:1 мас. ч., напротив, улучшает диспергирование. Доля доминирующей фракции 80–315 мкм возрастает с 50 до 70–80%.
4. Клиноптилолитовая порода без добавок соли формирует частицы с большей дисперсностью и обеспечивает более однородное фракционное распределение по сравнению с клиноптилолит-стильбитовой породой [107].
5. Варьирование типа породы, вида соли и их соотношения формирует заданный фракционный состав. Например, для систем с KHSO_4 соотношение 2:1 мас. ч. обеспечивает максимум 80% на фракции 140 мкм. Для фосфатных систем доля преобладающей фракции 70–80 % достигается при соотношении 1:1 мас. ч. Введение гигроскопичного $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 3:1 мас. ч. приводит к увеличению до 20% фракции 900–1250 мкм.

3.5 Исследование структуры цеолитно-солевых композитов

Композиты, получаемые путем механической активации смесей кислых солей и природных цеолитов, представляют собой перспективные материалы для

высокоэффективных и безопасных устройств хранения энергии [2, 55, 127]. Изучение их структуры методом ИК-спектроскопии позволяет установить структурные изменения на межфазной границе, что создает основу для корректировки режимов с целью достижения оптимальных электрохимических характеристик [9, 129]. Проведена оценка относительной интенсивности полос поглощения (п. п.), отвечающих колебаниям ОН-групп воды и силоксановым связям цеолитного каркаса, а также п. п., характеризующих анионы кислой соли – сульфат- и фосфат-ионам [62, 68]. Отнесение п. п. в ИК-спектрах композитов проведено с учётом перекрывания п. п. цеолита с п. п. солей, использованных в работе.

На рисунке 3.28 приведены ИК-спектры индивидуальных солей: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и KHSO_4 .

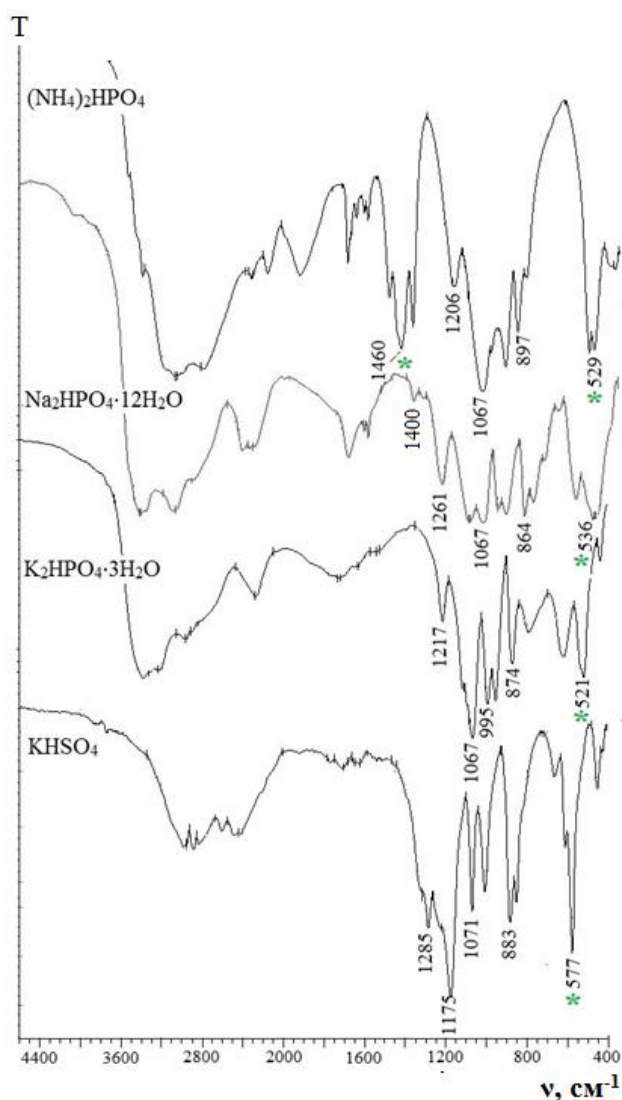


Рисунок 3.28 - ИК-спектры кислых солей

П. п., отмеченные звёздочкой (529, 536, 521; и 577, а также 1460 см^{-1}) на рисунке 3.28, принадлежат деформационным колебаниям анионов: O–P–O у фосфатов и O–S–O у гидросульфата, а также деформационным колебаниям NH_4^+ . Каркасные п. п. цеолита лежат в областях 457–471 и 592–604 см^{-1} и не перекрываются с ними [122, 144].

Проведено сравнение влияния двух режимов механоактивации (МА) «мягкого» (ИВС-4, 0.6 кВт) и «жесткого» (ИВЧ-3, 1.5 кВт) на структуру природных цеолитов и композитов на их основе.

В таблице 3.15 представлены п. п. и соответствующие им колебания, взятые из ИК-спектров исходных солей [7, 62, 68]. Эти п. п. использованы для идентификации изменений в спектрах цеолитно-солевых композитов.

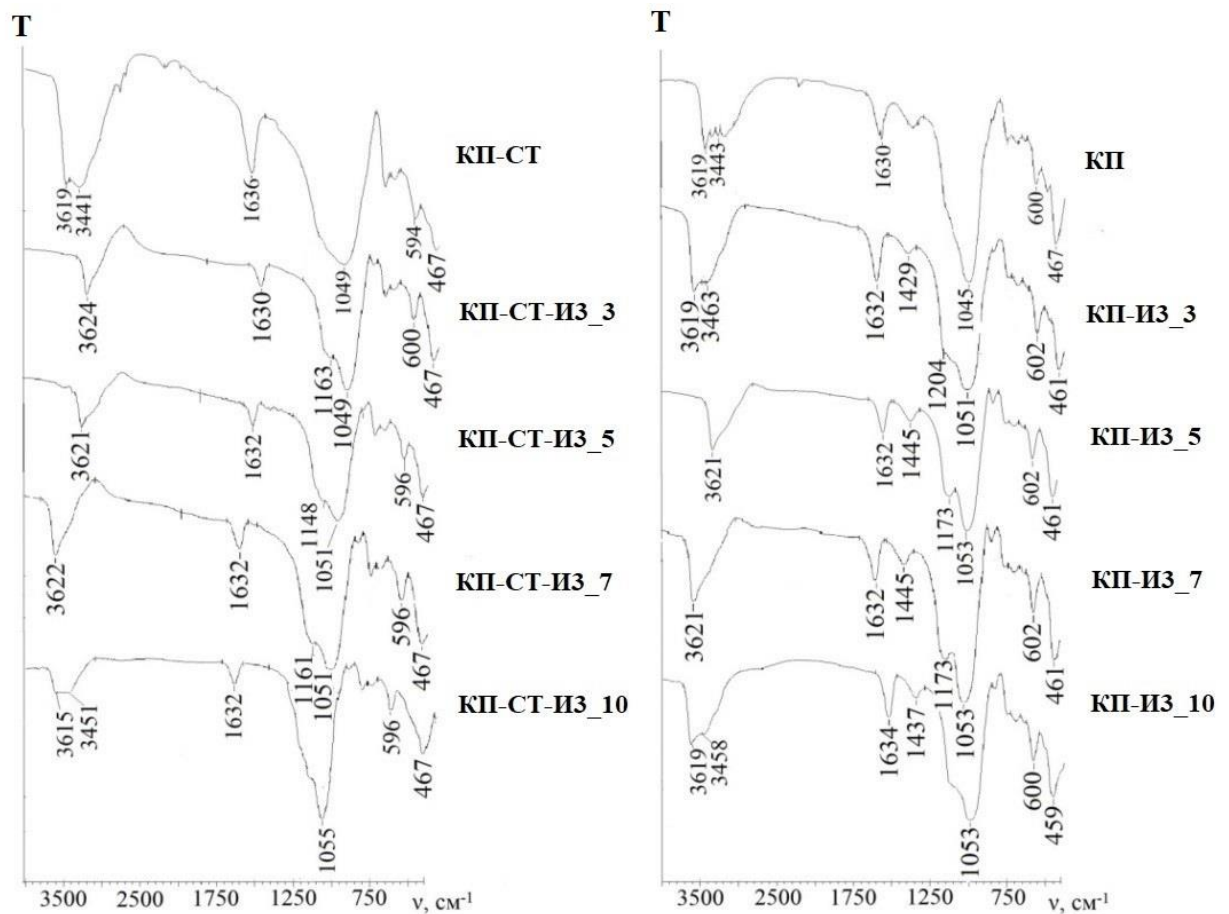
Таблица 3.15 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах индивидуальных солей

Соли	ν , см^{-1}	Отнесение	Соли	ν , см^{-1}	Отнесение
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1460	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1400	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
	1206	$\nu_{\text{as}}[\text{O}_3\text{PO}]^{3-}$		1067	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$
	897	$\nu(\text{P}-\text{O})$		864	$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O})$
	529	$\delta_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$		536	$\delta_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1261	$\nu(\text{P}-\text{O})$	KHSO_4	1285	$\delta(\text{S}-\text{O}-\text{H})$
	1217	$\nu(\text{P}-\text{O})$		1175	$\nu_{\text{as}}(\text{S}-\text{O})$
	1067	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$		1071	$\nu_{\text{as}}(\text{S}-\text{O})$
	995	$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O})$		883	$\nu_{\text{s}}(\text{S}-\text{O})$
	874	$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O})$		577	$\delta(\text{O}-\text{S}-\text{O})$
	521	$\delta_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$			

Согласно данным РФА, МА приводит к дегидратации цеолита и образованию аморфной фазы [18, 122, 144]. В ИК-спектрах исходных и механоактивированных образцов цеолитсодержащих пород (рисунок 3.29) это проявляется в снижении относительной интенсивности п. п., соответствующих колебаниям OH-групп, и уширении п. п., связанных с колебаниями Si–O и Al–O связей цеолитного каркаса [122, 128, 144]. Видно (рисунок 3.29), что в спектре природных цеолитов присутствуют п. п. $\nu\text{O}-\text{H}$ (3400 см^{-1}), $\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (1000–1200 см^{-1}), $\nu_{\text{as}}\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ (1000–1200 см^{-1}) и $\delta\text{H}_2\text{O}$ (1640 см^{-1}) [122, 144]. МА приводит к изменению ширины и относительной интенсивности п. п. силоксановых связей в области 1000–1200 см^{-1} , указывая на деформацию кристаллической решетки цеолита [18,

122, 144]. Увеличение времени МА (повышение удельной энергии) изменяет структуру, что проявляется в расщеплении, уширении и снижении относительной интенсивности п. п. при $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$ [18, 12, 144].

Для изучения взаимодействия кислых солей с цеолитовыми породами сравнивали относительные интенсивности п. п. до и после отмывки композитов дистиллированной водой. Относительную интенсивность (I/I_0) рассчитывали по отношению к п. п. цеолитного каркаса, принятой за внутренний стандарт [21, 128]. Для «мягкого» режима (ИВС-4), стандартом служила стабильная п. п. $\nu_{\text{as}}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$ при $1050\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$ [21, 144]. Для «жесткого» режима (ИВЧ-3) эта п. п. непригодна из-за уширения и изменения интенсивности, и в качестве стандарта приняли менее чувствительную к аморфизации п. п. $\delta_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O})$ при $457\text{--}471 \text{ см}^{-1}$ [128, 129].



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

3, 5, 7, 10 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г)

Рисунок 3.29 - ИК-спектры исходных и механоактивированных цеолитовых пород

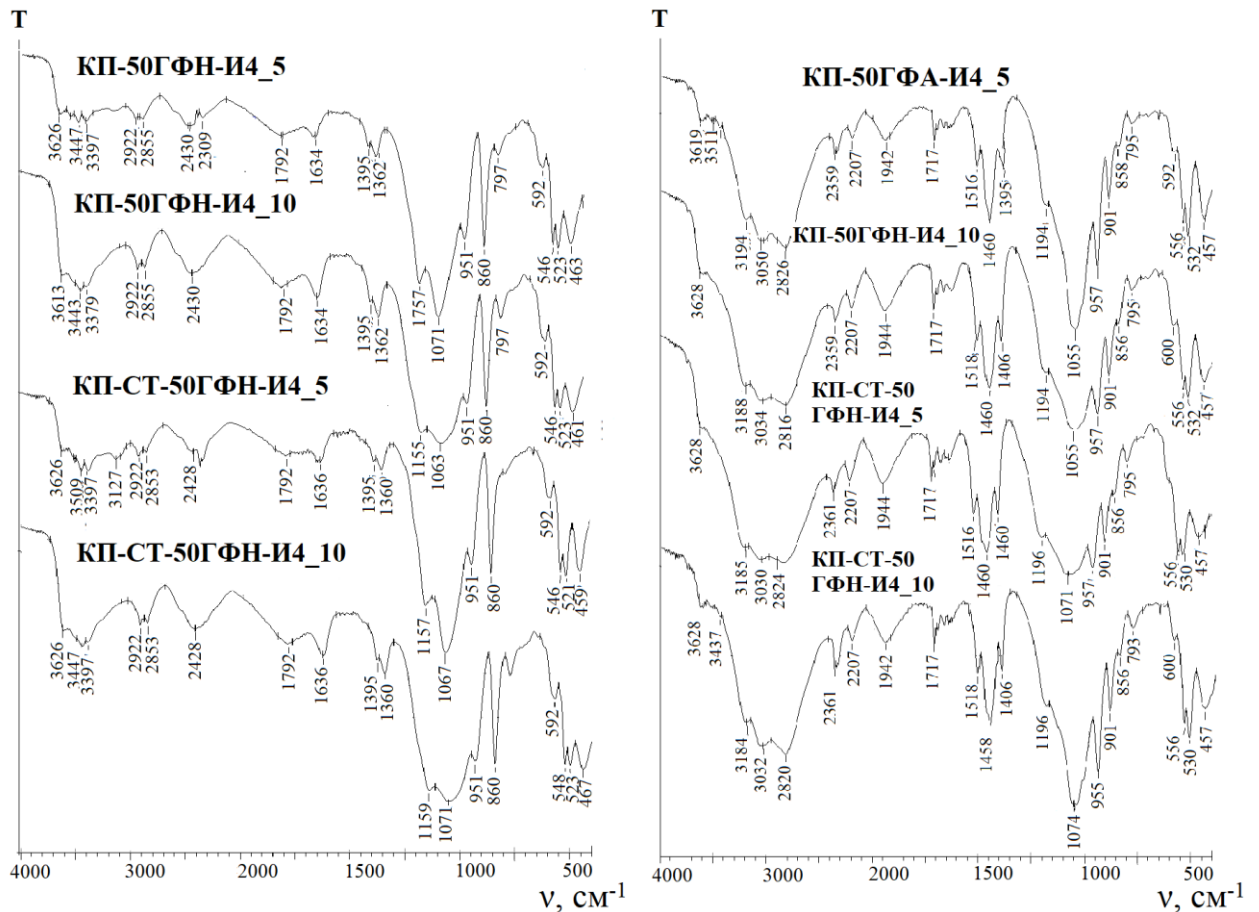
После отмывки относительная интенсивность п. п. валентных колебаний ОН-групп в механокомпозитах в основном возрастает (таблица 3.16), что указывает на усиление поляризации О–Н связей при образовании Н-связей при адсорбции соли [21, 124, 128].

Таблица 3.16 – Изменения частот максимумов и относительных интенсивностей полос поглощения, относящихся к симметричным валентным колебаниям ОН-групп

Образцы	$\nu_s(\text{OH})$, см^{-1} (в исходных образцах)	I/I_0	$\nu_s(\text{OH})$, см^{-1} (в отмытых образцах)	I/I_0	$-\delta I/I_0$, %
КП-СТ-50ГФН-И4 5	3626	0.25	3619	0.46	84
КП-СТ-50ГФН-И4 10	3626	0.50	3630	0.42	-16
КП-СТ-50ГФА-И4 5	3628	0.55	3617	0.24	-56
КП-СТ-50ГФА-И4 10	3628	0.26	3615	0.41	58
КП-50ГФН-И4 5	3628	0.26	3607	0.83	219
КП-50ГФН-И4 10	3613	0.52	3615	0.76	46
КП-50ГФА-И4 5	3619	0.19	3628	0.31	63
КП-50ГФА-И4 10	3628	0.47	3619	0.52	11

Примечания: I/I_0 – относительная интенсивность п. п., рассчитанная по отношению к п. п. $\nu_{\text{as}}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$ при 1050–1070 см^{-1} ; $\delta I/I_0$ – относительные изменения относительной интенсивности п. п.

В ИК-спектрах композитов присутствуют п. п. цеолитного каркаса и кислых солей (рисунок 3.30, таблицы А.2–А.5).



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

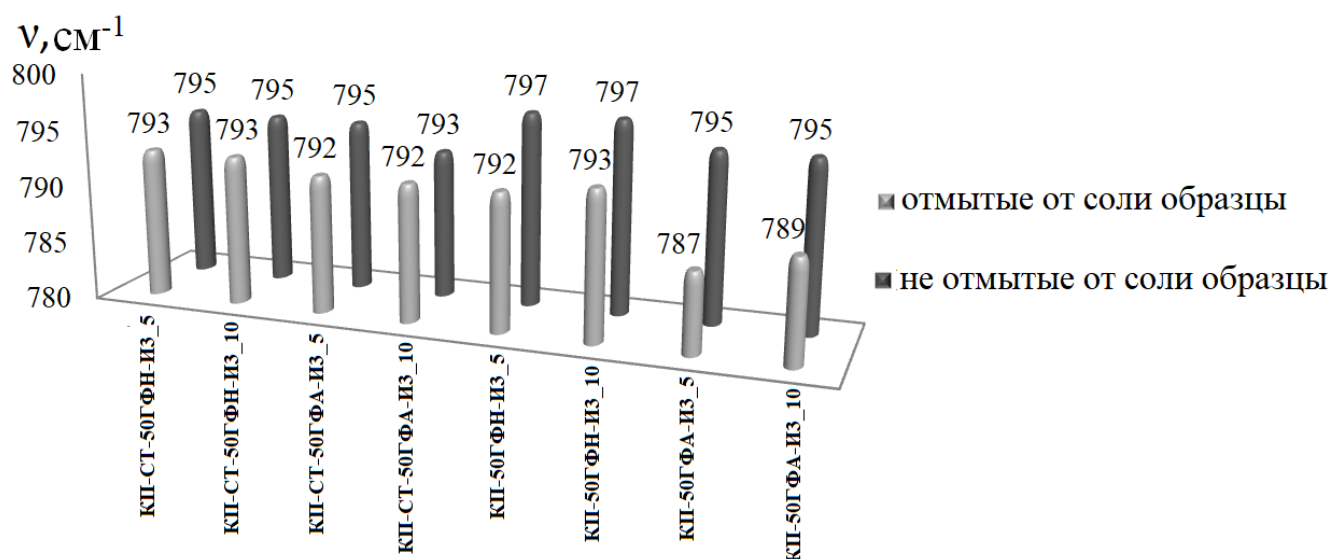
ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 50 – содержание соли, мас. %;

5, 10 – время МА, мин (1.20, 2.40 кДж/г)

Рисунок 3.30 – ИК-спектры механокомпозиов КП-50ГФН/ГФА-И4_5/10

Относительная интенсивность п. п. солей, сохраняющихся после отмывки, возрастает с увеличением времени МА, что указывает на усиление адсорбции соли на цеолитовой породе [124, 128]. Для образцов КП-СТ-50ГФН-И4_5/10 на основе клиноптилолит-стильбитовой породы с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и дозой энергии 1.20–2.40 кДж/г, напротив, с увеличением времени МА доля вымываемой соли повышается (таблица А.5). Различие в поведении солей связано с размерами катионов ($d(\text{Na}^+) = 0.190$ нм; $d(\text{NH}_4^+) = 0.286$ нм). Na^+ проникает в каналы клиноптилолита и замещает внекаркасные катионы Ca^{2+} и K^+ . NH_4^+ сорбируется физически преимущественно на поверхности цеолита [98, 110, 132]. После МА п. п. фосфат-анионов смещаются в низкочастотную область относительно чистых солей (таблица 3.15), что указывает на их взаимодействие с активными центрами цеолита. Для $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ сдвиг п. п. $\nu_s(\text{P}-\text{O})$ составляет 2–4 см^{-1} (с 864 до

860–862 см^{-1}) (таблицы А.3, А.5, 3.17), для $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – 8–14 см^{-1} для п. п. $\nu_{\text{as}}[\text{O}_3\text{PO}]^{3-}$ (с 1206 до 1192–1198 см^{-1}) (таблицы А.2, А.4, 3.18). Поэтому остаточное содержание $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ после отмывки выше, чем $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Обе соли лучше сорбируются на клиноптилолитовой породе, что может быть обусловлено её большей удельной поверхностью (таблицы А.2–А.5) [122, 144]. Низкочастотный сдвиг п. п. валентных колебаний $\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4$ после отмывки ($\Delta\nu = 1\text{--}8 \text{ см}^{-1}$, рисунок 3.31) указывает на образование Н-связей между солью и цеолитной матрицей [19, 124, 128].



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. %;

5, 10 – время МА, мин. (1.20, 2.40 кДж/г)

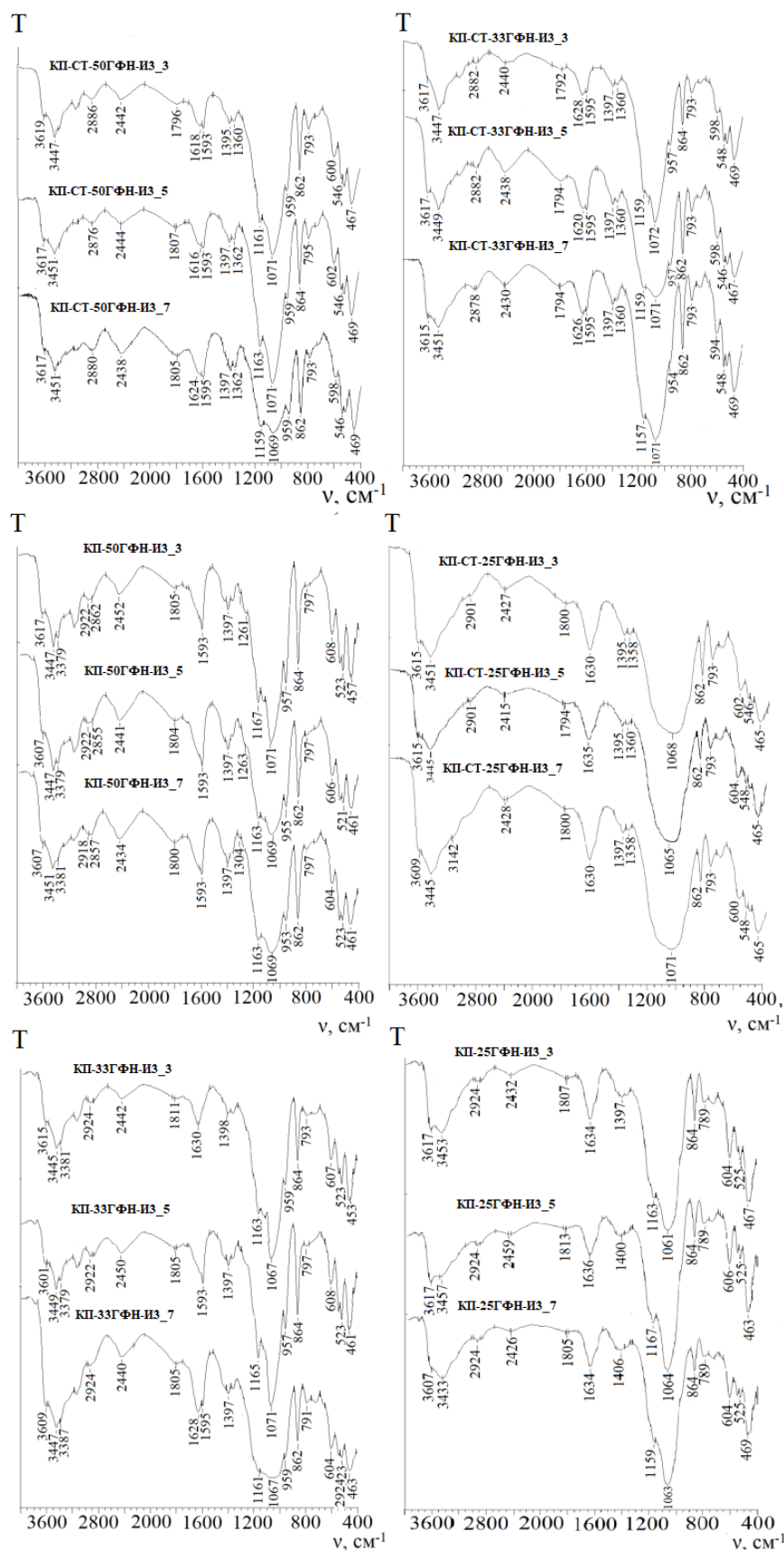
Рисунок 3.31 – Положения полос поглощения $\nu_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$ в спектрах образцов

После 5-минутной МА (1.20 кДж/г) наблюдаются максимальные сдвиги (6–8 см^{-1}), после 10 минут (2.40 кДж/г) – уменьшаются до 1–6 см^{-1} , что согласуется с частичным вымыванием слабосвязанной соли [128, 144]. В области волновых чисел 3000–3700 см^{-1} п. п. $\nu_s(\text{OH})$ после отмывки смещаются на 2–21 см^{-1} (таблица 3.16), а их относительная интенсивность, в основном, возрастает. Полярность О–Н связей может усиливаться за счёт образования водородных связей соль-цеолит [21, 124].

Образцы, подвергнутые отмывке дистиллированной водой, характеризуются снижением относительной интенсивности п. п., принадлежащих функциональным группам кислых солей. Кроме того, для цеолитовых образцов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – КП-СТ-50ГФА-И4_10 и КП-50ГФА-И4_5 зафиксировано увеличение относительной интенсивности п. п. валентных асимметричных колебаний $[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ на 28 и 25 % соответственно (по сравнению с неотмытыми композитами, таблицы А.2, А.4). Это свидетельствует о селективном вымывании аммонийных катионов, тогда как поверхностные фосфатные группы остаются, что указывает на перераспределение поверхностных фаз композитов [98, 124].

У отмывтых образцов появляется п. п. в области $1144\text{--}1146\text{ см}^{-1}$, относящаяся к симметричным валентным колебаниям $[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$, что свидетельствует о сильной поляризации адсорбированных молекул соли, вызванной ее взаимодействием с поверхностью цеолита (таблицы А.2–А.4). У эквимассовых образцов с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – КП-СТ-50ГФН-И4_10 и КП-50ГФН-И4_10 эта п. п. не регистрируется (табл. А.3, А.5).

Для образцов, полученных в ИВЧ-3, п. п. $\nu_{\text{as}}[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ и $\nu(\text{Si-OH})$ регистрируются при $1157\text{--}1167$ и $3607\text{--}3617\text{ см}^{-1}$ соответственно (таблица 3.17). Установлено, что при массовом соотношении цеолита к $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, равном 3:1, в ИК-спектрах композитов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы отсутствует п. п. с максимумом при 1160 см^{-1} , но регистрируется п. п. симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{P-O})$ при 862 см^{-1} , для которой и определяли относительную интенсивность (рисунок 3.32). У исходной соли $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ эта п. п. расположена при 864 см^{-1} (таблица 3.15) [36, 62].



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

ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 25, 33, 50 – содержание соли, мас.%;

3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г)

Рисунок 3.32 – ИК-спектры механокомпозитов «КП-СТ/КП-ГФН»

Таблица 3.17 – Частоты и относительные интенсивности отдельных полос поглощения для композитов с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ИБЧ-3) серии «(КП-СТ/КП)-(25/33/50)ГФН-ИЗ_(3/5/7)»

Образцы	ν , см^{-1}	I/I_0	Образцы	ν , см^{-1}	I/I_0
КП-СТ-50ГФН-ИЗ_3	3619	0.30	КП-50ГФН-ИЗ_3	3617	0.33
	3447	1.00		3447	0.85
	1161	0.81		1167	0.77
	862	1.29		864	0.91
	523	1.20		523	0.96
КП-СТ-50ГФН-ИЗ_5	3617	0.25	КП-50ГФН-ИЗ_5	3607	0.61
	3451	0.70		3447	0.74
	1163	0.80		1163	0.88
	864	1.24		862	1.02
	525	1.11		521	0.95
КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7	3617	0.35	КП-50ГФН-ИЗ_7	3607	0.53
	3451	1.18		3451	1.09
	1159	0.87		1163	0.92
	862	1.32		862	1.10
	525	1.21		523	0.98
КП-СТ-33ГФН-ИЗ_3	3617	0.24	КП-33ГФН-ИЗ_3	3615	0.31
	3447	0.73		3445	0.74
	1159	0.82		1163	0.74
	864	0.63		864	0.66
	523	0.80		523	0.85
КП-СТ-33ГФН-ИЗ_5	3617	0.60	КП-33ГФН-ИЗ_5	3601	0.25
	3449	1.05		3449	0.69
	1159	0.94		1165	0.73
	862	0.89		864	0.88
	523	0.89		523	0.90
КП-СТ-33ГФН-ИЗ_7	3615	0.42	КП-33ГФН-ИЗ_7	3609	1.02
	3451	0.74		3447	1.59
	1157	0.92		1161	1.00
	862	0.74		862	0.82
	525	0.79		523	0.87
КП-СТ-25ГФН-ИЗ_3	3615	0.77	КП-25ГФН-ИЗ_3	3617	0.43
	3451	1.07		3453	0.56
	-	-		1163	0.81
	862	0.63		864	0.38
	523	0.80		525	0.68
КП-СТ-25ГФН-ИЗ_5	3615	0.40	КП-25ГФН-ИЗ_5	3617	0.31
	3445	0.78		3457	0.75
	-	-		1167	0.70
	862	0.50		864	0.35
	525	0.60		525	0.52
КП-СТ-25ГФН-ИЗ_7	3609	0.71	КП-25ГФН-ИЗ_7	3607	0.36
	3445	1.07		3433	0.62
	-	-		1159	0.73
	862	0.61		864	0.40
	525	0.82		525	0.62

Примечание: I/I_0 – относительная интенсивность п. п., рассчитанная по отношению к п. п. $\delta_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O})$ при 457–471 см^{-1} .

Её смещение в сторону меньших волновых чисел может указывать на образование поверхностных комплексов, однако находится на грани инструментальной погрешности [98, 128]. Возможно, имеет место изменение степени протонирования (переход от HPO_4^{2-} к PO_4^{3-}). Координация фосфат-аниона с гидроксильными группами и внекаркасными катионами цеолита ослабляет связь Р–О и понижает частоту колебаний. Из таблицы 3.17 видно, что эффективность адсорбции $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ определяется двумя факторами – содержанием соли в композите и временем МА (удельной энергией).

При соотношении цеолит : соль = 3:1 мас. ч. максимумы относительной интенсивности достигаются к 3 минутам (2.16 кДж/г) (КП-СТ-25ГФН-ИЗ_3, КП-25ГФН-ИЗ_3), при соотношениях цеолит : соль = 2:1 и 1:1 мас. ч. – смещаются к 5 минутам (3.6 кДж/г) и 7 минутам (5.04 кДж/г) (КП-СТ-33ГФН-ИЗ_5, КП-33ГФН-ИЗ_7, КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7 и КП-50ГФН-ИЗ_5). Повышение содержания $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в композите требует увеличения энергетического вклада МА для достижения однородного распределения активной фазы.

В спектрах неотмытых водой композитов при соотношениях цеолит : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ = 1:1 и 3:1 мас. ч. относительные интенсивности п. п. фосфатных групп при 862–864 и 519–525 см^{-1} выше у образцов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы (различие максимально при эквивалентном соотношении). Относительная интенсивность п. п. 862–864 см^{-1} достигает 1.32 у клиноптилолит-стильбитовой и 1.10 у клиноптилолитовой породы. Для п. п. при 519–525 см^{-1} соответствующие значения составляют 1.11–1.21 и 0.95–0.98. При соотношении цеолит:соль = 3:1 мас. ч. разница уменьшается, и относительные интенсивности п. п. 862–864 см^{-1} составляют 0.50–0.63 и 0.35–0.40. При соотношении цеолит:соль = 2:1 мас. ч. относительные интенсивности п. п. при 862–864 и 519–525 см^{-1} у обеих пород близки – 0.63–0.89 и 0.66–0.88. После 3 и 7 минут (2.16 и 5.04 кДж/г) МА относительные интенсивности п. п. выше у клиноптилолитовой породы. После 5 мин (3.60 кДж/г) обработки различие исчезает. Деструкция каркаса и диффузия ионов к этому времени уравновешены.

В таблице 3.18 приведены результаты расчётов относительной интенсивности и сдвигов п. п. [92], в том числе $\nu_{as}[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ при 1196 см^{-1} , в ИК-спектрах механокомпозитов «КП-СТ/КП-(NH_4) $_2$ НРО $_4$ » (рисунок 3.33).

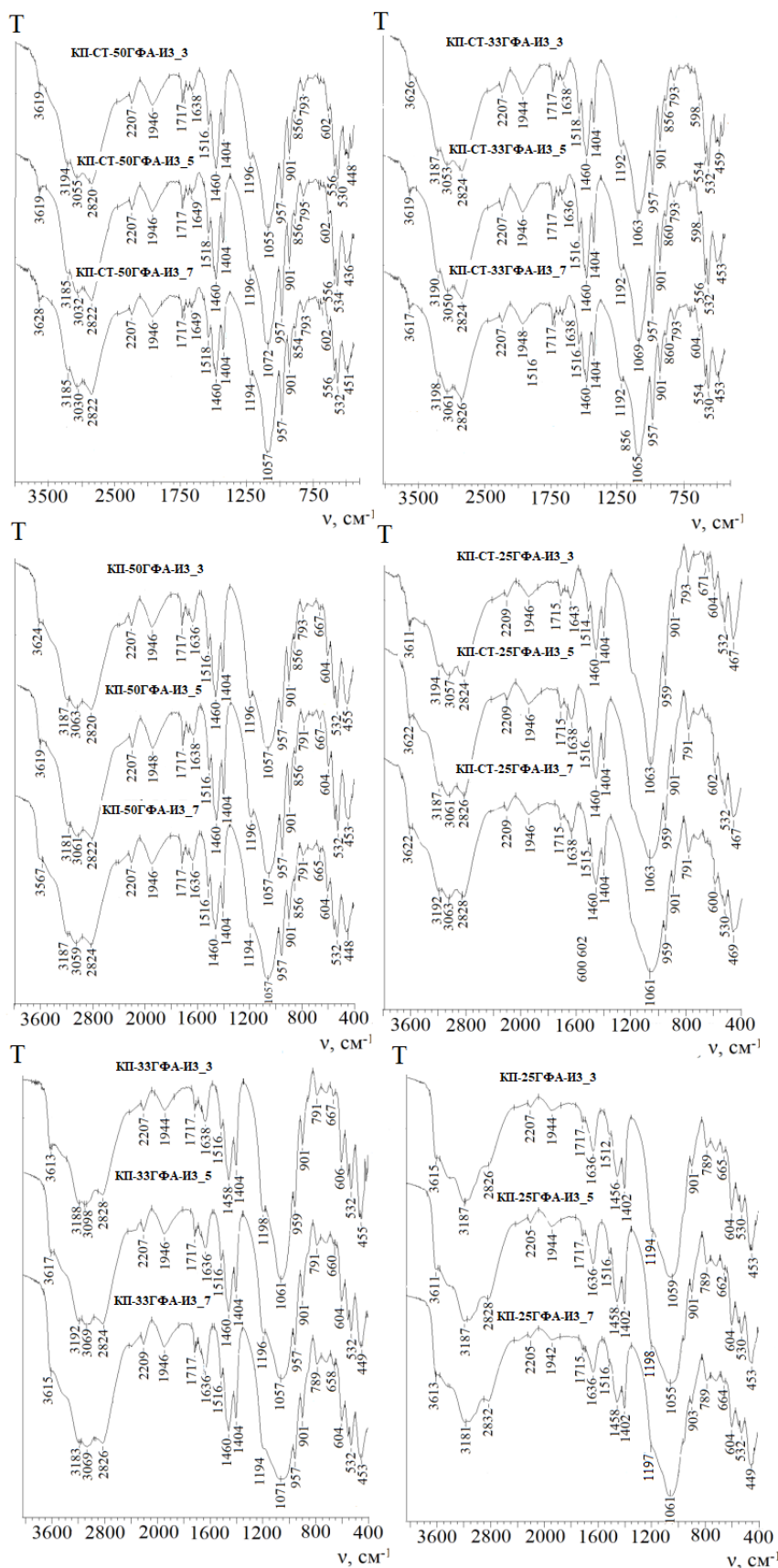
Таблица 3.18 - Частоты и относительные интенсивности отдельных полос поглощения для композитов с (NH_4) $_2$ НРО $_4$ (ИВЧ-3) серии «(КП-СТ/КП)-(25/33/50)ГФА-ИЗ_(3/5/7)»

Образцы	ν , см^{-1}	I/I_0	Образцы	ν , см^{-1}	I/I_0
1	2	3	4	5	6
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_3	3619	0.18	КП-50ГФА-ИЗ_3	3624	0.38
	3194	0.75		3187	0.85
	1460	1.27		1460	1.07
	1404	0.43		1404	0.55
	1196	0.57		1196	0.70
	856	0.48		856	0.43
	530	1.24		532	1.05
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_5	3619	0.23	КП-50ГФА-ИЗ_5	3619	0.34
	3185	0.70		3181	0.81
	1460	1.45		1460	1.14
	1404	0.44		1404	0.56
	1196	0.58		1196	0.66
	856	0.52		856	0.65
	534	1.39		532	1.12
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_7	3628	0.23	КП-50ГФА-ИЗ_7	3567	0.42
	3185	0.64		3187	0.84
	1460	1.35		1460	1.27
	1404	0.39		1404	0.72
	1194	0.52		1194	0.67
	854	0.50		856	0.53
	532	1.21		532	1.08
КП-СТ-33ГФА-ИЗ_3	3626	0.24	КП-33ГФА-ИЗ_3	3613	0.33
	3187	0.61		3188	0.59
	1460	1.10		1458	0.74
	1404	0.34		1404	0.41
	1192	0.54		1198	0.65
	856	0.29		858	0.19
	532	1.10		532	0.81
КП-СТ-33ГФА-ИЗ_5	3619	0.56	КП-33ГФА-ИЗ_5	3617	0.48
	3190	1.06		3192	0.87
	1460	1.21		1460	0.88
	1404	0.54		1404	0.49
	1192	0.78		1196	0.73
	860	0.38		860 _{пл}	0.26
	532	1.00		532	0.86

Окончание таблицы 3.18					
1	2	3	4	5	6
КП-СТ-33ГФА-ИЗ_7	3617	0.65	КП-33ГФА-ИЗ_7	3615	0.62
	3198	1.16		3183	1.05
	1460	1.09		1460	1.03
	1404	0.59		1404	0.62
	1192	0.84		1194	0.79
	860 _{пл}	0.37		860 _{пл}	0.31
	530	0.89		532	0.89
КП-СТ-25ГФА-ИЗ_3	3611	0.26	КП-25ГФА-ИЗ_3	3615	0.47
	3194	0.40		3187	0.70
	1460	1.12		1456	0.55
	1404	0.31		1402	0.48
	1196 _{пл}	0.56		1194	0.73
	860 _{пл}	0.24		860 _{пл}	0.13
	532	0.82		530	0.70
КП-СТ-25ГФА-ИЗ_5	3622	0.40	КП-25ГФА-ИЗ_5	3611	0.53
	3187	0.77		3187	0.82
	1460	0.83		1458	0.69
	1404	0.43		1402	0.53
	1197 _{пл}	0.72		1198	0.77
	860 _{пл}	0.24		860 _{пл}	0.16
	532	0.85		530	0.78
КП-СТ-25ГФА-ИЗ_7	3622	0.39	КП-25ГФА-ИЗ_7	3613	0.51
	3192	0.75		3181	0.76
	1460	0.83		1458	0.65
	1404	0.38		1402	0.46
	1196 _{пл}	0.70		1197	0.68
	860 _{пл}	0.32		860 _{пл}	0.19
	530	0.78		532	0.70

Примечания: I/I_0 – относительная интенсивность п. п., рассчитанная по отношению к п. п. $\delta_s(\text{Al}(\text{Si})\text{--O})$ при 457–471 см^{-1} ; пл – плечо.

Установлено, что с увеличением содержания соли $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ интенсивности п. п. при 1400 и 1196 см^{-1} ожидаемо повышаются. Повышение относительной интенсивности п. п., обусловленных колебаниями Si–OH, связано с выделением воды при МА цеолита с солью. Увеличение времени МА приводит к возрастанию относительной интенсивности п. п., образованию адсорбционных комплексов [124, 128], снижению подвижности NH_4^+ и дегидратации образцов. Вероятно, оптимальное время МА для композитов «КП-СТ/КП-ГФА» составляет не менее 5 минут (3.60 кДж/г) при содержании соли 33–50 мас. %.



КП-СТ – клинопилолит-стильбитовая порода; КП –клинопилолитовая порода;

ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 25, 33, 50 – содержание соли, мас.%;

3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г)

Рисунок 3.33 – ИК-спектры механокомпозиов «КП-СТ/КП-ГФА»

Частоты и относительные интенсивности основных п. п. в ИК-спектрах композитов с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ приведены на рисунке 3.34 и в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Частоты отдельных полос поглощения и их относительные интенсивности для композитов с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (ИБЧ-3) серии «(КП-СТ/КП)-(25/33/50)ГФК-ИЗ_(3/5/7)»

Образцы	ν , cm^{-1}	I/I_0	Образцы	ν , cm^{-1}	I/I_0
1	2	3	4	5	6
КП-СТ-50ГФК-ИЗ_3	3609	0.37	КП-50ГФК-ИЗ_3	3599	0.62
	3192	0.61		3232	0.81
	1204	0.45		1200	0.60
	870	0.79		870	0.67
	532	1.24		530	0.94
КП-СТ-50ГФК-ИЗ_5	3609	0.72	КП-50ГФК-ИЗ_5	3599	0.62
	3233	1.12		3246	0.83
	1207	0.60		1202	0.58
	878	1.05		872	0.68
	530	1.18		530	0.96
КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7	3609	1.47	КП-50ГФК-ИЗ_7	3607	0.66
	3212	1.79		3231	0.82
	1207	0.88		1202	0.61
	880	1.25		878	0.72
	532	1.13		530	0.93
КП-СТ-33ГФК-ИЗ_3	3609	1.19	КП-33ГФК-ИЗ_3	3628	0.35
	3235	1.28		-	-
	1204	0.88		1200	0.52
	885	0.87		870	0.45
	534	0.96		525	0.55
КП-СТ-33ГФК-ИЗ_5	3617	0.60	КП-33ГФК-ИЗ_5	3617	0.89
	3256	0.33		3275	0.74
	1204	0.58		1198	0.85
	893	0.43		882	0.53
	529	0.75		532	0.76
КП-СТ-33ГФК-ИЗ_7	3611	0.33	КП-33ГФК-ИЗ_7	3615	0.63
	3250	0.16		-	-
	1209	0.48		1204	0.76
	870	0.40		880	0.43
	530	0.54		534	0.68
КП-СТ-25ГФК-ИЗ_3	3622	0.51	КП-25ГФК-ИЗ_3	3617	0.60
	3455	0.59		-	-
	-	-		1202	0.79
	860 _{пл}	0.25		880	0.34
	527	0.55		525	0.72
КП-СТ-25ГФК-ИЗ_5	3622	0.51	КП-25ГФК-ИЗ_5	3617	0.68
	3451	0.59		-	-
	-	-		1198	0.83
	860 _{пл}	0.38		882	0.41
	540	0.64		525	0.71

Окончание таблицы 3.19					
1	2	3	4	5	6
КП-СТ-25ГФК-ИЗ_7	3607	0.48	КП-25ГФК-ИЗ_7	3617	0.48
	3430	0.59		-	-
	-	-		1202	0.74
	860 _{пл}	0.38		880	0.31
	542	0.66		525	0.60

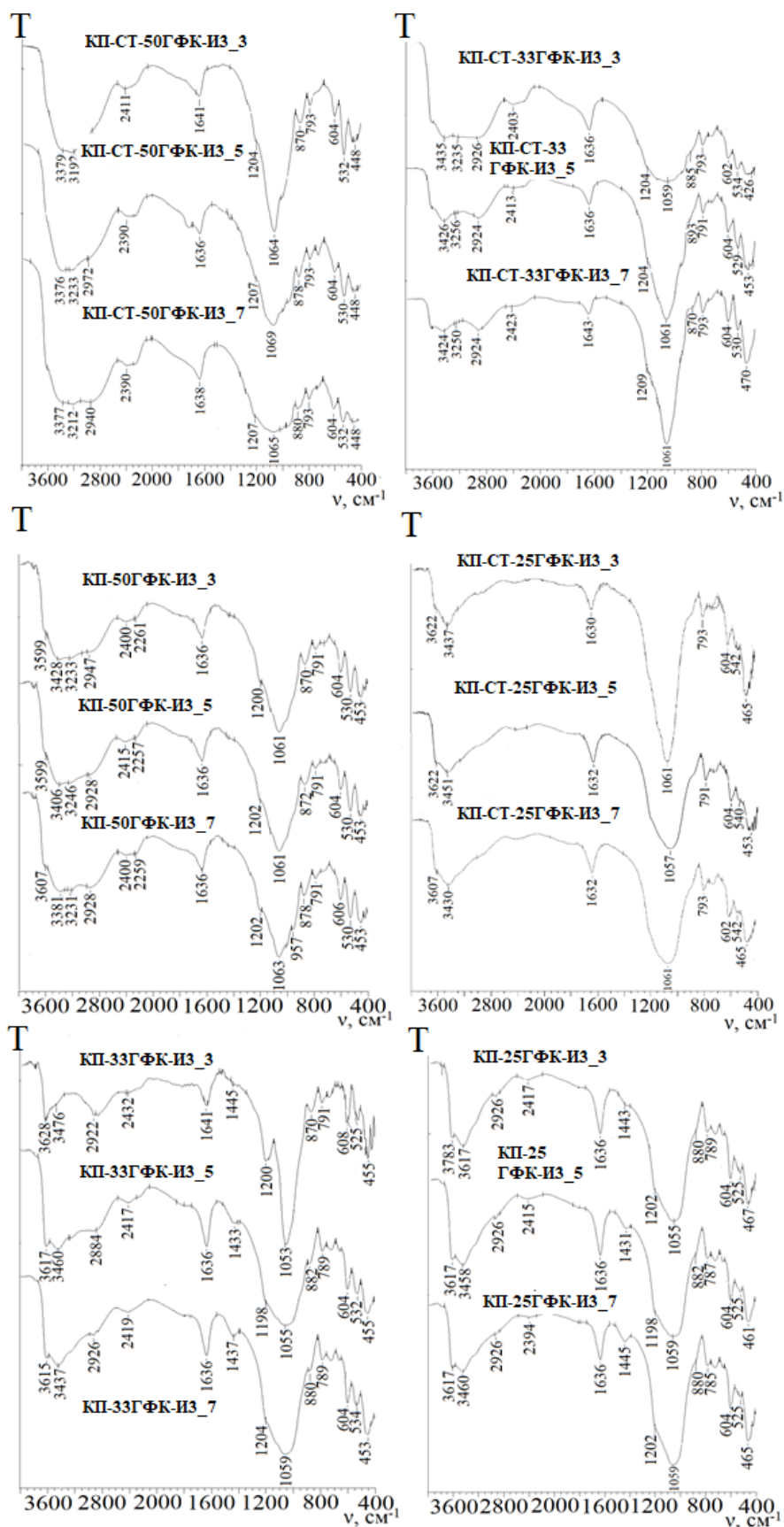
Примечание: I/I_0 – относительная интенсивность п. п., рассчитанная по отношению к п. п. каркаса $\delta_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O})$ при 457–471 см^{-1} ; пл – плечо.

Относительная интенсивность п. п. ОН-групп (3599–3628 см^{-1}) убывает в следующем порядке [7, 167]:

$$\begin{aligned} &\text{КП-СТ-50ГФК-ИЗ}_7 > \text{КП-СТ-33ГФК-ИЗ}_3 > \text{КП-33ГФК-ИЗ}_5 > \\ &> \text{КП-СТ-50ГФК-ИЗ}_5 > \text{КП-25ГФК-ИЗ}_5 > \text{КП-50ГФК-ИЗ}_7 > \text{КП-33ГФК-ИЗ}_7 \\ &\geq \text{КП-50ГФК-ИЗ}_3. \end{aligned}$$

Для образцов с соотношением цеолит : соль = 1:1 и 3:1 мас. ч. зафиксировано повышение относительной интенсивности п. п. валентных асимметричных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$ при $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ с увеличением времени активации (таблица 3.19). Этот эффект, вероятно, обусловлен механохимической активацией поверхности цеолита, способствующей образованию водородных связей или поверхностных комплексов [98, 167] между катионами K^+ и фосфат-анионами с активными центрами клиноптилолита (ОН-группы, обменные катионы). В образцах с соотношением цеолит : соль = 1:1 мас. ч. оптимальное взаимодействие достигается после 7 минут (5.04 кДж/г) обработки, тогда как при соотношении 3:1 мас. ч. достаточно 5 минут (3.60 кДж/г) МА. Клиноптилолит-стильбитовая порода, благодаря присутствию чувствительного к механоактивации стильбита, взаимодействует с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ эффективнее, чем клиноптилолитовая.

Частоты и относительные интенсивности основных п. п. в ИК-спектрах композитов с KHSO_4 серии «КП-СТ/КП-ГСК» приведены в таблице 31 и на рисунке 46.



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

ГФК – $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 25, 33, 50 – содержание соли, мас.%;

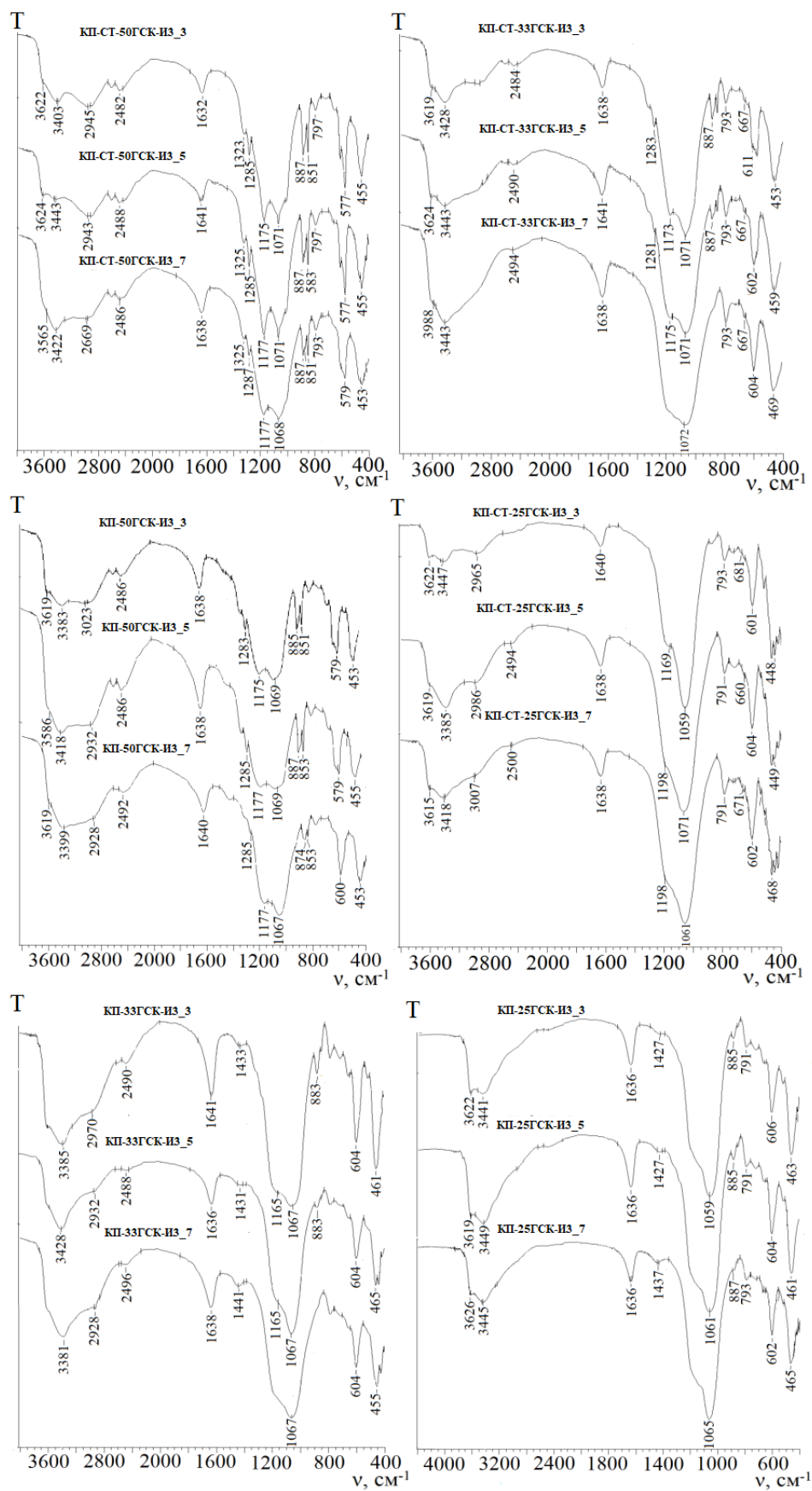
3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г)

Рисунок 3.34 – ИК-спектры механокомпозитов «КП-СТ/КП-ГФК»

Таблица 3.20 - Частоты отдельных полос поглощения и их относительные интенсивности для композитов с KHSO_4 (ИВЧ-3) серии «(КП-СТ/КП)-(25/33/50)ГСК-ИЗ_(3/5/7)» [88]

Образцы	ν , см^{-1}	I/I_0	Образцы	ν , см^{-1}	I/I_0
КП-СТ-50ГСК-ИЗ_3	3622	0.31	КП-50ГСК-ИЗ_3	3619	0.58
	3403	0.42		3383	0.68
	885	0.47		885	0.48
	851	0.81		851	0.68
	577	1.00		579	0.96
КП-СТ-50ГСК-ИЗ_5	3624	0.33	КП-50ГСК-ИЗ_5	3586	0.97
	3443	0.33		3418	1.16
	887	0.41		887	0.53
	853	0.85		853	0.86
	577	1.09		579	1.03
КП-СТ-50ГСК-ИЗ_7	3565	0.59	КП-50ГСК-ИЗ_7	3619	0.55
	3421	0.73		3399	0.75
	887	0.39		874	0.27
	851	0.77		853	0.57
	579	0.96		600	0.77
КП-СТ-33ГСК-ИЗ_3	3619	0.30	КП-33ГСК-ИЗ_3	3609	0.56
	3428	0.38		3385	0.65
	887	0.24		883	0.27
	853	0.44		853	0.22
	579	0.80		604	0.81
КП-СТ-33ГСК-ИЗ_5	3624	0.39	КП-33ГСК-ИЗ_5	3589	0.34
	3443	0.44		3428	0.49
	887	0.23		883	0.12
	853	0.61		850 _{пл}	0.26
	583	0.73		604	0.78
КП-СТ-33ГСК-ИЗ_7	3588	0.52	КП-33ГСК-ИЗ_7	3600 _{пл}	0.55
	3443	0.63		3381	0.73
	604	0.86		604	0.85
КП-СТ-25ГСК-ИЗ_3	3622	0.18	КП-25ГСК-ИЗ_3	3622	0.35
	3447	0.21		3441	0.37
	1169	0.65		-	-
	880	0.17		885	0.11
	850 _{пл}	0.14		853	0.05
	602	0.64		606	0.69
КП-СТ-25ГСК-ИЗ_5	3619	0.29	КП-25ГСК-ИЗ_5	3619	0.42
	3385	0.34		3445	0.44
	1198	0.75		885	0.14
	-	-		853	0.08
	604	0.78		604	0.71
КП-СТ-25ГСК-ИЗ_7	3615	0.30	КП-25ГСК-ИЗ_7	3626	0.30
	3418	0.45		3445	0.35
	1198	0.76		887	0.07
	-	-		850 _{пл}	0.15
	602	0.74		602	0.77

Примечание: I/I_0 – относительная интенсивность п. п., рассчитанная по отношению к п. п. $\delta_{\text{S}}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O})$ при 457–471 см^{-1} ; пл – плечо.



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

ГСК – KHSO_4 ; 25, 33, 50 – содержание соли, мас.%;

3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г)

Рисунок 3.35 – ИК-спектры механокомпозитов «КП-СТ/КП-ГСК»

Для цеолитовых композитов с солью KHSO_4 оптимальная длительность МА зависит от её содержания. При эквимассовом соотношении цеолит : соль максимум относительной интенсивности п. п. сульфатных групп (1.0–1.1) у образцов на основе обеих пород достигается к 5 минутам (3.60 кДж/г) активации [68, 163]. При соотношении цеолит : соль = 2:1 мас. ч. относительная интенсивность п. п. сульфатных групп в композитах из клиноптилолит-стильбитовой породы уменьшается с увеличением времени активации и исчезает к 7 минутам (5.04 кДж/г). В ИК-спектрах композитов на основе клиноптилолитовой породы она не регистрируется уже после 3 минут (2.16 кДж/г) МА. При соотношении цеолит : соль = 3:1 мас. ч. связанные с солью п. п. усиливаются к 7 минутам (5.04 кДж/г) – п. п. при $1169\text{--}1198\text{ см}^{-1}$ у композитов из клиноптилолит-стильбитовой породы и плечо $850\text{--}853\text{ см}^{-1}$ у композитов из клиноптилолитовой.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлено:

1. Механоактивация цеолитно-солевых композитов приводит к деформации алюмосиликатной кристаллической решётки. Это подтверждают уширение п. п. $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Al-O-Si})$ и снижение их относительной интенсивности, снижение относительной интенсивности п. п. ОН-групп, которое усиливается с увеличением времени активации (удельной энергии). Сдвиг п. п. $\nu_s[\text{Al}(\text{Si})\text{-O}_4]$ на $1\text{--}8\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область подтверждает участие этих групп в образовании водородных связей с солью.
2. После водной отмывки, позволяющей различить химическую и физическую адсорбцию соли, относительная интенсивность п. п. ОН-групп повышается, п. п. $\nu_{\text{as}}[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ и $\delta_{\text{as}}(\text{O-P-O})$ сохраняются, но их относительная интенсивность снижается (наиболее сильно у КП-СТ-50ГФН-И4_5/10). Остаточное содержание Na_2HPO_4 после отмывки выше, чем $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, что обусловлено ионообменным механизмом: Na^+ эффективнее внедряется в обменные позиции цеолита, замещая Ca^{2+} и K^+ , тогда как NH_4^+ сорбируется физически. Появление п. п. $1144\text{--}1146\text{ см}^{-1}$ после отмывки аммонийных образцов связано с

гидролизом NH_4^+ и локальным изменением pH, вызывающим перекристаллизацию поверхностного слоя в ортофосфатную фазу.

3. Клиноптилолит-стильбитовая порода накапливает больше соли (относительная интенсивность п. п. в неотмытых образцах выше), что обусловлено наличием стильбита. Клиноптилолитовая порода сильнее удерживает соль (сохранение п. п. после отмывки), что связано с более сильным электростатическим связыванием с катионами из-за большей плотности заряда алюмосиликатного каркаса.
4. Эффективность адсорбции соли зависит от её содержания и удельной энергии. Для композитов на основе гидрофосфатов с соотношением цеолит : соль = 3:1 мас. ч. максимум относительной интенсивности фосфатных п. п. достигается к 3–5 минутам (2.16–3.60 кДж/г), при соотношении 1:1 мас. ч. – к 5–7 минутам (3.60–5.04 кДж/г) в зависимости от соли и породы. Для композитов на основе KHSO_4 при соотношении 1:1 мас.ч. максимум интенсивности сульфатных п. п. у обеих пород приходится на 5 минут (3.60 кДж/г). При соотношении цеолит : соль = 3:1 мас. ч. адсорбция усиливается к 7 минутам (5.04 кДж/г), при соотношении 2:1 мас. ч. сульфатная п. п. в композитах на основе клиноптилолит-стильбитовой породы исчезает к 7 минутам (5.04 кДж/г).
5. Для практического применения цеолитовых композитов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ оптимальна продолжительность 5 минут (3.60 кДж/г) при содержании соли 33–50 мас. %. При этом наблюдается наибольшее изменение относительных интенсивностей п. п., чувствительных к механической активации: $\nu_{\text{as}}[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ (1196 cm^{-1}), $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ (1050 cm^{-1}), $\delta_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ (530 cm^{-1}) и $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$ (3620 cm^{-1}).

3.6 Электрофизические свойства цеолитно-солевых композитов

3.6.1 Электропроводность водных суспензий композитов

Природный цеолит, обладая пористой структурой и высокой ионообменной способностью, активно взаимодействует с кислыми солями, что существенно влияет на электропроводность минеральной системы [1, 2, 127, 154]. Электропроводность водных суспензий зависит от концентрации кислой соли, температуры и дисперсности цеолита [138, 154, 161]. С увеличением концентрации ионов электропроводность закономерно возрастает благодаря росту числа носителей заряда, однако при высоких концентрациях наблюдается насыщение, обусловленное ограниченной емкостью цеолита [8, 9, 54]. Повышение температуры усиливает подвижность ионов и проводимость [9, 11, 131].

Исследования дисперсности цеолита показали, что уменьшение размера частиц увеличивает удельную поверхность, усиливая взаимодействие с солью и повышая число активных центров для ионного обмена [13, 14, 40]. Однако интенсивная МА приводит к агрегации частиц, снижая эффективность взаимодействия и ограничивая рост проводимости [15, 129].

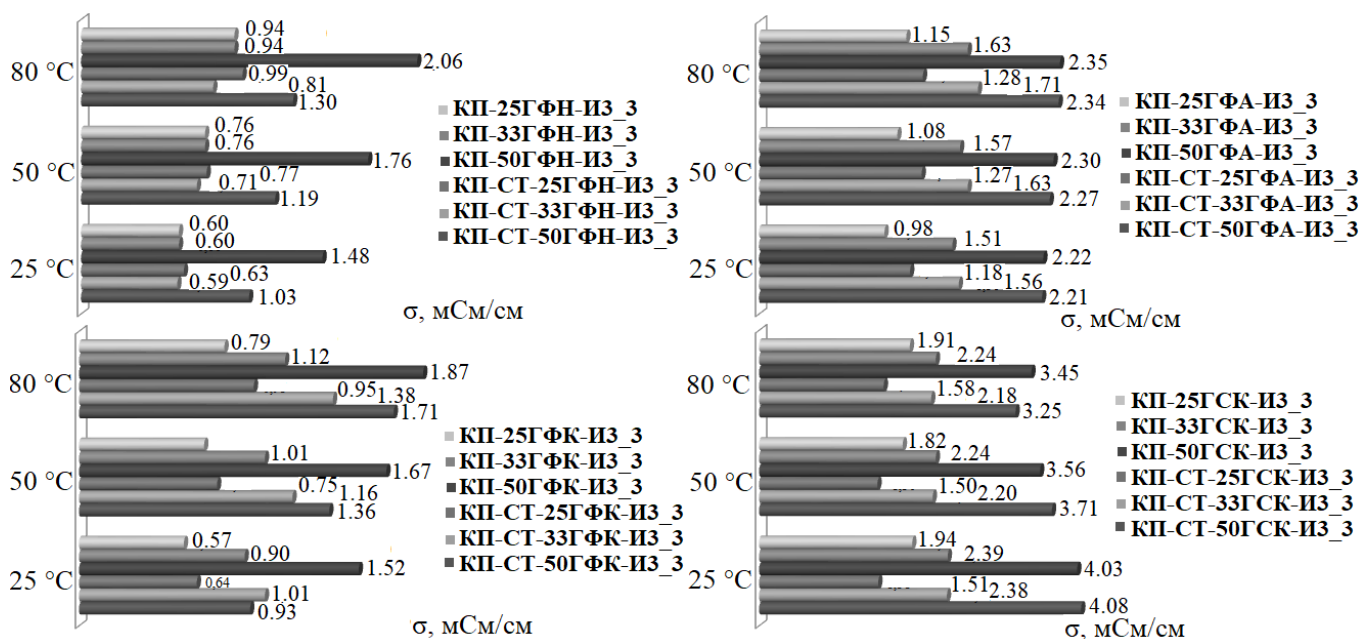
Композиты на основе KHSO_4 демонстрируют аномальное поведение при изменении температуры. При соотношении цеолит : KHSO_4 , равном 1:1 мас. ч., наблюдается снижение электропроводности при повышении температуры (рисунок 3.36, таблица 3.21).

Происходит химическое взаимодействие цеолита с KHSO_4 с образованием на межфазных границах аморфных алюмосиликатов, полиморфных модификаций кремнезема (тридимита и кристобалита), а также $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [163]. Данные фазы формируют сплошной пассивирующий слой, который блокирует транспортные каналы и связывает подвижные носители заряда. При меньшем содержании соли (соотношения цеолит : соль = 2:1 и 3:1) количества KHSO_4 недостаточно для

образования непрерывной сети низкопроводящих фаз. В этих условиях электропроводность суспензий с ростом температуры увеличивается, что соответствует общему правилу для ионных растворов [154, 163].

В таблице 3.21 представлены результаты кондуктометрических измерений, отражающие зависимость свойств механокомпозитов от типа катиона и аниона кислых солей, продолжительности МА и фазового состава образцов [154, 163].

Анализ таблицы 3.21 показал существенные различия в проводимости для разных типов солей.



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. %; 3 – время МА, мин (2.16 кДж/г)

Рисунок 3.36 – Влияние соотношения компонентов и температуры на проводимость водных суспензий механокомпозитов [154]

Таблица 3.21 – Проводимость водных суспензий, силикатный модуль, пористость слоя [154]

Образцы	κ , мСм/см			M_c	$\epsilon_{\text{сл}}$, %
	25 °C	50 °C	80 °C		
1	2	3	4	5	6
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 3	2.21	2.27	2.34	-	33
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 5	2.06	2.15	2.28	9.72	38
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 7	2.24	2.32	2.4	-	34
КП-СТ-33ГФА-ИЗ 3	1.56	1.63	1.71	-	48
КП-СТ-33ГФА-ИЗ 5	1.47	1.54	1.62	-	50
КП-СТ-33ГФА-ИЗ 7	1.44	1.53	1.64	9.69	48

Продолжение таблицы 3.21					
1	2	3	4	5	6
КП-СТ-25ГФА-ИЗ 3	1.18	1.27	1.28	-	48
КП-СТ-25ГФА-ИЗ 5	1.19	1.25	1.29	-	53
КП-СТ-25ГФА-ИЗ 7	1.17	1.26	1.33	9.4	43
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 3	4.08	3.71	3.25	-	58
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 5	3.80	3.35	3.25	-	64
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 7	3.78	3.51	3.39	9.75	65
КП-СТ-33ГСК-ИЗ 3	2.38	2.20	2.18	10.11	59
КП-СТ-33ГСК-ИЗ 5	2.23	2.22	2.62	-	56
КП-СТ-33ГСК-ИЗ 7	1.69	1.78	1.97	10.50	59
КП-СТ-25ГСК-ИЗ 3	1.51	1.50	1.58	-	54
КП-СТ-25ГСК-ИЗ 5	1.36	1.42	1.64	-	56
КП-СТ-25ГСК-ИЗ 7	1.14	1.27	1.44	-	54
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 3	1.03	1.19	1.3	-	46
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 5	1.66	1.92	2.26	-	53
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 7	1.73	1.91	2.4	-	57
КП-СТ-33ГФН-ИЗ 3	0.59	0.71	0.81	-	53
КП-СТ-33ГФН-ИЗ 5	0.61	0.72	0.88	-	56
КП-СТ-33ГФН-ИЗ 7	0.56	0.71	0.85	-	55
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 3	0.63	0.77	0.99	-	60
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 5	0.69	0.85	1.05	-	54
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 7	0.76	0.89	1.12	-	57
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 3	0.93	1.36	1.71	-	58
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 5	1.20	1.52	1.82	-	64
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 7	1.50	1.67	1.86	-	46
КП-СТ-33ГФК-ИЗ 3	1.01	1.16	1.38	10.05	59
КП-СТ-33ГФК-ИЗ 5	1.04	1.18	1.4	-	56
КП-СТ-33ГФК-ИЗ 7	1.06	1.22	1.42	9.83	59
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 3	0.64	0.75	0.95	-	56
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 5	0.64	0.78	0.93	-	50
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 7	0.66	0.79	0.96	-	54
КП-50ГФА-ИЗ 3	2.22	2.30	2.35	-	38
КП-50ГФА-ИЗ 5	2.21	2.29	2.44	-	31
КП-50ГФА-ИЗ 7	2.27	2.35	2.52	7.83	31
КП-33ГФА-ИЗ 3	1.51	1.57	1.63	-	27
КП-33ГФА-ИЗ 5	1.49	1.57	1.62	-	36
КП-33ГФА-ИЗ 7	1.42	1.49	1.6	8.08	57
КП-25ГФА-ИЗ 3	0.98	1.08	1.15	-	40
КП-25ГФА-ИЗ 5	0.94	1.04	1.12	-	40
КП-25ГФА-ИЗ 7	0.86	0.94	1.02	8.16	40
КП-50ГСК-ИЗ 3	4.03	3.56	3.45	-	58
КП-50ГСК-ИЗ 5	3.60	3.29	3.16	-	60
КП-50ГСК-ИЗ 7	2.89	2.72	2.76	8.70	64
КП-33ГСК-ИЗ 3	2.39	2.24	2.24	-	52
КП-33ГСК-ИЗ 5	1.96	1.94	2.07	-	50
КП-33ГСК-ИЗ 7	1.61	1.69	1.88	8.29	48
КП-25ГСК-ИЗ 3	1.94	1.82	1.91	-	40
КП-25ГСК-ИЗ 5	1.92	1.81	1.88	8.11	42
КП-25ГСК-ИЗ 7	1.18	1.29	1.47	-	47

Окончание таблицы 3.21					
1	2	3	4	5	6
КП-50ГФН-ИЗ 3	1.48	1.76	2.06	-	51
КП-50ГФН-ИЗ 5	1.54	1.84	2.1	-	56
КП-50ГФН-ИЗ 7	1.73	2.06	2.37	-	54
КП-33ГФН-ИЗ 3	0.60	0.76	0.94	-	41
КП-33ГФН-ИЗ 5	0.83	1.03	1.25	-	53
КП-33ГФН-ИЗ 7	0.98	1.14	1.36	-	51
КП-25ГФН-ИЗ 3	0.60	0.76	0.94	-	52
КП-25ГФН-ИЗ 5	0.63	0.81	1.01	-	49
КП-25ГФН-ИЗ 7	0.69	0.89	1.02	-	46
КП-50ГФК-ИЗ 3	1.52	1.67	1.87	-	58
КП-50ГФК-ИЗ 5	1.47	1.65	1.95	-	60
КП-50ГФК-ИЗ 7	1.44	1.64	1.84	-	36
КП-33ГФК-ИЗ 3	0.9	1.01	1.12	-	52
КП-33ГФК-ИЗ 5	1.00	1.04	1.24	-	50
КП-33ГФК-ИЗ 7	0.88	1.02	1.15	-	48
КП-25ГФК-ИЗ 3	0.57	0.68	0.79	-	59
КП-25ГФК-ИЗ 5	0.52	0.66	0.76	-	53
КП-25ГФК-ИЗ 7	0.48	0.65	0.78	-	47

Катионы NH_4^+ и K^+ имеют компактные гидратные оболочки, их предельные подвижности близки (73.5 и $73.5 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ соответственно). Они значительно превышают подвижность катиона Na^+ ($50.1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$), характеризующегося высокой плотностью заряда и сильной гидратацией [9, 133]. Это обуславливает более высокую электропроводность суспензий композитов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ по сравнению с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Отрицательно заряженный алюмосиликатный каркас цеолита определяет пространственное разделение путей переноса заряда. Катионы мигрируют строго внутри пор и каналов цеолита. Анионы электростатически отталкиваются от каркаса и перемещаются исключительно в межчастичном пространстве суспензии. Суммарная проводимость системы складывается из этих двух параллельных потоков [9, 138].

Максимальную электропроводность среди всех исследованных систем показывают суспензии композитов на основе KHSO_4 [163]. KHSO_4 диссоциирует с образованием высокой концентрации свободных протонов H^+ . В гидрофосфатах протон прочно связан в составе аниона HPO_4^{2-} и практически не диссоциирует. Перенос свободных протонов реализуется посредством эстафетного механизма

Гротгуса³ по сети водородных связей [1, 73], что обеспечивает высокую скорость ионного транспорта, недоступную для связанных протонов гидрофосфатов.

Увеличение времени МА по-разному влияет на проводимость композитов: обычно она растет, но для образцов «КП-СТ/КП-ГСК» снижается из-за агрегации частиц [15, 129]. Композиты на основе клиноптилолитовой породы в целом характеризуются сопоставимой или более высокой проводимостью, чем суспензии образцов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы [163].

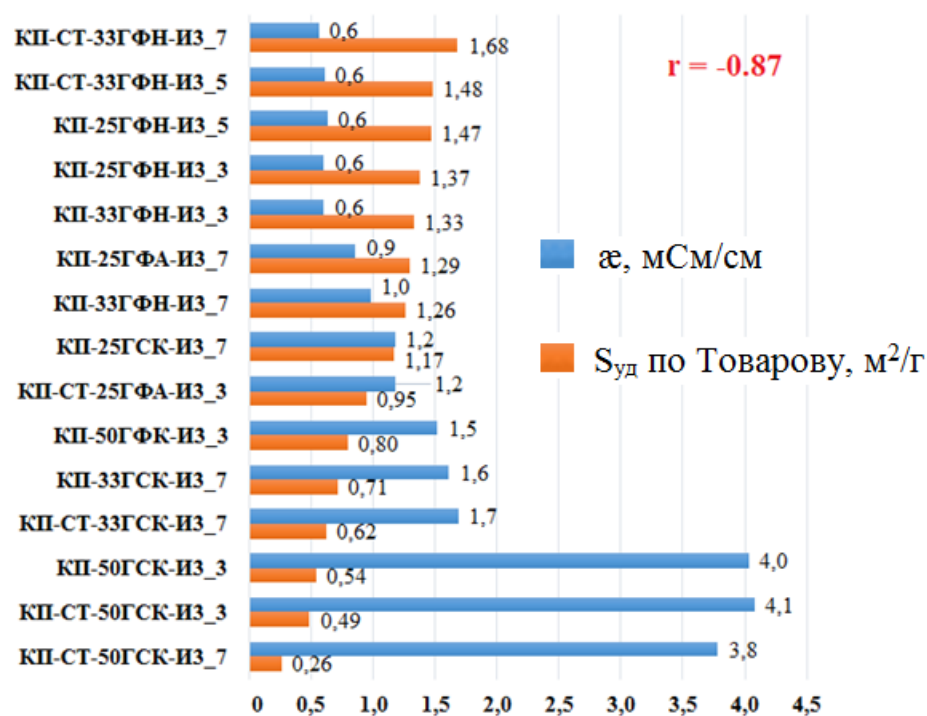
Выявлена обратная корреляция между электропроводностью водных суспензий и удельной поверхностью цеолитно-солевых композитов (таблица 3.22) [154, 161].

Таблица 3.22 – Обратная корреляция между удельной поверхностью и электропроводностью для композитов на основе различных типов солей

Тип соли	Диапазон $S_{уд}$ композитов, м ² /г	Диапазон κ (25°C), мСм/см	Коэффициент корреляции r_{xy}
KHSO ₄	2.630–5.950	3.78–4.08	- 0.55
(NH ₄) ₂ HPO ₄	6.510–10.620	2.06–2.24	- 0.68
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	12.160–13.360	1.03–1.73	- 0.26
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	4.720–6.610	0.93–1.50	- 0.40

Эта закономерность подтверждает доминирование процессов агрегации частиц на поздних стадиях механической обработки, что согласуется с литературными данными [10, 15, 129]. Анализ данных таблицы 3.22 и рисунка 3.37 подтвердил устойчивую обратную корреляцию. Диаграмма (рисунок 3.37) демонстрирует, что наименьшие значения удельной поверхности (2.630–5.950 м²/г для KHSO₄) соответствуют максимальной электропроводности (до 4.08 мСм/см при 25 °C). Наибольшая удельная поверхность (12.160–13.360 м²/г) образцов с Na₂HPO₄·12H₂O сочетается с минимальной проводимостью их суспензий (1.03–1.73 мСм/см). Коэффициент корреляции $r = -0.87$ подтверждает сильную отрицательную связь между этими параметрами.

³ Эстафетный механизм Гротгуса - перенос протона по сети водородных связей.



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. %; 3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г)

Рисунок 3.37 - Зависимость электропроводности водных суспензий механокомпозитов от удельной поверхности (концентрация твёрдой фазы 0.2 мас. %, 25 °С, виброистиратель ИВЧ-3)

На начальной стадии МА (3 мин; 2.16 кДж/г) преобладает измельчение, увеличивающее удельную поверхность и число активных центров [10, 106]. Высокодисперсные частицы адсорбируют ионы в приповерхностном слое, что снижает их объемную подвижность. При увеличении времени МА до 5–7 минут (3.60–5.04 кДж/г) уплотняется структура и формируются агрегаты (удельная поверхность снижается на 30–46 %, раздел 3.5). СЭМ-изображения подтверждают наличие развитой системы межчастичных пустот и пор [15, 129], которые могут потенциально влиять на транспорт ионов. Укрупнение частиц уменьшает долю доступной поверхности, и при контакте с раствором это может приводить к высвобождению части адсорбированных ионов в объем раствора.

Снижение удельной поверхности по методу воздушно-проницаемости (Товарова) в цеолитных системах с KHSO_4 с 5.95 до 2.63 м²/г сопровождается сохранением высокой электропроводности (3.78–4.08 мСм/см). Агрегация

высвобождает ионы, ранее связанные в приповерхностном слое, и одновременно формируется развитая макропористость вторичных агрегатов. Высокая концентрация подвижных ионов H^+ и K^+ обеспечивает эффективный транспорт заряда по этим новым каналам [163]. Схожая динамика в композитах с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ подтверждает формирование непрерывной проводящей сети внутри укрупненных агрегатов [5, 127, 154].

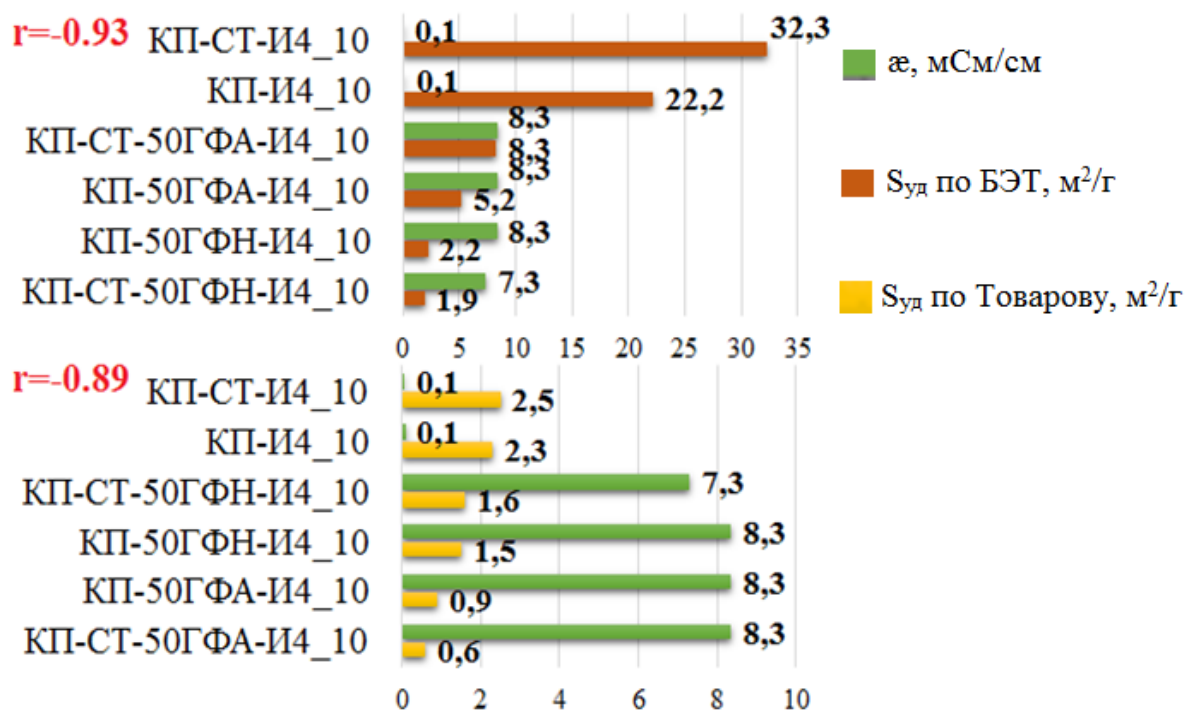
Процесс агрегации частиц не только высвобождает катионы в объем раствора, но и перестраивает поверхностный слой алюмосиликатного каркаса. На обновленной межфазной границе высокий силикатный модуль ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) снижает проводимость из-за дефицита подвижных катионов [2, 138]. Однако для суспензий композитов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы увеличение силикатного модуля на 11–21 % приводит к росту электропроводности на 1–27 % при 25 °С, благодаря адсорбции и поляризации воды на кремнеземных участках каркаса и формированию дополнительных кислотных центров Бренстеда⁴ [1, 81]. Укрупнение агрегатов создает катионные и протонные пути переноса заряда, что компенсирует снижение числа обменных вакансий и увеличивает общую электропроводность системы [6, 163].

Универсальность выявленной закономерности подтверждается данными для образцов, полученных в виброистирателе ИВС-4 (рисунок 3.38).

Обратная корреляция сохраняется при концентрации твердой фазы 0.4 мас. % и подтверждается независимо от метода определения удельной поверхности: ($r = -0.93$ для метода БЭТ) и ($r = -0.89$ для метода воздухопроницаемости). Это исключает артефактный характер наблюдаемой зависимости и доказывает фундаментальность механизма связывания ионов при высокой дисперсности.

Помимо удельной поверхности, на электропроводность существенно влияет пористость слоя. Анализ данных таблицы 3.21 подтверждает эту закономерность. Для наиболее электропроводных композитов с KHSO_4 (соотношение цеолит:соль = 1:1 мас. ч.) высокая пористость (58–65 %) сочетается с максимальной проводимостью суспензий (3.78–4.08 мСм/см), что свидетельствует о формировании развитой системы пор и непрерывных путей для ионного транспорта.

⁴ Кислотные центры Брёнстеда - атомы водорода, способные отдавать протон.



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. %;

10 – время МА, мин (2.40 кДж/г)

Рисунок 3.38 - Зависимость электропроводности водных суспензий механокомпозигов от удельной поверхности (концентрация твёрдой фазы 0.4 мас. %, 25 °С, виброистиратель ИВС-4)

Для композитов с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (соотношение цеолит : соль = 1:1 мас. ч.) пористость умеренная (33–38 %) и обеспечивает средние значения проводимости (2.06–2.24 мСм/см) – высокая подвижность ионов NH_4^+ компенсирует относительно низкую пористость. В системах с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (соотношение цеолит : соль = 1:1 мас. ч.) пористость достигает 46–57 %, но при максимальной удельной поверхности их суспензии демонстрируют наименьшую электропроводность. Агрегация частиц блокирует поры и ограничивает ионный транспорт.

По результатам кондуктометрических исследований установлено:

1. Выявлена обратная зависимость между удельной поверхностью и электропроводностью суспензий. Минимальные значения $S_{\text{уд}}$ (2.63–6.61 м²/г) соответствуют максимуму проводимости (1.14–4.08 мСм/см).

Высокодисперсные частицы связывают ионы в приповерхностном слое, что ограничивает перенос заряда. Продление МА до 5–7 минут (3.60–5.04 кДж/г) снижает $S_{уд}$ на 38.7–55.8 %. Укрупнение частиц разрушает поверхностные связи и высвобождает ионы в объем, что подтверждает переход от дезинтеграции к формированию вторичных агрегатов.

2. Максимальная электропроводность (до 4.08 мСм/см) достигнута в композитах с KHSO_4 . Это обусловлено высокой концентрацией ионов H^+ и K^+ , а также формированием пористых (58–65 %) агрегатов с развитыми транспортными каналами. Композиты с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ превосходят натриевые и калиевые аналоги по электропроводности из-за высокой подвижности катиона NH_4^+ , сопоставимой с таковой для K^+ .
3. Увеличение доли цеолита обычно снижает проводимость, а нагрев ускоряет ионный транспорт, за исключением суспензии эквимассовой системы с KHSO_4 . Образование аморфных алюмосиликатов, тридимита, кристобалита и $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, согласно данным РФА, может блокировать каналы и формировать обратную температурную зависимость электропроводности. Рост силикатного модуля на 11–21 % для клиноптилолит-стильбитовой породы повышает проводимость на 1–27 % при 25 °С. Поляризация воды на каркасе цеолита создает кислотные центры Брэнстеда, запуская протонный механизм переноса.

3.6.2 Электропроводность таблетированных цеолитно-солевых композитов

Электрофизические свойства цеолитно-солевых композитов определяются комплексом факторов, включающих фазовый состав, степень дефектности кристаллической структуры, удельную поверхность и режим механической активации [40, 127, 148, 154, 163]. Механическая активация природного цеолита с кислой солью [10, 39, 53, 58, 127] позволяет существенно изменить структуру и функциональные свойства материала [42, 43, 127]. Природные цеолиты известны своей способностью к обмену и адсорбции молекул. Введение кислой соли в

цеолиты позволяет увеличить электропроводность за счёт модификации поверхности и образования новых каналов проводимости [29, 57, 163, 167]. Электропроводность исследуемых механокомпозитов носит протонно-ионный характер, а дефектность структуры влияет на электрическое поле в композите. Высокая чувствительность электрофизических свойств механокомпозитов к влажности и температуре обуславливает их перспективность в качестве активных элементов хеморезистивных сенсоров и твердых электролитов для топливных элементов.

В таблице 3.23 представлены данные удельной электропроводности эквивалентных цеолитных механокомпозитов с добавкой гидрофосфата натрия КП-СТ/КП-50ГФН-И4_5/10, полученных с использованием виброистирателя ИВС-4 [15, 129].

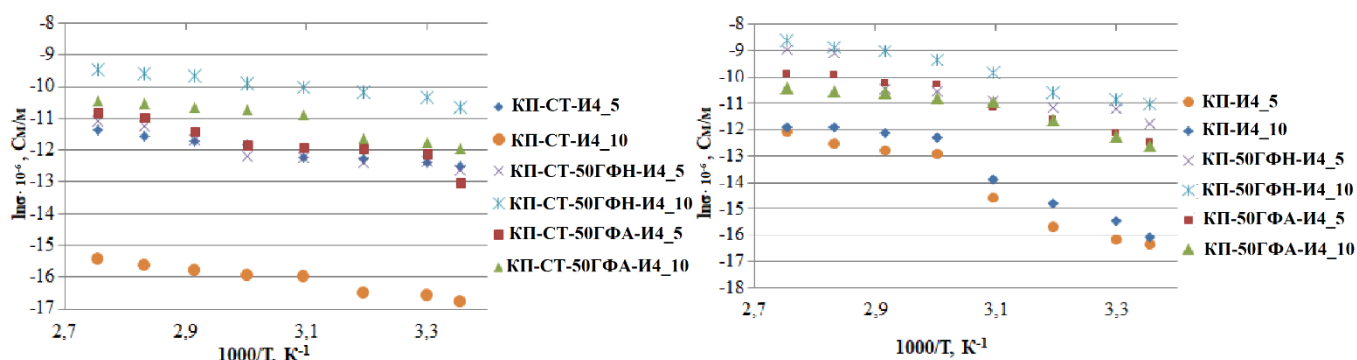
Таблица 3.23 – Проводимость, энергия активации проводимости и коэффициент детерминации линейной зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$ клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород и композитов КП-СТ/КП-50ГФН/ГФА-И4_5/10

Образцы	$\sigma \cdot 10^6$, См/м при разной t , °C							R^2	E_a , эВ
	25	40	60	70	80	90	100		
КП-СТ 5	3.71	4.61	7.27	8.23	9.45	11.81	13.50	0.9756	0.17
КП-СТ-50ГФН-И4_5	3.34	4.21	5.06	8.34	13.17	15.17	22.25	0.9198	0.23
КП-СТ-50ГФА-И4_5	2.23	6.38	7.20	11.16	17.62	20.29	29.76	0.9356	0.27
КП-СТ 10	0.05	0.07	0.12	0.14	0.16	0.19	0.20	0.9236	0.18
КП-СТ-50ГФН-И4_10	23.73	37.96	49.71	63.27	69.59	77.33	104.39	0.9850	0.17
КП-СТ-50ГФА-И4_10	6.48	8.84	21.60	23.33	26.51	29.45	44.18	0.9329	0.23
КП 5	0.08	0.16	2.50	2.78	3.57	5.56	6.41	0.9225	0.63
КП-50ГФН-И4_5	7.79	13.98	26.40	28.28	113.13	125.04	158.39	0.9277	0.38
КП-50ГФА-И4_5	3.88	9.27	33.99	35.77	48.55	50.35	60.42	0.9319	0.50
КП 10	0.11	0.37	4.55	5.46	6.82	6.82	8.27	0.9568	0.59
КП-50ГФН-И4_10	16.07	25.60	86.39	123.42	138.23	181.88	230.38	0.9653	0.36
КП-50ГФА-И4_10	3.36	8.72	20.62	25.20	26.68	30.24	36.00	0.8890	0.29

Установлено, что проводимость образцов при температуре 25 °C составляет 10^{-6} – 10^{-5} См/м [161]. По сравнению с электропроводностью механоактивированных исходных пород (КП-СТ/КП_5, КП-СТ/КП_10), значения электропроводности модифицированных солями цеолитовых пород возрастают в 130 раз (КП-СТ-50ГФА-И4_10) и в 475 раз (КП-СТ-50ГФН-И4_10) для образцов на

основе клиноптилолит-стильбитовых пород, а также в 30 раз (КП-50ГФА-И4_10), в 146 раз (КП-50ГФН-И4_10), в 100 раз (КП-50ГФН-И4_5) и в 48 раз (КП-50ГФА-И4_5) для образцов на основе клиноптилолитовых пород. После дозы механической энергии 1.2 кДж/г наибольшую проводимость демонстрируют клиноптилолитовые породы, модифицированные $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (КП-50ГФА-И4_5, КП-50ГФН-И4_5) [144]. Этот результат согласуется с данными раздела 3.2, согласно которым именно при 5 минутах активации в ИВС-4 достигается максимальная удельная поверхность по Товарову композитов, что обеспечивает большее количество центров адсорбции воды и, следовательно, более высокую протонную проводимость.

Температурные зависимости удельной проводимости образцов, представленные на рисунке 3.39, носят, как правило, монотонный характер [9, 131].



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. %;

5, 10 - время МА, мин (1.20, 2.40 кДж/г)

Рисунок 3.39 - Зависимости удельной проводимости от обратной температуры таблетированных цеолитовых пород и композитов, полученных в виброистирателе ИВС-4

Однако для механоактивированных клиноптилолитовых образцов КП_5 и КП_10 наблюдаются изломы при температуре около 60 °С, что указывает на наличие носителей с различными энергиями активации и согласуется с литературными данными об уменьшении проводимости при 330 К [22, 138]. Наименьшие

значения удельной электропроводности демонстрируют контрольные образцы механоактивированных клиноптилолитовых пород КП_5, КП-СТ_10 и КП_10.

Перенос заряда в водно-катионной подсистеме цеолита в низкотемпературной области (25–100 °С) осуществляется по механизму, близкому к электролитическому, где роль растворителя выполняет адсорбированная и кристаллизационная вода [1, 74]. С повышением температуры от 25 до 100 °С электропроводность возрастает (таблица 3.23).

Рассчитанные значения энергии активации проводимости уменьшаются от 0.59–0.63 эВ (КП_5/10) до 0.17–0.18 эВ (КП-СТ_5/10, КП-СТ-50ГФН-И4_5), что согласуется с литературными данными [9, 161]. Увеличение дозы механической энергии от 1.2 до 2.4 кДж/г приводит к снижению энергии активации проводимости, что свидетельствует об усилении протонной проводимости с участием ассоциатов воды с низким активационным барьером. Физическая природа этого эффекта раскрыта в разделе 3.2. Повышение дозы механической энергии способствует частичному разрушению алюмосиликатного каркаса. Локальное раскрытие пор снижает диффузионные барьеры и облегчает транспорт гидратированных ионов. Наибольшие значения удельной электропроводности, наряду с наименьшими значениями энергии активации проводимости, демонстрируют клиноптилолитовые образцы эквивалентного состава, модифицированные $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, такие как КП-50ГФН-И4_5, КП-СТ-50ГФН-И4_10 и КП-50ГФН-И4_10.

Таблица 3.24 содержит данные по электропроводности механокомпози́тов разных серий на основе клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород, синтезированных в виброистирателе ИВЧ-3 [164, 167].

Анализ данных таблицы 3.24 показал, что удельная электропроводность таблетированных механокомпози́тов при температуре 25 °С принимает значения от 10^{-7} до 10^{-5} См/м. Введение солей увеличивает проводимость в 10–100 раз при сопоставимых режимах МА по сравнению с механоактивированными цеолитами без добавок [127, 144]. Наиболее существенное возрастание проводимости при 100 °С демонстрируют композиты с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. У образца КП-СТ-50ГФК-

ИЗ_7 проводимость возрастает в 905 раз по сравнению с КП-СТ_7, что свидетельствует о формировании дополнительных транспортных каналов для ионов K^+ .

Аналогичным образом изменяется электропроводность клиноптилолитовых пород, модифицированных гидрофосфатами калия и натрия (КП-50ГФН-ИЗ_5/7; КП-50ГФК-ИЗ_7; КП-25ГФН-ИЗ_7; КП-25ГФК-ИЗ_3/5). После подведенной дозы 5.04 кДж/г максимальные значения показывают клиноптилолитовые породы с $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (КП-50ГФН-ИЗ_7; КП-25ГФН-ИЗ_7; КП-50ГФК-ИЗ_7). Электрофизические свойства композитов регулируются варьированием соотношения цеолит:соль от 3:1 до 1:1 мас. ч. Максимальная проводимость достигается при эквимассовом соотношении (таблица 3.24).

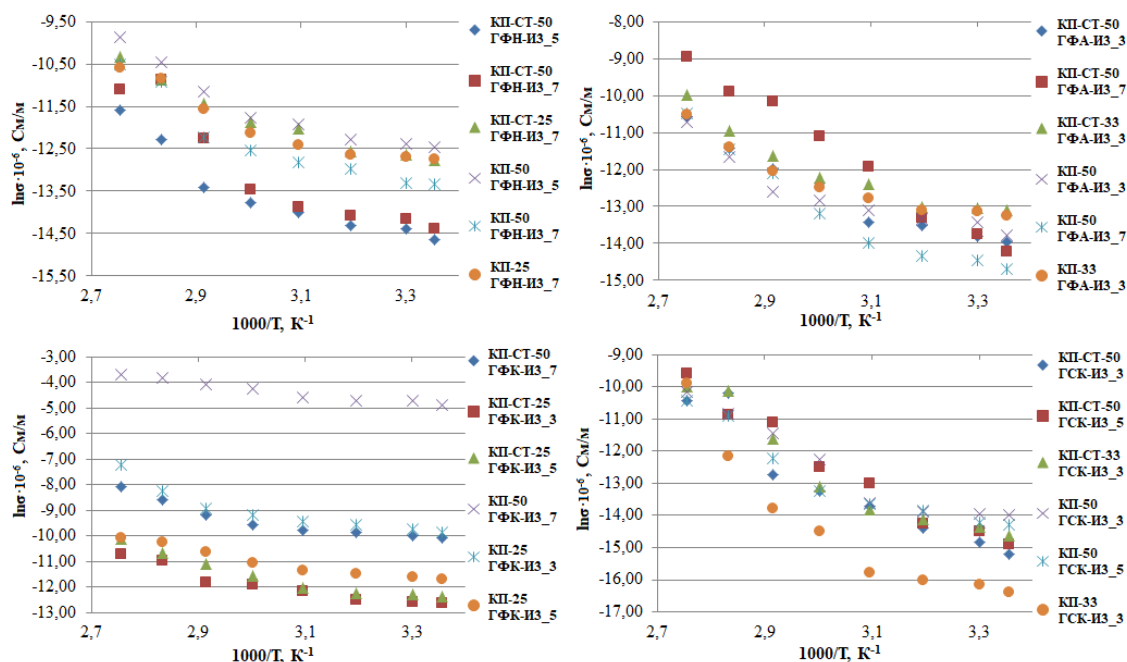
Таблица 3.24 – Проводимость, коэффициент детерминации линейной зависимости $\ln\sigma=f(1/T)$, энергия активации проводимости цеолитсодержащих пород и цеолитно-солевых композитов в температурном интервале от 25 до 100°C

Образцы	$\sigma \cdot 10^6$, См/м при разной t, °C					R ²	E _a , эВ
	25	40	60	80	100		
1	2	3	4	5	6	7	8
КП-СТ-ИЗ_3	2.55	4.76	5.23	8.24	9.52	0.9310	0.18
КП-СТ-ИЗ_5	3.71	4.61	7.27	9.45	13.50	0.9756	0.17
КП-СТ-ИЗ_7	0.02	0.03	0.15	0.25	0.78	0.9727	0.47
КП-СТ-50ГФН-ИЗ_5	0.43	0.61	1.04	4.62	11.89	0.9170	0.43
КП-СТ-50ГФН-ИЗ_7	0.56	0.77	1.41	19.16	70.26	0.8965	0.60
КП-СТ-25ГФН-ИЗ_7	2.82	3.53	7.06	19.24	42.33	0.9662	0.36
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_3	0.86	1.35	4.31	10.78	43.11	0.9595	0.51
КП-СТ-50ГФА-ИЗ_7	0.66	1.64	15.30	51.00	306.04	0.9880	0.78
КП-СТ-33ГФА-ИЗ_3	2.04	2.24	5.00	17.30	108.62	0.9148	0.49
КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7	53.98	53.99	83.43	305.91	705.96	0.8959	0.34
КП-СТ-25ГФК-ИЗ_3	4.17	4.29	7.95	21.87	58.32	0.9037	0.35
КП-СТ-25ГФК-ИЗ_5	5.29	5.84	10.59	21.18	84.71	0.9045	0.33
КП-СТ-50ГСК-ИЗ_3	0.25	0.56	1.78	37.17	74.34	0.9379	0.74
КП-СТ-50ГСК-ИЗ_5	0.34	0.65	3.76	18.88	88.84	0.9785	0.75
КП-СТ-33ГСК-ИЗ_3	0.45	0.74	2.03	4.06	5.79	0.9280	0.70
КП-ИЗ_3	0.01	0.02	0.31	0.42	0.75	0.8913	0.60
КП-ИЗ_5	0.08	0.16	2.50	3.57	6.41	0.9225	0.63
КП-ИЗ_7	0.02	0.04	0.32	0.93	6.48	0.9827	0.71
КП-50ГФН-ИЗ_5	3.87	4.64	7.73	29.00	59.49	0.9365	0.37
КП-50ГФН-ИЗ_7	1.61	2.28	3.62	18.08	48.21	0.9086	0.43
КП-25ГФН-ИЗ_7	2.92	3.22	5.36	19.29	53.59	0.9154	0.43
КП-50ГФА-ИЗ_3	1.02	1.59	2.69	8.50	36.44	0.906	0.43
КП-50ГФА-ИЗ_7	0.42	0.59	1.89	10.66	34.64	0.9522	0.61

Окончание таблицы 3.24							
1	2	3	4	5	6	7	8
КП-33ГФА-ИЗ 3	1.77	2.02	3.77	11.31	35.35	0.9206	0.39
КП-50ГФК-ИЗ 7	5.69	6.74	15.16	41.35	108.29	0.9352	0.39
КП-25ГФК-ИЗ 3	3.97	5.50	9.30	36.43	124.91	0.9253	0.44
КП-25ГФК-ИЗ 5	3.65	4.65	7.67	23.96	58.98	0.9245	0.35
КП-50ГСК-ИЗ 3	0.85	0.93	4.74	19.38	42.64	0.8925	0.73
КП-50ГСК-ИЗ 5	0.62	0.97	1.74	18.21	145.66	0.9063	0.66
КП-33ГСК-ИЗ 3	0.08	0.11	0.50	5.21	71.48	0.9027	0.91

Это обусловлено формированием на межфазной границе сплошной ионно-протонной проводящей фазы из гидратированных кислых солей и полифосфатных цепей [144, 167]. Переход к составам с соотношениями цеолит:соль = 2:1 и 3:1 мас. ч. показал снижение проводимости в 10–100 раз из-за разрыва перколяционных цепочек. При этом закономерно сокращается число активных центров переноса заряда.

Температурные зависимости удельной проводимости образцов, изображённые на рисунке 3.40, как правило, имеют монотонный характер.



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, 35, 50 – содержание соли, мас.%; 3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г)

Рисунок 3.40 - Зависимости удельной проводимости от обратной температуры таблетированных композитов, полученных в виброистирателе ИВЧ-3 [165]

С увеличением температуры от 25 до 100 °С электропроводность образцов стремительно возрастает [9, 22]. Рассчитанные значения энергии активации проводимости варьируются от 0.33 до 0.78 эВ для композитов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы и от 0.37 до 0.91 эВ для композитов на основе клиноптилолитовой породы [138, 161]. Увеличение дозы механической энергии от 2.16 до 5.04 кДж/г привело к заметному снижению энергии активации проводимости [10, 144]. Наибольшие значения удельной электропроводности наряду с наименьшими значениями энергии активации проводимости показали клиноптилолитовые породы, модифицированные $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, такие как КП-50ГФН-ИЗ_5, КП-50ГФК-ИЗ_7 и КП-25ГФК-ИЗ_3.

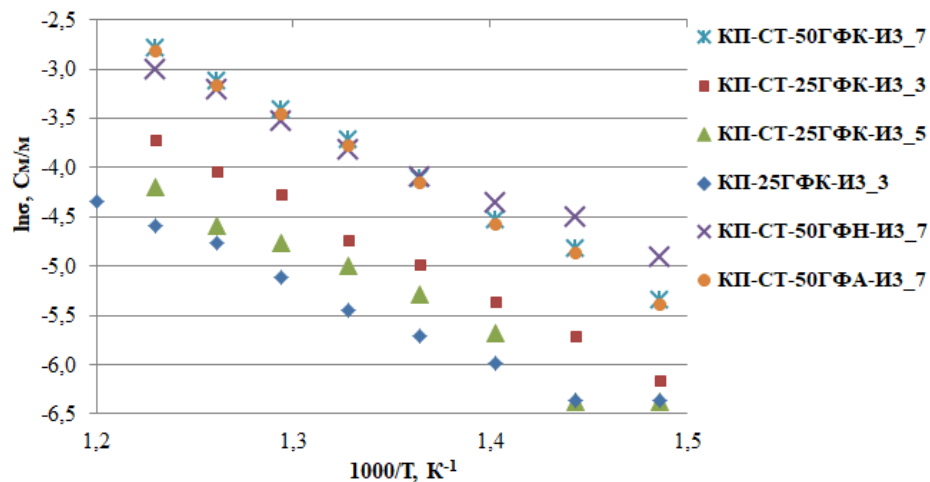
В таблице 3.25 указаны удельная электропроводность отдельных образцов в диапазоне высоких температур (от 380 до 560 °С), коэффициенты детерминации и кажущаяся энергия активации проводимости.

Таблица 3.25 – Проводимость, коэффициент детерминации линейной зависимости $\ln\sigma=f(1/T)$ и энергия активации проводимости цеолитно-солевых композитов в температурном интервале от 380 до 560 °С

t, °С	Образцы					
	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
	$\sigma \cdot 10^3$, См/м					
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
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

На рисунке 3.41 представлены аррениусовские зависимости удельной электропроводности образцов после вжигания серебряной пасты [133, 169].

Для механокомпозитов на основе клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород, модифицированных $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, энергии активации проводимости составляют 0.22–0.31 и 0.34 эВ соответственно [167]. При соотношении цеолит : соль 1:1 мас. ч. и дозе механической энергии 5.04 кДж/г проводимость образца на основе клиноптилолит-стильбитовой породы достигает $7.06 \cdot 10^{-2}$ См/м при 560 °С (таблица 3.25). Высокие транспортные свойства этого образца в области 380–560 °С, когда вода удалена из пор (раздел 3.2), связаны с переносом заряда за счет миграции катионов щелочных металлов. Они могут перемещаться по дефектным узлам алюмосиликатного каркаса и границам полифосфатных фаз.



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

ГФН – $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; ГФА – $(NH_4)_2HPO_4$; ГФК – $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$; ГСК – $KHSO_4$;

25, 35, 50 – содержание соли, мас. %; 3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г)

Рисунок 3.41 - Удельная проводимость таблетированных цеолитно-солевых композитов, полученных в виброистирателе ИВЧ-3, в диапазоне температур от 380 до 560 °С

Методом РФА установлено, что вследствие конденсации гидрофосфатов на межфазной границе формируются полифосфатные фазы ($K_{10}P_6O_{20} \cdot H_2O$) с разветвленными цепями О-Р-О – дополнительные транспортные каналы для ионов K^+ [167].

В прессованных таблетках межзеренные границы часто остаются разорванными, что препятствует формированию непрерывной перколяционной

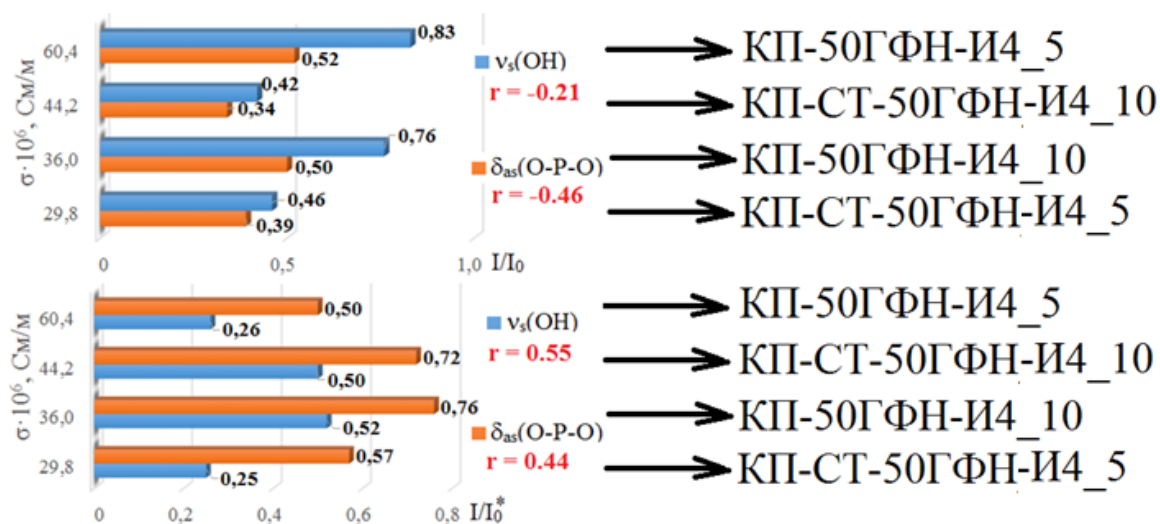
сети и лимитирует ионную проводимость [1, 169]. Применение нагрева устранило этот структурный дефект и обеспечило локальное спекание, а также улучшение физических контактов между кристаллитами. В результате электропроводность композитов удалось повысить в 10–1000 раз (таблица 3.26) [169].

Механизм переноса заряда в исследуемых композитах зависит от наличия свободной (адсорбированной) воды и степени взаимодействия соли с цеолитной матрицей [74, 151]. Для установления природы носителей заряда проведен сравнительный анализ данных по электропроводности и относительных интенсивностей п. п. функциональных групп (ИК-спектроскопия, раздел 3.5) [21].

Таблица 3.26 - Электропроводность таблетированных композитов при 25°C до и после термической обработки (выдерживания таблеток при 100°C в течение часа) [165]

Образцы	$\sigma \cdot 10^4$, См/м	$\sigma_0 \cdot 10^4$, См/м	Образцы	$\sigma \cdot 10^4$, См/см	$\sigma_0 \cdot 10^4$, См/м
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 5	0.219	0.009	КП-50ГФН-ИЗ 5	1.497	0.039
КП-СТ-50ГФН-ИЗ 7	1.561	0.009	КП-50ГФН-ИЗ 7	0.723	0.016
КП-СТ-25ГФН-ИЗ 7	0.223	0.035	КП-25ГФН-ИЗ 7	0.357	0.029
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 3	0.359	0.009	КП-50ГФА-ИЗ 3	1.701	0.010
КП-СТ-50ГФА-ИЗ 7	0.765	0.019	КП-50ГФА-ИЗ 7	0.831	0.004
КП-СТ-33ГФА-ИЗ 3	0.899	0.023	КП-33ГФА-ИЗ 3	0.353	0.018
КП-СТ-50ГФК-ИЗ 7	0.444	0.209	КП-СТ-50ГФК-ИЗ 7	0.059	0.022
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 3	1.345	0.019	КП-СТ-25ГФК-ИЗ 3	0.520	0.019
КП-СТ-25ГФК-ИЗ 5	2.880	0.027	КП-СТ-25ГФК-ИЗ 5	0.448	0.019
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 3	0.212	0.003	КП-50ГСК-ИЗ 3	0.203	0.009
КП-СТ-50ГСК-ИЗ 5	0.137	0.003	КП-50ГСК-ИЗ 5	0.199	0.006
КП-СТ-33ГСК-ИЗ 3	0.084	0.005	КП-33ГСК-ИЗ 3	0.006	0.001
Примечания: σ_0 – электропроводность образцов до тепловой обработки; σ – электропроводность образцов после тепловой обработки.					

Выявлена прямая корреляция для цеолитных композитов с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.43) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (рисунок 50), полученных при соотношении цеолит:соль = 1:1 мас. ч. в виброистирателе ИВС-4 и отмытых дистиллированной водой.



КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода;

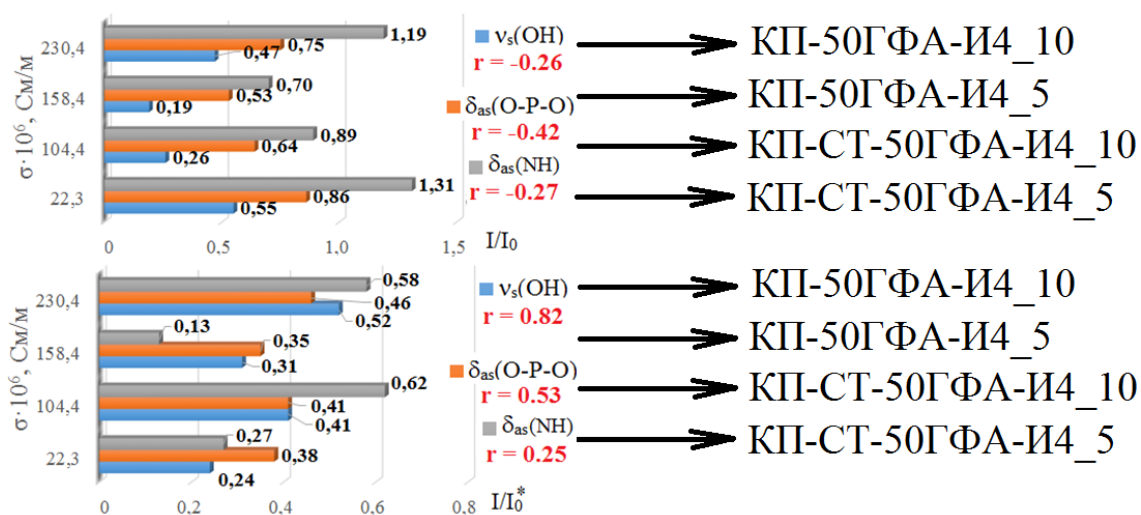
КП – клиноптилолитовая порода; ГФН – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;

50 – содержание соли, мас.%; И4 – виброистиратель ИВС-4;

5, 10 – время механоактивации, мин; (1.2, 2.4 кДж/г соответственно);

верхний график – неотмытые образцы; нижний график – отмытые образцы

Рисунок 3.42 - Корреляция относительных интенсивностей отдельных полос поглощения и электропроводности механокомпозиов



КП-СТ – клиноптилолит-стильбитовая порода;

КП – клиноптилолитовая порода; ГФА – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;

50 – содержание соли, мас.%; И4 – виброистиратель ИВС-4;

5, 10 – время механоактивации, мин; (1.2, 2.4 кДж/г соответственно);

верхний график – неотмытые образцы; нижний график – отмытые образцы

Рисунок 3.43 - Корреляция относительных интенсивностей отдельных полос поглощения и электропроводности механокомпозиов

С увеличением относительных интенсивностей п. п. валентных колебаний $\nu_s(\text{OH})$ при 3600–3630 см^{-1} и деформационных колебаний $\delta_{as}(\text{O-P-O})$ при 520–536 см^{-1} возрастает электропроводность при 25°C [21]. Для цеолитных композитов с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ коэффициенты корреляции достигают $r = 0.55$ для $\nu_s(\text{OH})$ и $r = 0.44$ для $\delta_{as}(\text{O-P-O})$ (рисунок 49, нижний график), а для систем с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $r = 0.82$ и $r = 0.53$ соответственно (рисунок 3.43, нижний график).

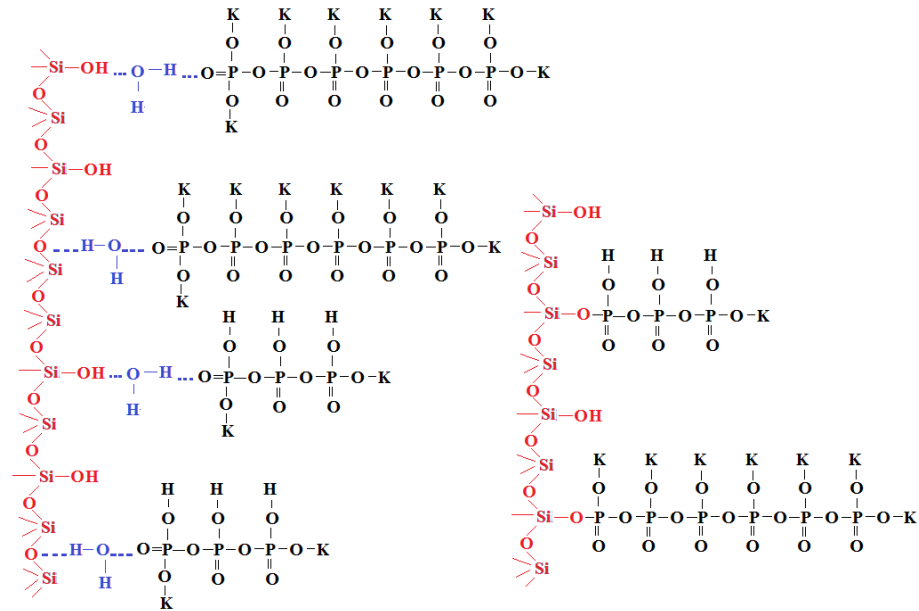
Подобная зависимость указывает на протонный механизм переноса заряда. Протоны мигрируют по сети водородных связей, соединяющих гидроксильные группы цеолитного каркаса и фосфат-анионы [1, 74].

В отличие от отмытых систем, для неотмытых образцов (соотношение цеолит:соль = 1:1 мас. ч.) обнаружена обратная зависимость. Выявлена отрицательная корреляция между электропроводностью и интенсивностью указанных выше п. п. В цеолитных композитах с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ коэффициенты корреляции составляют $r = -0.21$ для $\nu_s(\text{OH})$ и $r = -0.46$ для $\delta_{as}(\text{O-P-O})$ (рисунок 3.42, верхний график), а для систем с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ они равны $r = -0.26$ и $r = -0.27$ соответственно (рисунок 3.43, верхний график).

Обратный знак корреляции обозначает смену доминирующего механизма. В неотмытых композитах преобладает ионный транспорт (миграция Na^+ , K^+ , NH_4^+). Высокая интенсивность п. п. Si–OH отражает затруднение миграции гидратированных катионов в цеолитных полостях вследствие жестко закрепленной гидратной оболочки [51, 74].

Учитывая результаты рентгенофазового анализа (раздел 3.1) и ИК-спектроскопии, на рисунке 3.44 представлены вероятные поверхностные комплексы, которые формируются на межфазной границе «цеолит–полифосфатная соль» [144, 167]. Предложенная модель (рисунок 3.44) иллюстрирует два варианта межфазного взаимодействия: протонный механизм реализуется через водородные связи между силанольными группами Si–OH цеолитного каркаса и кислородными атомами полифосфатных цепей (O–P–O); ионный механизм реализуется через координацию катионов K^+ с фосфатными группами и силанольными центрами. Оба варианта могут сосуществовать в

реальных композитах, однако их вклад в общую проводимость определяется условиями подготовки образцов (отмывка, термическая обработка) и соотношением компонентов исходной смеси.



--- — водородная связь

Рисунок 3.44 - Модель вероятных поверхностных комплексов в цеолитно-солевых системах: протонный и ионный механизмы электропереноса

В результате исследования электрофизических свойств установлено:

1. Нагрев от 25 до 560 °С увеличивает проводимость композитов в 10^4 – 10^5 раз и подтверждает термоактивируемый характер переноса заряда, типичный для ионных проводников. Высокую проводимость ($7.06 \cdot 10^{-2}$ См/м при 560°С) демонстрирует эквимассовый образец на основе клиноптилолит-стильбитовой породы с гидрофосфатом калия КП-СТ-50ГФК-ИЗ_7, благодаря формированию цепей О–Р–О с подвижными ионами K^+ на межфазной границе.
2. Ионная проводимость композитов контролируется подведенной удельной энергией (1.2–5.04 кДж/г), природой катиона (Na^+ , K^+ , NH_4^+) и содержанием соли (от 25 до 50 мас.%). Высокие транспортные характеристики достигаются при 50 мас.% соли и дозе энергии 3.60–5.04 кДж/г. Композиты эквимассового состава на основе клиноптилолит-стильбитовой породы и $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ после 5.04 кДж/г

сохраняют высокую проводимость (10^{-5} – 10^{-2} См/м) в интервале температур (25–560 °C), а энергия активации проводимости остается низкой (0.22–0.34 эВ).

3. Термическая обработка в течение 1 часа таблетированных цеолитно-солевых составов при 100 °C улучшает межзеренные контакты, замыкает непрерывную перколяционную сеть и увеличивает проводимость в 10 – 10^3 раз.
4. В отмытых цеолитно-солевых системах выявлена прямая корреляция проводимости с относительными интенсивностями п. п. $\nu_s(\text{OH})$ и $\delta_{\text{as}}(\text{O-P-O})$ ($r = 0.44$ – 0.82), что подтверждает протонный механизм. Для неотмытых цеолитно-солевых составов обнаружена обратная корреляция ($r = -0.21$ до -0.46), что отражает преобладание ионного механизма переноса заряда.

3.6.3 Влияние влажности воздуха на проводимость композитов

Влажность воздуха непосредственно влияет на ионную подвижность в цеолитных матрицах, что сказывается на их электрических свойствах [74, 151]. Это определяет их функциональность и надежность в различных климатических условиях эксплуатации [126, 164]. Внутрикристаллическая структура клиноптилолита отличается наличием открытых каналов, на стенках которых располагаются катионы, координируемые молекулами воды [110, 138]. Проводимость цеолита зависит от степени его гидратации. Влагопоглощение обезвоженными кристаллами ведет к ярко выраженным изменениям электропроводности с доминированием протонного механизма переноса заряда при больших степенях гидратации свободного внутрикристаллического объема [1, 51, 74]. Для увеличения проводимости цеолитов целесообразно повышать концентрацию подвижных частиц и дефектов структуры механическим методом [10, 144].

Анализ максимальной влагоёмкости (таблица 3.7, раздел 3.2) выявил разнонаправленное влияние солей-модификаторов и параметров механической активации. Для композитов с KHSO_4 при эквимассовом соотношении цеолит:соль

увеличение времени механической обработки с 3 (2.16 кДж/г) до 5 мин (3.60 кДж/г) снижает максимальную влагоёмкость клиноптилолит-стильбитовой породы с 64 до 62 %. Чистая клиноптилолитовая порода демонстрирует более резкое снижение показателя с 54 до 34 %. Уменьшение концентрации соли до соотношений цеолит:соль = 2:1 и 3:1 мас. ч. приводит к значительному уменьшению влагоёмкости. Для клиноптилолит-стильбитовой породы при соотношении цеолит:соль = 2:1 мас. ч. она снижается с 50 до 15 %.

Цеолитные композиты с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ также характеризуются высокими значениями максимальной влагоёмкости. Показатель достигает 65 % для клиноптилолит-стильбитовой породы при эквивалентном соотношении и трех минутах активации (2.16 кДж/г). Это обусловлено выраженной гигроскопичностью аммонийной соли [116]. Увеличение времени механической активации с 3 (2.16 кДж/г) до 7 мин (5.04 кДж/г) снижает влагоёмкость с 65 до 47 %. Для клиноптилолитовой породы наблюдается менее выраженное снижение с 59 до 55 %.

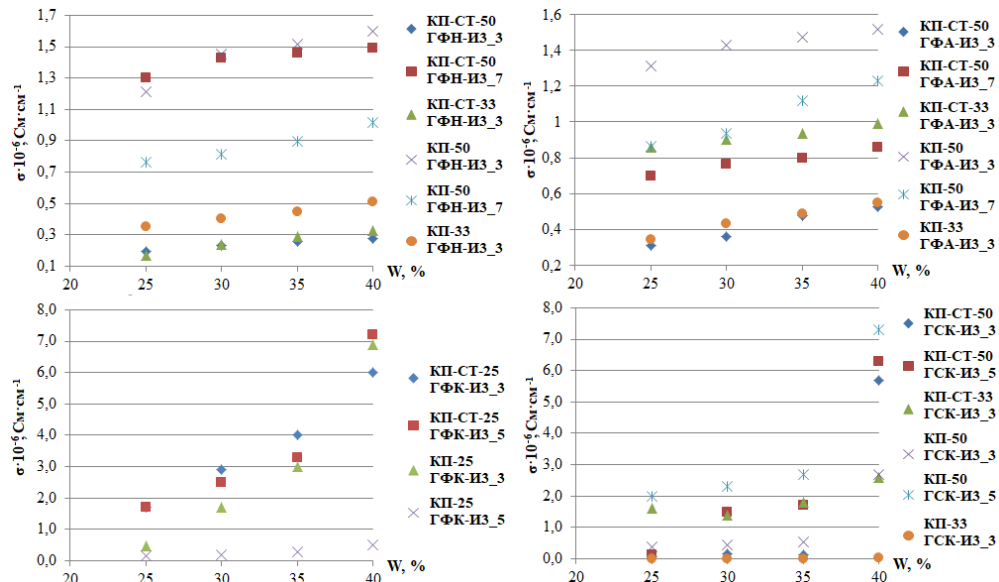
Цеолитные композиты с $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ демонстрируют наиболее высокие значения максимальной влагоёмкости (таблица 3.7). Показатель достигает 77 % для клиноптилолит-стильбитовой породы при эквивалентном соотношении цеолит:соль и 3 мин (2.16 кДж/г) активации. Увеличение времени обработки до 5 мин (3.60 кДж/г) снижает значение максимальной влагоёмкости до 62 %. Однако дальнейшее увеличение времени МА до 7 мин (5.04 кДж/г) вновь повышает влагоёмкость до 74 %. Подобная нелинейная динамика свидетельствует о сложной структурной перестройке и изменении пористости слоя материала (таблица 3.8) [10, 144].

Цеолитные композиты с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ показывают плавное снижение влагоёмкости с возрастанием времени механической активации. Для клиноптилолит-стильбитовой породы при эквивалентном соотношении цеолит:соль показатель снижается с 46 до 42 %, а для клиноптилолитовой породы наблюдается более резкое уменьшение с 59 до 56 %.

Четкой корреляции между максимальной влагоёмкостью и минералогическим типом породы не прослеживается. Для цеолитных систем с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$ образцы на основе клиноптилолит-стильбитовой породы показывают более высокие значения, чем таковые на основе клиноптилолитовой. Для цеолитных систем с $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ преимущество имеют образцы на основе клиноптилолитовой породы над таковыми на основе клиноптилолит-стильбитовой.

Способность цеолит-солевого композита удерживать влагу напрямую определяет его электрический отклик на изменение условий среды. Вода, адсорбированная из воздуха, заполняет поры и формирует проводящие каналы. Чем выше гигроскопичность материала, тем интенсивнее протекает протонно-ионный перенос заряда при росте относительной влажности [74, 151]. Именно поэтому системы с различной влагоемкостью демонстрируют разную чувствительность электропроводности к колебаниям влажности.

Изменение влажности воздуха закономерно влияет на проводимость цеолитно-солевых композитов (рисунок 3.45) [151]. Установлено, что с увеличением влажности воздуха, колеблющейся от 25 до 40 %, электропроводность цеолитных композитов с $(NH_4)_2HPO_4$ увеличивается в среднем на 15–60% [151, 152]. Для цеолитных композитов с $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ проводимость повышается на 15–45%, а с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ – на 38–99%. Особенно значительным оказывается увеличение электропроводности цеолитных композитов с $KHSO_4$, достигающее значений от 66 до 93%. Резкое повышение проводимости в цеолитных композитах с $KHSO_4$ обусловлено эстафетным механизмом Гротгуса. Адсорбированная вода формирует непрерывную сеть водородных связей, по которой свободно мигрируют протоны, компенсируя структурные дефекты матрицы [1, 163]. В цеолитных системах с $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ и $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ доминирует ионный механизм переноса, где влага облегчает миграцию катионов K и Na^+ по межфазным границам [144, 167].



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. %; 3, 5, 7 – время МА, мин (2.16, 3.60, 5.04 кДж/г)

Рисунок 3.45 - Зависимость объемной электропроводности механокомпозиов от относительной влажности воздуха [146, 170]

Увеличение времени МА обуславливает структурно-химические преобразования, приводящие к изменению проводимости (σ) композиов на основе клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород соответственно [152, 161]:

$$\sigma[\text{КП-СТ-50ГФА-ИЗ}_3] < \sigma[\text{КП-СТ-50ГФА-ИЗ}_7];$$

$$\sigma[\text{КП-СТ-50ГФН-ИЗ}_5] < \sigma[\text{КП-СТ-50ГФН-ИЗ}_7];$$

$$\sigma[\text{КП-50ГФА-ИЗ}_3] > \sigma[\text{КП-50ГФА-ИЗ}_7];$$

$$\sigma[\text{КП-50ГФН-ИЗ}_5] > \sigma[\text{КП-50ГФН-ИЗ}_7];$$

$$\sigma[\text{КП-СТ-25ГФК-ИЗ}_3] < \sigma[\text{КП-СТ-25ГФК-ИЗ}_5];$$

$$\sigma[\text{КП-СТ-50ГСК-ИЗ}_3] < \sigma[\text{КП-СТ-50ГСК-ИЗ}_5];$$

$$\sigma[\text{КП-25ГФК-ИЗ}_3] > \sigma[\text{КП-25ГФК-ИЗ}_5];$$

$$\sigma[\text{КП-50ГСК-ИЗ}_3] < \sigma[\text{КП-50ГСК-ИЗ}_5].$$

Это увеличение связано с накоплением точечных дефектов и раскрытием пор, облегчающим диффузию ионов [10, 112].

Влияние типа цеолита или минералогического состава на изменение проводимости зависит от природы кислой соли [152, 163]:

$$\sigma[\text{КП-СТ-33ГФА-ИЗ}_3] > \sigma[\text{КП-33ГФА-ИЗ}_3];$$

$$\begin{aligned} \sigma[\text{КП-СТ-25ГФН-ИЗ}_7] &< \sigma[\text{КП-25ГФН-ИЗ}_7]; \\ \sigma[\text{КП-СТ-25ГФК-ИЗ}_3] &< \sigma[\text{КП-25ГФК-ИЗ}_3]; \\ \sigma[\text{КП-СТ-25ГФК-ИЗ}_5] &> \sigma[\text{КП-25ГФК-ИЗ}_5]; \\ \sigma[\text{КП-СТ-50ГСК-ИЗ}_3] &> \sigma[\text{КП-50ГСК-ИЗ}_3]; \\ \sigma[\text{КП-СТ-50ГСК-ИЗ}_5] &< \sigma[\text{КП-50ГСК-ИЗ}_5]; \\ \sigma[\text{КП-СТ-33ГСК-ИЗ}_3] &> \sigma[\text{КП-33ГСК-ИЗ}_3]. \end{aligned}$$

Транспортные свойства исследуемых механокомпозитов зависят, очевидно, и от соотношения соль : цеолит [152, 167]:

$$\begin{aligned} \sigma[\text{КП-СТ-33ГФА-ИЗ}_3] &> \sigma[\text{КП-СТ-50ГФА-ИЗ}_3]; \\ \sigma[\text{КП-33ГФА-ИЗ}_3] &< \sigma[\text{КП-50ГФА-ИЗ}_3]; \\ \sigma[\text{КП-СТ-25ГФН-ИЗ}_7] &< \sigma[\text{КП-СТ-50ГФН-ИЗ}_7]; \\ \sigma[\text{КП-25ГФН-ИЗ}_7] &< \sigma[\text{КП-50ГФН-ИЗ}_7]; \\ \sigma[\text{КП-СТ-50ГСК-ИЗ}_3] &> \sigma[\text{КП-СТ-33ГСК-ИЗ}_3]; \\ \sigma[\text{КП-50ГСК-ИЗ}_3] &> \sigma[\text{КП-33ГСК-ИЗ}_3]. \end{aligned}$$

Найдено, что перспективно применять эквивалентное соотношение соль:цеолит для получения материала с улучшенными транспортными свойствами. Наиболее высокие значения проводимости и одновременно, как правило, высокая гигроскопическая влажность характерны для эквивалентных образцов:

$$\begin{aligned} &\text{КП-СТ-50ГФН-ИЗ}_7; \text{КП-50ГФН-ИЗ}_5; \\ &\text{КП-50ГФА-ИЗ}_3; \\ &\text{КП-СТ-50ГСК-ИЗ}_5; \\ &\text{КП-СТ-25ГФК-ИЗ}_5. \end{aligned}$$

Таким образом, увеличение влажности воздуха в диапазоне от 25 до 40 % способствует повышению электропроводности механокомпозитов на основе клиноптилолитовых пород и кислых солей на 15–99 %. Наибольшие изменения проводимости наблюдаются у цеолитовых композитов с KHSO_4 , что связано с реализацией эстафетного механизма Гротгуса. Влага выступает активным участником формирования проводящих каналов. Она пластифицирует межфазные границы и запускает протонно-ионный механизм переноса заряда, что необходимо учитывать при проектировании сенсоров и твердых электролитов на базе этих материалов.

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 $M = Na^+, K^+$) и $KHSO_4$. Максимальная электропроводность достигнута для системы клиноптилолит-стильбит : $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (1:1 мас. ч.) при энерготратах 5.04 кДж/г: $7.06 \cdot 10^{-2}$ См/м при 560 °С, что впервые демонстрирует применимость механоактивированных природных клиноптилолитов в низкотемпературных твердооксидных 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 энергонапряженность обработки. Термическая стабильность каркаса сохраняется до 560°С (отсутствие эндоэффектов по ДСК). Выявлено образование конденсированных фосфатных фаз ($K_{10}P_6O_{20} \cdot H_2O$, $K_2H_3P_3O_{10} \cdot 2H_2O$) 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 цеолитным каналам цеолита (блокировка пор) на межзеренную диффузию через солевые агрегаты. Исключение составляет система клиноптилолит-стильбитовая порода : $(NH_4)_2HPO_4$ (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 п.п. $\nu(Si-OH)$, $r=0.82$ для NH_4^+), в неотмытых — ионный. Универсальный ИК-маркер

протонной проводимости – рост интенсивности полосы $\nu(\text{Si-OH})$ (3620 см^{-1}). Для цеолитно-аммонийных композитов снижение интенсивности полосы N-H (3194 см^{-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 счет протонного переноса), K^+ – наилучшую высокотемпературную проводимость (до 10^{-2} См/м при $560 \text{ }^\circ\text{C}$), 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 межзеренного переноса через солевые агрегаты.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВИ	- вибрационный истиратель;
ДСК	- дифференциальная сканирующая калориметрия;
ДЭС	- двойной электрический слой;
E_a	- энергия активации;
ИКС	- инфракрасная спектроскопия;
МА	- механическая активация;
РФА	- рентгенофазовый анализ;
ТГ	- термическая гравиметрия;
ТЭ	- твердый электролит;
КП-СТ	- клиноптилолит-стильбитовая порода (Холинское месторождение);
КП	- клиноптилолитовая порода (Шивыртуйское месторождение);
п. п.	- полоса поглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A focused review on structures and ionic conduction mechanisms in inorganic solid-state proton and hydride anion conductors / S. Sun, Q. Tang, K. Zhang [et al.] // *Materials Advances*. – 2023. – Vol. 4, № 2. – P. 389–407. – DOI: 10.1039/D2MA01003H.
2. A highly stable and flexible zeolite electrolyte solid-state Li-air battery / X. Chi, M. Li, J. Di [et al.] // *Nature*. – 2021. – Vol. 592, № 7855. – P. 551–557. – DOI: 10.1038/s41586-021-03410-9.
3. Application of zeolites for sustainable agriculture: a review on water and nutrient retention / S.A.A. Nakhli, M. Delkash, B.E. Bakhshayesh, H. Kazemian // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2017. – Vol. 228, № 12. – Art. 464. – DOI: 10.1007/s11270-017-3649-1.
4. Application of zeolites in agriculture and other potential uses: a review / E. Cataldo, L. Salvi, F. Paoli, M. Fucile [et al.] // *Agronomy*. – 2021. – Vol. 11, № 8. – Art. 1547. – DOI: 10.3390/agronomy11081547.
5. Aumento, F. Thermal transformations of stilbite / F. Aumento // *Canadian Journal of Earth Sciences*. – 1966. – Vol. 3, № 3. – P. 351–366. – DOI: 10.1139/e66-027.
6. Baghbani-Arani, A. Improvement the soil physicochemical properties and fenugreek growth using zeolite and vermicompost under water deficit conditions / A. Baghbani-Arani, S.A. M. Modarres-Sanavy, M. Poureisa // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. – 2021. – Vol. 21, № 2. – P. 1213–1228. – DOI: 10.1007/s42729-021-00434-y.
7. Baran, J. Structure and polarized IR spectra of the $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ crystal / J. Baran, T. Lis, H. Ratajczak // *Journal of Molecular Structure*. – 1989. – Vol. 195. – P. 159–174. – DOI: 10.1016/0022-2860(89)80166-8.
8. Beattie, J. K. Electroacoustic and dielectric response of suspensions of zeolites A and Y / J.K. Beattie, A.M. Djerdjev, S.E. Gibb // *New Journal of Chemistry*. – 2003. – Vol. 27, № 10. – P. 1433–1439. – DOI: 10.1039/b305833f.

9. Ben Saad, K. Ionic conductivity of metallic cations encapsulated in zeolite Y and mordenite / K. Ben Saad, H. Hamzaoui, M.M. Mohamed // *Materials Science and Engineering B*. – 2007. – Vol. 139. – P. 226–231. – DOI: 10.1016/j.mseb.2007.02.012.
10. Bohács, K. The influence of mechanical activation on the nanostructure of zeolite / K. Bohács, F. Kristály, G. Mucsi // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53, № 19. – P. 13779–13789. – DOI: 10.1007/s10853-018-2502-2.
11. Carotenuto, G. Electrical Method for In Vivo Testing of Exhalation Sensors Based on Natural Clinoptilolite / G. Carotenuto, L. Nicolais // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12, № 3. – Art. 377. – DOI: 10.3390/coatings12030377.
12. Characteristics of the structure of natural zeolites and their potential application in catalysis and adsorption processes / N. Sobuś, I. Czekaj, V. Diichuk, I. M. Kobasa // *Technical Transactions*. – 2020. – Vol. 117, № 1. – Art. 43. – DOI: 10.37705/TechTrans/e2020043.
13. Composite sorption-active materials based on zeolite and ethylene fluorine derivatives. Part II: preparation of composite sorption–active materials, investigation of their physicochemical properties and selection of optimal synthesis conditions / N.V. Posternak, Yu.A. Ferapontov, L.L. Ferapontova [et al.] // *Advanced Materials & Technologies*. – 2018. – № 1. – P. 58–68. – DOI: 10.17277/amt.2018.01.pp.058-068.
14. Conductivity and dielectric permittivity in mixtures of zeolite dielectric and graphite conductor powders / G. M. Eyvazov, V. I. Orbukh, N. N. Lebedeva, Ch. G. Akhundov // *Baku State University Journal of Physics and Space Sciences*. – 2021. – No. 1. – P. [specify pages].
15. Control of natural zeolite properties by mechanical activation in stirred media mill / K. Bohacs, J. Faitli, L. Bokanyi, G. Mucsi // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2017. – Vol. 62, № 2. – P. 1399–1406. – DOI: 10.1515/amm-2017-0216.
16. Controlled nitrogen release fertilizer based on zeolite clinoptilolite: study of preparation process and release properties using molecular dynamics / F. Mihok, J.

- Macko, A. Oriňák [et al.] // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. – 2020. – Vol. 3. – Art. 100030. – DOI: 10.1016/j.crgsc.2020.100030.
17. Controlling polymorphism in molecular cocrystals by variable temperature ball milling / K. Linberg, B. Roder, D. Al Sabbagh [et al.] // Faraday Discussions. – 2023. – Vol. 241. – P. 178–193. – DOI: 10.1039/d2fd00115b.
 18. Controlling the sorption activity of clinoptilolites with mechanical activation / O.N. Dabizha, T.V. Derbeneva, T.V. Khamova, O.A. Shilova // Inorganic Materials. – 2021. – Vol. 57, № 4. – P. 399–408. – DOI: 10.1134/S0020168521040038.
 19. 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, № 4. – P. 537–548. – DOI: 10.17586/2220-8054-2025-16-4-537-548.
 20. Dabizha, O.N. Kinetic parameters of dehydration during mechanosynthesis in the system «acid salt – zeolite» / O.N. Dabizha, T.P. Pateyuk (Soloboeva) // The Book of Abstracts of the V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies», June 25–28, 2018, Novosibirsk, Russia. – Novosibirsk: IPC NSU, 2018. – P. 104.
 21. Dabizha, O.N. The relative intensity and the shift of the absorption bands as the criteria for predicting conductivity mechanocomposites «ionic salt–natural zeolite» / O.N. Dabizha, T.P. Pateyuk (Soloboeva) // International Scientific Conference «Technical and Natural Sciences»: themed collection of papers from international conferences by HNRI, October 24–26, 2016, Saint-Petersburg. – Saint-Petersburg: HNRI, 2016. – P. 93–96.
 22. Dielectric properties and specific conductivity of Armenian natural clinoptilolite irradiated by electrons / H. Yeritsyan, A. Sahakyan, S. Nikoghosyan [et al.] // Central European Journal of Physics. – 2005. – Vol. 3, № 4. – P. 610–622. – DOI: 10.2478/BF02475616.

23. Effect of low zeolite doses on plants and soil physicochemical properties / A. Szatanik-Kloc, J. Szerement, A. Adamczuk, G. Józefaciuk // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, № 10. – Art. 2617. – DOI: 10.3390/ma14102617.
24. Effect of mechanical treatment on properties of Si-Al-O zeolites / A. Y. Buzimov, W. Eckl, L. A. Gömze [et al.] // *Journal of Silicate Based and Composite Materials*. – 2018. – Vol. 70, № 1. – P. 23–26. – DOI: 10.14382/epitoanyag-jsbcm.2018.5.
25. Effect of mechanical treatment on properties of zeolites with chabazite structure / A.Y. Buzimov, S.N. Kulkov, W. Eckl [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – Vol. 790, № 1. – Art. 012004. – P. 1–5. – DOI: 10.1088/1742-6596/790/1/012004.
26. Efficiency of application of complex nanomodifying additives based on zeolites in building materials / T.I. Panina, J.N. Tolchkov, A.G. Tkachev [et al.] // *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet–Journal*. – 2016. – Vol. 8, № 5. – P. 116–132. – DOI: 10.15828/2075-8545-2016-8-5-116-132.
27. Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions / R.C.D. Cruz, J. Reinshagen, R. Oberacker [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 286, № 2. – P. 579–588. – DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.025.
28. Electroresponsive materials for soft robotics / N.M. Kuznetsov, E.P. Banin, A.E. Krupnin [et al.] // *Nanobiotechnology Reports*. – 2023. – Vol. 18, № 2. – P. 189–206. – DOI: 10.1134/S2635167623700039.
29. Enabling high-performance all-solid-state batteries via guest wrench in zeolite strategy / X. Chi, M. Li, X. Chen [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – Vol. 145, № 44. – P. 24116–24125. – DOI: 10.1021/jacs.3c07858.
30. Engineering of transition metal catalysts confined in zeolites / N.V. Kosinov, C. Liu, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30, № 10. – P. 3177–3198. – DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01311.

31. Enhancing nutrient use efficiency using zeolites minerals – a review / A.C. de Campos Bernardi, J.C. Polidoro, M.B. de Melo Monte [et al.] // *Advances in Chemical Engineering and Science*. – 2016. – Vol. 6, № 4. – P. 295–304. – DOI: 10.4236/aces.2016.64030.
32. Evaluating the use of chemically modified clinoptilolite zeolite for the simultaneous recovery of ammonium and phosphate from blackwater / C.J. Castro, H.-Y. Shyu, B. Hoque, D.H. Yeh // *Environmental Science: Water Research & Technology*. – 2023. – Vol. 9, № 3. – P. 818–832. – DOI: 10.1039/D2EW00753C.
33. Febles González, J. A. Fertcel – clinoptilolite natural product to optimize the fertilization and reduce environmental pollution / J.A. Febles González, F. Borsatto Faria, M. Soca Nuñez // *Journal of Agricultural Science and Technology B*. – 2015. – Vol. 5, № 3. – P. 189–192. – DOI: 10.17265/2161-6264/2015.03.004.
34. Fenner, C.N. The stability relations of the silica minerals / C.N. Fenner // *American Journal of Science*. – 1913. – Vol. 36, № 214. – P. 331–384. – DOI: 10.2475/ajs.s4-36.214.331.
35. Geopolymer materials based on mechanically activated compositions of low calcium fly ash and nepheline / E.V. Kalinkina, E.A. Kruglyak, A.G. Ivanova, A.M. Kalinkin // *Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences*. – 2023. – Vol. 14, № 4. – P. 175–180.
36. Ghule, A. Monitoring dehydration and condensation processes of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ using thermo-Raman spectroscopy / A. Ghule, C. Bhongale, H. Chang // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2003. – Vol. 59. – P. 1529–1539. – DOI: 10.1016/S1386-1425(02)00395-5.
37. Graphene-oxide loading on natural zeolite particles for enhancement of adsorption properties / M.R. Silva, A. Lecus, M. Gajdardziska-Josifovska [et al.] // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10, № 8. – P. 4589–4597. – DOI: 10.1039/C9RA00572B.
38. Holmquist, S.B. Conversion of quartz to tridymite / S.B. Holmquist // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1961. – Vol. 44, № 2. – P. 82–86. – DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15355.x.

39. Influence of co-milling oxide physical properties on the structural changes of natural clinoptilolite zeolites / N. Natsagdorj, N. Lkhagvasuren, B. Munkhjargal, J. Temuujin // Mongolian Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 24, № 50. – P. 27–32. – DOI: 10.5564/mjc.v24i50.1250.
40. Influence of Crystallite Size on Cation Conductivity in Faujasitic Zeolites / M. Severance, Y. Zheng, E. Heck, P.K. Dutta // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117, № 50. – P. 13704–13711. – DOI: 10.1021/jp407751d.
41. Influence of mechanical activation on the properties of natural zeolites from Tokaj Mountain / A.Y. Buzimov, S.N. Kulkov, E. Kurovics [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 175, № 1. – Art. 012033. – P. 1–5. – DOI: 10.1088/1757-899X/175/1/012033.
42. Influence of temperatures and loadings on olefin diffusion in MFI-type zeolites in one - to three - dimensions / J. Tong, T. Miyakage, T. Toyao, K. Shimizu // Catalysis Science & Technology. – 2024. – Vol. 14, № 7. – P. 1902–1910. – DOI: 10.1039/D3CY01590D.
43. Influence of zeolite application on germination and seed quality of soybean grown on allophanic soil / H. Khan, A.Z. Khan, R. Khan [et al.] // Research Journal of Seed Science. – 2009. – Vol. 2, № 1. – P. 1–8. – DOI: 10.3923/rjss.2009.1.8.
44. Ion conductor or electrolyte for a galvanic element: pat. 5141827 US / Varta Batterie Aktiengesellschaft; inventors: Heinz P. Fritz, Klaus Stein ; № 07/569627; assign. 04.09.1989; filed 20.08.1990; publ. 25.08.1992. – 6 p.
45. Jakkula, V.S. Zeolites: potential soil amendments for improving nutrient and water use efficiency and agriculture productivity / V.S. Jakkula, S.P. Wani // Scientific Reviews & Chemical Communications. – 2018. – Vol. 8, № 1. – P. 1–15.
46. Jumaah, M.S. Zeolite mineral importance for soil and agricultural engineering - a review / M.S. Jumaah, L.E. Mahdi, M.A. Rasheed // Al-Rafidain Journal of Engineering Sciences. – 2024. – Vol. 2, № 1. – P. 177–184. – DOI: 10.61268/nga8ry84.

47. Khan, M. R. Potential use of zeolites in agriculture: a review / M.R. Khan, M.A. Tarafder, M.S. Priti // SAARC Journal of Agriculture. – 2024. – Vol. 22, № 1. – P. 17–30.
48. Kic, B. Mechanochemiczna aktywacja rudy fosforanowej w obecności zeolitu / B. Kic, B. Grzmil // Przemysł Chemiczny. – 2010. – Vol. 89, № 4. – P. 414–418.
49. Konnova, N.I. Compound phosphoric-zeolitic fertilizers — a new approach to improvement of offgrade phosphate rock efficiency / N.I. Konnova // Mining Informational and Analytical Bulletin. – 2019. – № 5. – P. 59–71. – DOI: 10.25018/0236-1493-2019-05-0-59-71.
50. Kumari, R. Effect of zeolite/hydroxyapatite nanofertilizer on soil quality, nutrients status and plant productivity in *Solanum melongena* / R. Kumari // Current Agriculture Research Journal. – 2024. – Vol. 12, № 2. – P. 997–1007. – DOI: 10.12944/CARJ.12.2.40.
51. Lattice vs. surface water: correlation between the proton conductivity and microstructure of faujasite zeolites upon water adsorption / G.M. Spahić, M. Dunatov, J. Marčec [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2026. – Vol. 14, № 30. – P. 19794–19802. – DOI: 10.1039/D5TA10130A.
52. Legese, W. Effects of natural and modified zeolite based composite fertilizers on slow release and nutrient use efficiency / W. Legese // Heliyon. – 2024. – Vol. 10, № 3. – Art. e25524. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25524.
53. Leonardi, M. Multicomponent mechanochemical synthesis / M. Leonardi, M. Villacampa, J.C. Menéndez // Chemical Science. – 2018. – Vol. 9, № 8. – P. 2042–2064. – DOI: 10.1039/C7SC05414E.
54. Levy, R. Electrical conductivity of sodium and calcium forms of the synthetic inorganic exchanger zeolite type A / R. Levy, A. Katchalsky // Journal of Colloid and Interface Science. – 1973. – Vol. 42, № 2. – P. 366–371. – DOI: 10.1016/0021-9797(73)90301-9.
55. Li, M. Zeolite-based electrolytes: a promising choice for solid-state batteries / M. Li, X. Chi, J. Yu // PRX Energy. – 2022. – Vol. 1, № 3. – Art. 031001. – DOI: 10.1103/PRXEnergy.1.031001.

56. Lora, C.P. Natural zeolite utilization in pollution control: a review / C.P. Lora // *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR)*. – 2018. – Vol. 5, № 7. – P. 148–152.
57. Lozitskaya, A.V. Electrically conductive polymer composites based on elastic fiber / A.V. Lozitskaya, A.N. Utekhin, A.P. Kondratov // *Proceedings of VSUET*. – 2023. – Vol. 85, № 2. – P. 237–246. – DOI: 10.20914/2310-1202-2023-2-237-246.
58. Mamadoliev, I.I. Optimization of the activation conditions of high silicon zeolite / I.I. Mamadoliev, N.I. Fayzullaev // *International Journal of Advanced Science and Technology*. – 2020. – Vol. 29, № 3. – P. 6807–6813.
59. Mechanism of potassium release from feldspar by mechanical activation in presence of additives at ordinary temperatures / X. Zhang, Z. He, W. Jia [et al.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17, № 1. – Art. 144. – DOI: 10.3390/ma17010144.
60. Mechanochemical synthesis of fluorine-containing co-doped zeolitic imidazolate frameworks for producing electrocatalysts / M. Rautenberg, M. Gernhard, J. Radnik [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. – 2022. – Vol. 10. – Art. 840758. – DOI: 10.3389/fchem.2022.840758.
61. Mercury determination in natural zeolites by thermal decomposition atomic absorption spectrometry: method validation in compliance with requirements for use as dietary supplements / M. Senila, O. Cadar, L. Senila [et al.] // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, № 22. – Art. 4023. – DOI: 10.3390/molecules24224023.
62. Miller, F.A. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions / F.A. Miller, C.H. Wilkins // *Analytical Chemistry*. – 1952. – Vol. 24, № 8. – P. 1253–1294. – DOI: 10.1021/ac60068a007.
63. Mineral composition and structural characterization of the clinoptilolite powders obtained from zeolite - rich tuffs / E. Pabiś - Mazgaj, T. Gawenda, P. Pichniarczyk, A. Stempkowska // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11, № 10. – Art. 1030. – DOI: 10.3390/min11101030.
64. Nanomodified natural zeolite as a fertilizer of prolonged activity / G. Tsintskaladze, L. Eprikashvili, T. Urushadze [et al.] // *Annals of Agrarian Science*. – 2016. – Vol. 14, № 3. – P. 163–168. – DOI: 10.1016/j.aasci.2016.05.013.

65. Nguyen, T. B. H. Application of modified zeolite in the remediation of heavy metal in contaminated soil: a short review / T.B.H. Nguyen, H.T. Van // *Technology in Agronomy*. – 2024. – Vol. 4. – Art. e002. – DOI: 10.48130/tia-0023-0021.
66. Optimization of the properties of microsilica based composite briquettes depending on their granulometry / A. Baisanov, N. Vorobkalo, Y. Shabanov [et al.] // *Journal of Composites Science*. – 2024. – Vol. 8, № 11. – P. 439. – DOI: 10.3390/jcs8110439.
67. Ovchinnikov, A. S. Influence of zeolites on the physiological processes in tissues of plant reproductive organs / A.S. Ovchinnikov, I.Y. Podkovyrov, A.I. Dolgova // *Russian Journal of Agricultural and Socio-Economic Sciences*. – 2017. – Vol. 72, № 12. – P. 344–348. – DOI: 10.18551/rjoas.2017-12.48.
68. Periasamy, A. Vibrational studies of Na₂SO₄, K₂SO₄, NaHSO₄ and KHSO₄ crystals / A. Periasamy, S. Muruganand, M. Palaniswamy // *RASAYAN Journal of Chemistry*. – 2009. – Vol. 2, № 4. – P. 981–989.
69. Petrova, N. Structural changes in the system natural apatite – NH₄ clinoptilolite during triboactivation / N. Petrova, V. Petkova // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 43, № 2. – P. 301–307.
70. Phase stability and structural reorganization of silica in cherts under thermal and mechanochemical stress / M. de Uribe - Zorita, P. Álvarez - Lloret, B. Ramajo [et al.] // *Materials*. – 2025. – Vol. 18, № 13. – Art. 3077. – DOI: 10.3390/ma18133077.
71. Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH / H. Lin, Q.-L. Liu, Y.-B. Dong [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 218. – P. 174–179. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.07.017.
72. Polymorphous transformation of quartz induced by mechanical treatment / U. Steinike, D.-Chr. Uecker, K. Sigrist [et al.] // *Crystal Research and Technology*. – 1987. – Vol. 22, № 10. – P. 1255–1261. – DOI: 10.1002/crat.2170220908.

73. Ponomareva, V.G. The investigation of disordered phases in nanocomposite proton electrolytes based on MeHSO_4 ($\text{Me} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{K}$) / V. G. Ponomareva, G.V. Lavrova // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 145, № 1–4. – P. 197–204. – DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00957-2.
74. Pressure-induced ionic conductivity of overhydrated zeolite NaA at different water/zeolite ratios / S.V. Goryainov, R.A. Secco, Y. Huang, A.Yu. Likhacheva // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – Vol. 171. – P. 125–130. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.12.033.
75. Prisa, D. Effect of natural zeolites and zeolites added with microorganisms for the growth of cabbage / D. Prisa // *World Journal of Advanced Research and Reviews*. – 2019. – Vol. 4, № 1. – P. 006–012. – DOI: 10.30574/wjarr.2019.4.1.0078.
76. Rainer, D.N. New avenues for mechanochemistry in zeolite science / D.N. Rainer, R.E. Morris // *Dalton Transactions*. – 2021. – Vol. 50, № 26. – P. 8995–9009. – DOI: 10.1039/D1DT01440D.
77. Recent advances in catalysis based on transition metals supported on zeolites / P. Sánchez-López, Y. Kotolevich, R. I. Yocupicio-Gaxiola, J. Antúnez-García [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. – 2021. – Vol. 9. – Art. 716745. – DOI: 10.3389/fchem.2021.716745.
78. Salamov, B.G. Charge Transport Mechanisms in the Silver-Modified Zeolite Porous Microstructure / B.G. Salamov // *Advances in Optoelectronic Materials*. – Cham : Springer, 2021. – P. 175–209. – DOI: 10.1007/978-3-030-57737-7_7.
79. Salsinha, Y.C.F. The effect of alginate-zeolite (3:1) Fe composite on physiological characters, stomatal density and yield of shallots (*Allium cepa* L. 'Bima Brebes') / Y. C. F. Salsinha, D. Kumala, A. Yateman // *Research Journal of Biotechnology*. – 2022. – Vol. 17, № 9. – P. 79–87. – DOI: 10.25303/1709rjbt79087.
80. Schrader, R. Die mechanische Aktivierung von Quarz / R. Schrader, W. Dusdorf // *Kristall und Technik*. – 1966. – Vol. 1, № 1. – P. 59–75. – DOI: 10.1002/crat.19660010108.

81. Shi, H. The effect of guest cations on proton conduction of LTA zeolite / H. Shi, J. Zhang, J. Li // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11, № 10. – P. 5393–5398. – DOI: 10.1039/D0RA09917A.
82. Shumskaya, L.G. Controlled changes in technological properties of phosphates in mechanical activation with zeolites / L. G. Shumskaya, Ye. A. Kirillova, T. S. Yusupov // *Journal of Mining Science*. – 1999. – Vol. 35, № 1. – P. 96–100. – DOI: 10.1007/BF02562452.
83. Sofia, A.R.B. Pengaruh pemberian pupuk urea dengan polimer poliakrilat, zeolit dan mimba (*Azadirachta indica*) terhadap pertumbuhan tanaman jagung / A.R.B. Sofia, O. Jumadi, H. Karim // *Jurnal Bionature*. – 2018. – Vol. 19, № 1. – P. 35–46. – DOI: 10.35580/bionature.v19i1.5528.
84. Solid-state electrolytes for safe rechargeable lithium metal batteries: a strategic view / L. Meabe, I. Aldalur, S. Lindberg [et al.] // *Materials Futures*. – 2023. – Vol. 2, № 3. – Art. 033501. – DOI: 10.1088/2752–5724/acddf3.
85. Sorbents based on natural zeolites for carbon dioxide capture and removal of heavy metals from wastewater: current progress and future opportunities / M. Mambetova, K. Dossumov, M. Baikhamurova, G. Yergaziyeva // *Processes*. – 2024. – Vol. 12, № 10. – Art. 2071. – DOI: 10.3390/pr12102071.
86. Structural transitions in crystalline SiO₂ during mechanical amorphization under frictional shear / J.J. Kweon, H. Khim, Y.-H. Kim, S.K. Lee // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2025. – Vol. 13. – P. 22672–22684. – DOI: 10.1039/D5TA03462K.
87. Study of the structural, physical, and mechanical characteristics of reaction-sintered silicon carbide ceramics / A.N. Belyakov, M.A. Markov, I.N. Kravchenko [et al.] // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. – 2023. – Vol. 52, Suppl. 1. – P. S74–S81. – DOI: 10.1134/S1052618823090029.
88. Suspension stability and mobility of Trap–Ox Fe–zeolites for in-situ nanoremediation / G. Gillies, R. Raj, F.-D. Kopinke, A. Georgi // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 501. – P. 311–320. – DOI: 10.1016/j.jcis.2017.04.037.

89. Synthesis and characterization of nanozeolite-based composite fertilizer for sustainable release and use efficiency of nutrients / M.Z.H. Khan, M.R. Islam, N. Nahar, M.R. Al - Mamun [et al.] // *Heliyon*. – 2021. – Vol. 7, № 1. – P. e05934. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e05934.
90. Taylor, N. W. Effect of various catalysts on conversion of quartz to cristobalite and tridymite at high temperatures / N.W. Taylor, C.-Y. Lin // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1941. – Vol. 24, № 2. – P. 57–63. – DOI: 10.1111/j.1151-2916.1941.tb14821.x.
91. The effect of dispersed filler on mechanical and physicochemical properties of polymer composites / A.S. Mostovoy, A. Bekeshev, L. Tastanova [et al.] // *Polymers and Polymer Composites*. – 2021. – Vol. 29, № 6. – P. 583–590. – DOI: 10.1177/0967391120929040.
92. The effectiveness of zeolite enriched with amino acids in the cultivation of crops in the Middle Volga Region (on the example of millet) / A. Kulikova, E. Yashin, A. Karpov, A. Romashkin // *BIO Web of Conferences*. – 2021. – Vol. 37. – P. 00096. – DOI: 10.1051/bioconf/20213700096.
93. The mechanochemical activation study of Tsagaan-tsav zeolite / Ts. Zolzaya, B. Davaabal, Z. Ochirbat [et al.] // *Mongolian Journal of Chemistry*. – 2011. – Vol. 12. – P. 98–101. – DOI: 10.5564/mjc.v12i0.181.
94. The origin of delayed polymorphism in molecular crystals under mechanochemical conditions / K. Linberg, P. Szymoniak, A. Schönhals [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2023. – Vol. 29. – Art. e202302150. – DOI: 10.1002/chem.202302150.
95. The use of mechano-activation for nanostructuring of quartz materials / I. Zhernovsky, V. Strokova, N. Koshukhova, K. Sobolev // *4th International Symposium on Nanotechnology in Construction (NICOM 4)*, May 20–22, 2012. – Agios Nikolaos, Crete, Greece: CRC Press / Balkema, 2012. – P. 167–170. – ISBN 978-0-415-64171-2.
96. Topology optimization for the full-cell design of porous electrodes in electrochemical energy storage devices / H. Li, G. Bucci, N.W. Brady [et al.] //

- Structural and Multidisciplinary Optimization. – 2024. – Vol. 67, № 11. – Art. 188. – DOI: 10.1007/s00158–024–03901–z.
97. Understanding dehydration of Prussian white: from material to aqueous processed composite electrodes for sodium-ion battery application / F.M. Maddar, D. Walker, T.W. Chamberlain, J. Compton [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – Vol. 11, № 29. – P. 15778–15791. – DOI: 10.1039/D3TA02570E.
 98. Uzunova, E.L. Adsorption of phosphates and phosphoric acid in zeolite clinoptilolite: electronic structure study / E.L. Uzunova, H. Mikosch // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. 232. – P. 119–125. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.06.019.
 99. Van der Bij, H.E. Phosphorus promotion and poisoning in zeolite–based materials: synthesis, characterisation and catalysis / H.E. Van der Bij, B.M. Weckhuysen // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44, № 20. – P. 7406–7428. – DOI: 10.1039/C5CS00109A.
 100. Wea, T. Yu. Mechanism in using commercial high efficient zeolite-base greenfeed slow release fertilizers / T. Yu. Wea, M.N.A. Unonis, M.I. Khairuddin, Sh. Shaharuddin, N. Ch. Chai // *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*. – 2018. – Vol. 7, № 1. – P. 1–9. – DOI: 10.4236/jacen.2018.71001.
 101. Zeolite farming: a sustainable agricultural prospective / M. Mahesh, J. Thomas, K. Arun Kumar [et al.] // *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. – 2018. – Vol. 7, № 5. – P. 2912–2924. – DOI: 10.20546/ijcmas.2018.705.340.
 102. Zeolite-based carbon-free gas diffusion electrodes for secondary metal–air batteries / M. Slavova, E. Mihaylova–Dimitrova, E. Mladenova [et al.] // *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 10, № 2. – P. 229–234. – DOI: 10.5599/jese.763.
 103. Zeolites as carriers of nano-fertilizers: from structures and principles to prospects and challenges / V. Sharma, B. Javed, H. Byrne [et al.] // *Applied Nano*. – 2022. – Vol. 3, № 3. – P. 163–186. – DOI: 10.3390/applnano3030013.

104. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1979. – 256 с.
105. Астапова, Е.С. Определение структурных характеристик и удельной проводимости Na – ВК - цеолита, содержащего нанопорошки Mo, W, Ni / Е.С. Астапова, С.С. Павлов, И.А. Астапов // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 4: Естественно–математические и технические науки. – 2012. – № 2. – С. 31–39.
106. Атюцкая, Л.Ю. Контроль удельной поверхности цеолита методом Кармана–Козени в процессе механической активации / Л.Ю. Атюцкая, А.Г. Бебия, И.В. Милюкова // Ползуновский альманах. – 2013. – № 1. – С. 95–97.
107. Бебия, А.Г. Изменение физико-химических свойств клиноптилолита после механической активации / А.Г. Бебия, П.Ю. Гуляев, И.В. Милюкова // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – № 2 (37). – С. 58–61.
108. Болдырев, В. В. Исследования по механохимии твёрдых веществ / В. В. Болдырев // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований. – 2004. – № 3. – С. 38–58.
109. Болдырев, В.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / В. В. Болдырев [и др.] ; отв. ред. Е.Г. Аввакумов; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т химии твёрдого тела и механохимии [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 342 с. – (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 19).
110. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек; пер. с англ. А.Л. Клячко [и др.]. – Москва: Мир, 1976. – 781 с.
111. Бутягин, П. Ю. Кинетика и природа механохимических реакций / П. Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 11. – С. 1935–1959. – DOI: 10.1070/RC1971v040n11ABEH001982.
112. Влияние механической активации на свойства природных цеолитов / В.А. Никашина, А.Н. Стрелецкий, И.В. Колбанев [и др.] // Неорганические

- материалы. – 2011. – Т. 47, № 12. – С. 1470–1475. – DOI: 10.1134/S0020168511120144.
113. Влияние механической обработки на структуру и свойства природного цеолита = Effect of mechanical treatment on the structure and properties of natural zeolite / А.Ю. Бузимов, С.Н. Кульков, Л.А. Гёмзе [и др.] // Перспективные материалы = Promising Materials. – 2018. – № 4. – С. 31–39. – DOI: 10.30791/1028-978x-2018-4-31-39.
 114. ГОСТ 2493-75. Реактивы. Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный. Технические условия = Reagents. Potassium phosphate, dibasic 3-aqueous. Specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное : введен взамен ГОСТ 2493-65 : дата введения 1976-07-01 / разработан Министерством химической промышленности СССР. – Москва: Стандартинформ, 2010. – III, 8 с.; 29 см.
 115. ГОСТ 28268-89. Почвы. Методы определения влажности, максимальной гигроскопической влажности и влажности устойчивого завядания растений = Soils. Methods for determination of moisture, maximum hygroscopic moisture and permanent wilting point moisture : межгосударственный стандарт : издание официальное: дата введения 1989-07-01. – Москва: Стандартинформ, 2010. – III, 6 с.; 29 см.
 116. ГОСТ 3772-74. Реактивы. Аммоний фосфорнокислый двузамещенный. Технические условия = Reagents. Dibasic ammonium phosphate. Specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен взамен ГОСТ 3772-64: дата введения 1975-07-01 / разработан Министерством химической промышленности СССР. – Москва : Стандартинформ, 2010. – III, 7 с. ; 29 см.
 117. ГОСТ 4172-76. Реактивы. Натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный. Технические условия = Reagents. Disodium hydrogen phosphate dodecahydrate. Specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен взамен ГОСТ 4172-66: дата введения 1977-07-01 / разработан Министерством химической промышленности СССР. – Москва: Стандартинформ, 2010. – III, 9 с.; 29 см.

118. ГОСТ 4223-75. Реактивы. Калий серноокислый кислый. Технические условия = Reagents. Potassium bisulfite. Specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен взамен ГОСТ 4223-72: дата введения 1975-10-01 / разработан Министерством химической промышленности СССР. – Москва: Стандартинформ, 2010. – III, 8 с.; 29 см.
119. ГОСТ 9758-2012. Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний = Porous inorganic aggregates for construction works. Test methods : межгосударственный стандарт : издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2012 г. № 1982-ст: введен впервые: дата введения 2014-01-01 / разработан Научно–исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона им. А. А. Гвоздева (НИИЖБ им. А. А. Гвоздева). – Москва: Стандартинформ, 2013. – IV, 32 с. ; 29 см.
120. Григорьева, Т. Ф. Механохимический синтез интерметаллических соединений / Т. Ф. Григорьева, А. П. Барина, Н. З. Ляхов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 45–63.
121. Дабижа, О.Н. Влияние механоактивации на кислотно-основные свойства цеолитсодержащих пород Забайкальского края / О.Н. Дабижа, А.Н. Хатькова, Т.В. Дербенева // Ученые записки Забайкальского государственного гуманитарно–педагогического университета. – 2012. – № 1 (42). – С. 175–182.
122. Дабижа, О.Н. Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов / О.Н. Дабижа, А.Н. Хатькова, Т.В. Дербенева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, вып. 6. – С. 860–866.
123. Дабижа, О.Н. Исследование разупорядочения структуры механокомпозигов «ионная соль - клиноптилолит» / О.Н. Дабижа, Т.П. Патеюк (Солобоева) // Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы: тезисы докладов 8-ой Всероссийской цеолитной конференции. – Уфа, 18–20 июня 2018 г. – С. 213–214.

124. 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. 07 декабря 2017 г. – Чита: ЗаБИЖТ, 2017. – С. 81–87.
125. Дабижа, О.Н. О возможности механохимического синтеза твердоэлектролитных материалов «ионная соль-клиноптилолит» / О.Н. Дабижа, Т.П. Патеюк (Солобоева) // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам: тезисы докладов III Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75–летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – С. 105.
126. Дабижа, О.Н. Перспективы использования твердых электролитов на железнодорожном транспорте / О.Н. Дабижа, Т.П. Патеюк (Солобоева) // Транспортная инфраструктура Сибирского региона: материалы VIII Международной научно–практической конференции. 28 марта–01 апреля 2017 г. – Иркутск: ИрГУПС, 2017. – Т. 1. – С. 308–311.
127. Дабижа, О.Н. Получение твердых 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.
128. Дабижа, О.Н. Разработка и исследование наноструктурных материалов на основе клиноптилолитсодержащих пород, модифицированных ионными солями / О.Н. Дабижа, Т.П. Патеюк (Солобоева) // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов: материалы III Всероссийской конференции с международным участием. Апатиты / Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2018. – Вып. 2. – С. 593–598.

129. Дабижа, О.Н. Состав, структура и морфология композиционных материалов кислая соль-клиноптилолит / О.Н. Дабижа, Т.П. Патеюк (Солобоева) // Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Материалы IV Всероссийской конференции, 27–28 ноября 2018 г., [Электронный ресурс] / ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева»; редкол.: С.Г. Костюк (отв. редактор) [и др.]. – Кемерово, 2018. – С. 116.1–116.5.
130. Дербенева, Т.В. Механическая активация природных цеолитов : дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Дербенева Татьяна Владимировна; [Нижегор. гос. техн. ун - т им. Р.Е. Алексеева]. – Нижний Новгород, 2018. – 162 с.
131. Евдокимова, В.А. Влияние катионов на электрические свойства клиноптилолита / В.А. Евдокимова // Молодёжь XXI века: шаг в будущее: материалы XVIII региональной научно-практической конференции (Благовещенск, 18 мая 2017 г.). – Благовещенск: Благовещенский гос. пед. ун–т, 2017. – С. 1018–1019.
132. Евдокимова, В.А. Влияние модифицирования катионами на адсорбционные свойства клиноптилолита / В.А. Евдокимова, Л.П. Карацуба, С.В. Ланкин // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2010. – № 122. – С. 15–21.
133. Иванов-Шиц, А. К. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 1 / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин; СПбГУ, Ин-т кристаллографии РАН. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2000. – 616 с. – ISBN 5-288-02745-5.
134. Иерархическая структура нанопористости мексиканских природных цеолитов типа клиноптилолит / Г. Итцель-Эрнандес, М. А. Эрнандес, Р. Портильо [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329, № 10. – С. 107–117. – DOI: 10.18799/24131830/2018/10/2110.
135. Изучение структурных особенностей и условий механохимического модифицирования клиноптилолита для разработки на его основе селективных сорбентов = The study of structural peculiarities and the conditions

- of mechanochemical modification of clinoptilolite to create selective sorbents / В.А. Ломоносов, А.Р. Цыганов, А.С. Панасюгин [и др.] // Актуальные проблемы экологии: сб. науч. ст. по материалам XII Междунар. науч.–практ. конф. (Гродно, 4–6 окт. 2017 г.) / Гродн. гос. ун–т им. Я. Купалы; отв. ред. В. Н. Бурдь. – Гродно: ЮрСаПринт, 2017. – С. 220–222.
136. К вопросу механоактивации цеолитсодержащих пород / А.И. Адылходжаев, И.А. Кадыров, К.С. Умаров, А.А. Назаров // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2019. – Т. 16, № 3. – С. 489–498.
137. Калачева, Л.П. Последствия совместной механической активации гидратов природного газа и цеолитов клиноптилолит - гейландитового ряда / Л.П. Калачева, В.В. Корякина, А.Ф. Федорова // Нефтегазовое дело. – 2010. – № 2.
138. Колесникова, Л.Г. Ионный перенос в клиноптилолите : монография / Л.Г. Колесникова, С.В. Ланкин, В.В. Юрков ; М–во образования и науки Рос. Федерации, Благовещ. гос. пед. ун - т. - Благовещенск: Изд–во БГПУ, 2007. – 113 с.
139. Косенко, Н.Ф. Механостимулированные полиморфные переходы кварца / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 7–8. – С. 7–13.
140. Лаптева, Е.С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации / Е.С. Лаптева, Т.С. Юсупов, А.С. Бергер; отв. ред. Д.В. Калинин. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд–ние, 1981. – 87 с. – (Труды Института геологии и геофизики; вып. 493).
141. Ломовский, О.И. Механохимия в решении экологических задач = Mechanochemistry for Solving Environmental Problems: аналит. обзор / О.И. Ломовский, В.В. Болдырев; Сиб. отд–ние РАН, Гос. публич. науч.-техн. б-ка, Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН [и др.]. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 220 с. – (Экология; вып. 79). – ISBN 5-94560-112-8.
142. Механоактивация в процессах рудоподготовки / В.С. Литвинцев, Т.Н. Мельникова, Н.Г. Ятлукова, Н.М. Литвинова // Горный журнал. – 2006. – № 6. – С. 95–96.

143. Механоактивация как способ повышения эффективности использования сырья различного генезиса в строительном материаловедении / Н.И. Алфимова, В.В. Калатоzi, С.В. Карацупа [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2016. – № 6. – С. 85–89.
144. 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.
145. Молчанов, В.И. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов / В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов. – Москва: Недра, 1981. – 160 с.
146. Морозова, Н.Н. Повышение реакционной способности цеолитсодержащих цементов механической активацией / Н.Н. Морозова, Х.А. Кайс // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 14. – С. 79–82.
147. Орбух, В.И. Газоразрядный ток в смеси цеолитового и кремниевого порошков / В.И. Орбух, Н.Н. Лебедева, Б.Г. Саламов // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, вып. 1. – С. 150–154.
148. Павлов, С.С. Диэлектрическая проницаемость синтетического цеолита, содержащего наночастицы вольфрама / С.С. Павлов, Е.С. Астапова // Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки. – 2012. – № 57. – С. 27–32.
149. Павлов, С.С. Исследование структуры и электрофизических свойств наносистем на основе высококремнеземных цеолитов и переходных металлов Ni, Mo, W при механоактивации: автореф. дис. ... канд. физ.–мат. наук: 01.04.07 / Павлов Сергей Сергеевич; [Иркут. гос. ун–т]. – Иркутск, 2013. – 15 с.
150. Патент RU 2731364 C1. Способ получения твердого электролита / О.Н. Дабижа, Е.В. Ярилов, Д.А. Яковлев, Т.П. Патеюк (Солобоева); патентообладатель ФГБОУ ВО «Иркутский гос. ун-т путей сообщения»

- (ИрГУПС). – № 2019120334 ; заявл. 27.06.2019; опубл. 02.09.2020, Бюл. № 25. – 11 с.
151. Патеюк (Солобоева), Т.П. Влияние влажности воздуха на проводимость механокомпозитов «ионная соль – клиноптилолит» / Т.П. Патеюк, О.Н. Дабижа // XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., проф. А. А. Аппена: сборник тезисов, 1–3 декабря 2020 г. – Санкт-Петербург: ЛЕМА, 2020. – С. 169–171. – ISBN 978-5-00105-598-3.
152. Патеюк (Солобоева), Т.П. Влияние совместной механоактивации клиноптилолитовых пород и солей на их транспортные свойства / Т.П. Патеюк, О.Н. Дабижа // Новые материалы и перспективные технологии: сборник трудов Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием, 23–27 ноября 2020 г. – Москва: АНО ЦНТР, 2020. – Т. 2. – С. 184–186.
153. Патеюк (Солобоева), Т.П. Гранулометрический состав экологически безопасных композитов «ионная соль–клиноптилолит» / Т.П. Патеюк, О.Н. Дабижа // 116 лет железнодорожному образованию в Забайкалье: ОБРАЗОВАНИЕ – НАУКА – ПРОИЗВОДСТВО: материалы Всероссийской научно–практической конференции. 07 декабря 2018 г. – Чита: ЗаБИЖТ, 2018. – С. 109–115.
154. Патеюк (Солобоева), Т.П. Электропроводность водных суспензий экологически безопасных композитов «ионная соль – природный цеолит» / Т.П. Патеюк, О.Н. Дабижа // Транспортная инфраструктура Сибирского региона: материалы X Международной научно–практической конференции, 21–24 мая 2019 г. – Иркутск: ИрГУПС, 2019. – Т. 1. – С. 187–191.
155. Петрова, Н.Н. Механохимическая активация природных цеолитов как способ получения полифункциональных модификаторов резин / Н.Н. Петрова, В.В. Портнягина // Каучук и резина. – 2008. – № 4. – С. 17–22.

156. Покидько, Б.В. Влияние условий кислотной активации на сорбционные свойства природного цеолита / Б.В. Покидько, И.И. Толпешта, Е.А. Тюпина // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXVII Международного молодёжного научного симпозиума имени академика М.А. Усова, посвящённого 160-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 140-летию академика М.А. Усова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – Т. I. – С. 245–246.
157. Радомский, В.С. Электропроводность системы «цеолит – наночастицы» / В.С. Радомский, Е.С. Астапова // Естественные и технические науки. – 2012. – № 1. – С. 42–46.
158. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий : учеб. пособие / А. А. Ремпель, А.А. Валеева; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. Ун-т им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2015. – 136 с. – ISBN 978-5-7996-1401-0.
159. Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 474–500. – DOI: 10.1070/RC2007v076n05ABEH003674.
160. Рыженко, А.В. Электрические свойства природных цеолитов, модифицированных солями висмута / А.В. Рыженко, С.В. Ланкин, В.Х. Рыженко // Стекло и керамика. – 2015. – Т. 88, № 3. – С. 32–35. – DOI: 10.1007/s10717-015-9734-2.
161. 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) / ИХТТМ СО РАН ; отв. ред. Т. П. Шахтшнейдер, Е.М. Подгорбунских. – Новосибирск : ИХТТМ СО РАН, 2022. – С. 46. – ISBN 978-5-6049325-0-6.
162. 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

- молодежной конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века», посвященной 95-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки Российской Федерации, профессора Ю.Н. Кукушкина (23–27 марта 2026 г.) / отв. ред. Р.И. Байчурин, Е.И. Исаева, С.В. Макаренко. – Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2026. – С. 180–181. – ISBN 978-5-8064-3809-7.
163. 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.
164. 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 твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования [Электронный ресурс]: тезисы докладов IV Международной конференции, посвященной 80-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (2–4 июля 2024 г., Новосибирск, Академгородок) / Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск, 2024. – С. 174–175. – ISBN 978-5-6049325-2-0.
165. Спиридонов, А.М. Структурные метаморфозы цеолита клиноптилолита при его пошаговом кислотном деалюминировании / А.М. Спиридонов, М.Д. Соколова, А.А. Охлопкова // Ученые записки Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2020. – Т. 6 (72), № 4. – С. 221–233.
166. Структура и морфологические свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца / В.В. Кораблев, А.В. Чечевичкин, И.К. Боричева, В.В. Самонин // Научно - технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико -

- математические науки. – 2017. – Т. 10, № 1. – С. 100–111. – DOI: 10.18721/JPM.10110.
167. Структурообразование и электрофизические свойства природных цеолитов, механоактивированных с гидрофосфатом калия для получения твердых 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.
168. Турик, А.В. Максвелл-вагнеровская релаксация упругих констант в слоистых полярных диэлектриках / А.В. Турик, Г.С. Радченко // Физика твёрдого тела. – 2003. – Т. 45, вып. 6. – С. 1013–1016.
169. Уваров, Н. Ф. Композиционные твердые электролиты / Н. Ф. Уваров; РАН, Сиб. отд-ние, Ин-т химии твердого тела и механохимии, Новосибирский гос. ун-т. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 254 с. – ISBN 978-5-7692-1016-7.
170. Ходаков, Г. С. Физика измельчения / Г. С. Ходаков. – Москва: Наука, 1972. – 307 с.
171. Чайкина, М.В. Механохимические процессы и механизм преобразования энергии при индентировании монокристалла = Mechanochemical processes and a mechanism of energy transformation during single crystal indentation / М.В. Чайкина // Химия в интересах устойчивого развития = Chemistry for Sustainable Development. – 2009. – Т. 17, № 6. – С. 643–656.
172. Частотная зависимость диэлектрических потерь нанокompозита, полученного диспергированием сегнетовой соли в матрице цеолита типа А / Т.Г. Матвеева, А.И. Ванин, М.С. Иванова [и др.] // Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки. – 2024. – Т. 17, № 3. – С. 113–121.
173. Чечевичкин, А.В. Оптимизация технологических параметров процесса измельчения клиноптилолитовых пород при получении сорбционно–каталитических материалов / А.В. Чечевичкин, В.В. Самонин // Известия

Санкт–Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – № 32(58). – С. 105–108.

174. Шелаева, Т.Б. Механохимическая активация как способ снижения температуры силикатообразования и стеклообразования в натрийкальцийсиликатной шихте традиционного состава / Т.Б. Шелаева, Н.Ю. Михайленко, В.Ф. Солинов // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – С. 78–81.
175. Широков, Ю.Г. Механохимия. Теоретические основы : учеб. пособие / Ю.Г. Широков. – Иваново: Изд–во ИГХТУ, 2015. – 213 с.
176. Юсупов, Т.С. Новые технологические решения переработки и использования минерального сырья на основе изменения структуры и свойств минералов / Т.С. Юсупов // Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы = Technological mineralogy, methods for recycling of mineral products and new materials: сб. науч. ст. по материалам IV Рос. семинара по технологической минералогии / под ред. В.В. Щипцова. – Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2010. – С. 23–27. – ISBN 978-5-9274-0415-5.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Маркировка образцов композитов

Образцы	Породы	Кислые соли	Соотношение компонентов порода:соль	Длите- льность МА, мин	Тип истирателя
1	2	3	4	5	6
КП-СТ-50ГФН-И4 5	Клиноптилолит- стильбитовая	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	1:1	5	ИВС-4
КП-СТ-50ГФН-И4 10				10	
КП-СТ-50ГФА-И4 5		(NH ₄) ₂ HPO ₄		5	
КП-СТ-50ГФА-И4 10				10	
КП-СТ-50ГФН-И3 3	Клиноптилолит- стильбитовая	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	1:1	3	ИВЧ-3
КП-СТ-50ГФН-И3 5				5	
КП-СТ-50ГФН-И3 7				7	
КП-СТ-33ГФН-И3 3			2:1	3	
КП-СТ-33ГФН-И3 5				5	
КП-СТ-33ГФН-И3 7				7	
КП-СТ-25ГФН-И3 3			3:1	3	
КП-СТ-25ГФН-И3 5				5	
КП-СТ-25ГФН-И3 7				7	
КП-СТ-50ГФА-И3 3			Клиноптилолит- стильбитовая	(NH ₄) ₂ HPO ₄	
КП-СТ-50ГФА-И3 5	5				
КП-СТ-50ГФА-И3 7	7				
КП-СТ-33ГФА-И3 3	2:1	3			
КП-СТ-33ГФА-И3 5		5			
КП-СТ-33ГФА-И3 7		7			
КП-СТ-25ГФА-И3 3	3:1	3			ИВЧ-3
КП-СТ-25ГФА-И3 5		5			
КП-СТ-25ГФА-И3 7		7			
КП-СТ-50ГФК-И3 3	Клиноптилолит- стильбитовая	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O			1:1
КП-СТ-50ГФК-И3 5			5		
КП-СТ-50ГФК-И3 7			7		
КП-СТ-33ГФК-И3 3			2:1	3	
КП-СТ-33ГФК-И3 5				5	
КП-СТ-33ГФК-И3 7				7	
КП-СТ-25ГФК-И3 3			3:1	3	
КП-СТ-25ГФК-И3 5				5	
КП-СТ-25ГФК-И3 7				7	
КП-СТ-50ГСК-И3 3			Клиноптилолит- стильбитовая	KHSO ₄	1:1
КП-СТ-50ГСК-И3 5	5				
КП-СТ-50ГСК-И3 7	7				
КП-СТ-33ГСК-И3 3	2:1	3			
КП-СТ-33ГСК-И3 5		5			
КП-СТ-33ГСК-И3 7		7			
КП-СТ-25ГСК-И3 3	3:1	3			
КП-СТ-25ГСК-И3 5		5			
КП-СТ-25ГСК-И3 7		7			

Окончание таблицы Б. 2					
КП-50ГФН-И4 5	Клиноптилолит-вая	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1:1	5	ИВС-4
КП-50ГФН-И4 10				10	
КП-50ГФА-И4 5		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:1	5	
КП-50ГФА-И4 10				10	
КП-50ГФН-И3 3	Клиноптилолит-вая	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1:1	3	ИВЧ-3
КП-50ГФН-И3 5				5	
КП-50ГФН-И3 7				7	
КП-33ГФН-И3 3			2:1	3	
КП-33ГФН-И3 5				5	
КП-33ГФН-И3 7				7	
КП-25ГФН-И3 3			3:1	3	
КП-25ГФН-И3 5				5	
КП-25ГФН-И3 7				7	
КП-50ГФА-И3 3	Клиноптилолит-вая	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:1	3	ИВЧ-3
КП-50ГФА-И3 5				5	
КП-50ГФА-И3 7				7	
КП-33ГФА-И3 3			2:1	3	
КП-33ГФА-И3 5				5	
КП-33ГФА-И3 7				7	
КП-25ГФА-И3 3			3:1	3	
КП-25ГФА-И3 5				5	
КП-25ГФА-И3 7				7	
КП-50ГФК-И3 3	Клиноптилолит-вая	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:1	3	ИВЧ-3
КП-50ГФК-И3 5				5	
КП-50ГФК-И3 7				7	
КП-33ГФК-И3 3			2:1	3	
КП-33ГФК-И3 5				5	
КП-33ГФК-И3 7				7	
КП-25ГФК-И3 3			3:1	3	ИВЧ-3
КП-25ГФК-И3 5				5	
КП-25ГФК-И3 7				7	
КП-50ГСК-И3 3	Клиноптилолит-вая	KHSO_4	1:1	3	ИВЧ-3
КП-50ГСК-И3 5				5	
КП-50ГСК-И3 7				7	
КП-33ГСК-И3 3			2:1	3	
КП-33ГСК-И3 5				5	
КП-33ГСК-И3 7				7	
КП-25ГСК-И3 3			3:1	3	
КП-25ГСК-И3 5				5	
КП-25ГСК-И3 7				7	

Таблица А.2 – Относительные интенсивности п.п. в ИК-спектрах эквимассовых образцов клиноптилолитовой породы с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ИВС-4; 5, 10 мин или 1.20, 2.40 кДж/г) до и после их отмывки дистиллированной водой

КП-50ГФА-И4 5				КП-50ГФА-И4 10				Отнесение полос поглощения
исходный образец		отмытый образец		исходный образец		отмытый образец		
ν , см^{-1}	I/I_0	ν , см^{-1}	I/I_0	ν , см^{-1}	I/I_0	ν , см^{-1}	I/I_0	
3619	0.19	3628	0.31	3628	0.47	3619	0.52	$\nu_s(\text{OH})$ связанные с Si
3511	0.18	3441	0.39	-	-	3453	0.58	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
3188	0.21	3202	0.34	3188	1.13	3202	0.69	
3050	0.7	3050 _{пл}	0.13	3034	1.19	3034 _{пл}	0.58	$\nu_s(\text{NH})$
2826; 2359; 2207; 1942; 1717	0.72; 0.34; 0.23; 0.23; 0.22	-	-	2816; 2359; 2207; 1944; 1717	1.2; 0.64; 0.54; 0.53; 0.47	2864	0.42	$\nu(\text{PO-H})$
1636	0.15	1636	0.24	1674; 1635	0.35; 0.33	1636	0.33	$\delta(\text{OH})$
1516	0.33	-	-	1518; 1460	0.63; 0.90	1437	0.41	$\delta(\text{OH})$ связанные с P
1404	0.57	1400	0.25	1406	0.6	1404	0.35	$\delta_{\text{as}}(\text{NH})$
1194 _{пл}	0.48	1194 _{пл}	0.60	1194 _{пл}	0.76	1194 _{пл}	0.74	$\nu_{\text{as}}[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$, $\nu_{\text{as}}(\text{Al}(\text{Si})\text{-O}_4)$
-	-	1144	0.68	-	-	1144 _{пл}	0.84	
1055	1.00	1055	1.00	1055	1.00	1051	1.00	
957	0.71	-	-	957	0.96	-	-	$\nu_s[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$
901; 858 _{пл}	0.41; 0.16	-	-	901; 856 _{пл}	0.69; 0.38	-	-	PO_4^{3-}
795	0.06	787; 721	0.19; 0.19	795	0.15	789; 723	0.25; 0.23	$\nu_s(\text{Al}(\text{Si})\text{-O}_4)$
592	0.16	669; 600	0.21; 0.45	600	0.32	602	0.53	колебания сдвоенных колец Al(Si)-O
556; 532	0.48; 0.53	523	0.35	556; 532	0.71; 0.75	525 _{сл}	0.46	$\delta_{\text{as}}(\text{O-P-O})$
457	0.45	457	0.69	457	0.46	457	0.66	$\delta_s(\text{Al}(\text{Si})\text{-O})$

Примечания: I/I_0 – относительная интенсивность п. п., рассчитанная по отношению к п.п. $\nu_{\text{as}}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$ при 1050–1070 см^{-1} ; ν - валентные колебания, см^{-1} ; δ - деформационные колебания, см^{-1} ; пл – плечо; сл. – слабая.

Таблица А.3 – Относительные интенсивности п.п. в ИК-спектрах эквимассовых образцов клиноптилолитовой породы с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ИВС-4; 5, 10 мин или 1.20, 2.40 кДж/г) до и после их отмытки дистиллированной водой

КП-50ГФН-И4_5				КП-50ГФН-И4_10				Отнесение полос поглощения
исходный образец		отмытый образец		исходный образец		отмытый образец		
ν , см^{-1}	I/I ₀	ν , см^{-1}	I/I ₀	ν , см^{-1}	I/I ₀	ν , см^{-1}	I/I ₀	
3628	0.26	3607	0.83	3613	0.52	3615	0.76	$\nu_s(\text{OH})$
3524	0.26	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
3443	0.27	3447	0.9	3443	0.61	3441	0.81	
3379	0.27	3443	0.9	3379	0.60	-	-	
2922	0.19	2924	0.42	2922	0.40	2924	0.31	$\nu(\text{H}_2\text{O}), \nu(\text{PO-H})$
2855	0.19	2855	0.36	2853	0.37	2853	0.23	
2430	0.17	2425	0.19	2430	0.31	-	-	$\nu(\text{OH})$ связанные с Р
2309	0.12	-	-	-	-	-	-	
1792	0.17	1792	0.14	1792	0.27	-	-	
1634	0.15	1636	0.47	1634	0.30	1636	0.50	$\delta_s(\text{OH})$
1395 _{сл}	0.18	1398	0.19	1395	0.27	1437	0.20	$\delta(\text{OH})$ связанные с Р
1362	0.23	1360	0.17	1362	0.33	-	-	
1157	0.83	1157 _{пл}	0.84	1155	0.97	1155	0.87	$\nu_{\text{as}}[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}, \nu_{\text{as}}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$
-	-	1144	0.95	-	-	-	-	
1071	1.00	1051	1.00	1063	1.00	1051	1.00	
951	0.61	-	-	951	0.77	-	-	$\nu_s[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$
860	0.63	860	0.33	860	0.79	-	-	PO_4^{3-}
797	0.18	792	0.20	797	0.17	793	0.33	$\nu_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$
-	-	723	0.16	-	-	723	0.33	
592	0.23	667	0.09	-	-	667	0.30	колебания сдвоенных колец Al(Si)-O
		603	0.48	592	0.43	604	0.61	
545	0.59	544	0.50	546	0.76	546	0.50	$\delta_{\text{as}}(\text{O-P-O})$
518	0.60	523	0.52	523	0.75	523	0.53	
463	0.58	469	0.67	461	0.75	457	0.83	$\delta_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O})$

Примечания: I/I_0 – относительная интенсивность п. п., рассчитанная по отношению к п.п.

$\nu_{\text{as}}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$ при 1050–1070 см^{-1} ; ν - валентные колебания, см^{-1} ; δ - деформационные колебания, см^{-1} ; пл – плечо.

Таблица А.4 – Относительные интенсивности п.п. в ИК-спектрах эквимассовых образцов клиноптилолит-стильбитовой породы с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ИВС-4; 5, 10 мин или 1.20, 2.40 кДж/г) до и после их отмытки дистиллированной водой

КП-СТ-50ГФА-И4_5				КП-СТ-50ГФА-И4_10				Отнесение полос поглощения
исходный образец		отмытый образец		исходный образец		отмытый образец		
ν , см ⁻¹	I/I ₀	ν , см ⁻¹	I/I ₀	ν , см ⁻¹	I/I ₀	ν , см ⁻¹	I/I ₀	
3628	0.55	3617	0.24	3628	0.26	3615	0.41	$\nu_s(\text{OH})$
3185	0.27	3460	0.26	3185	0.79	3419	0.47	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
-	-	3200	0.30	-	-	3202	0.63	
3030	1.31	3028	0.27	3032	0.89	3061	0.62	$\nu_s(\text{NH})$
2824	1.29	2872	0.21	2820	0.92	2874	0.56	$\nu(\text{PO-H})$
2361; 2207	0.76; 0.65	-	-	2207	0.33	-	-	$\nu(\text{OH})$ связанные с Р
1944	0.62	-	-	1942	0.32	1942	0.06	
1717; 1703	0.54; 0.42	-	-	1717	0.30	-	-	
1674; 1636	0.42; 0.35	1636	0.18	1636	0.21	1636	0.22	$\delta_s(\text{OH})$
1516	0.66	-	-	1518	0.41	-	-	$\delta(\text{OH})$ связанные с Р
1460	0.90	1458	0.26	1458	0.44	1458	0.42	
1406	0.63	1402	0.22	1406	0.38	1404	0.26	$\delta_{as}(\text{NH})$
1196	0.76	1195 _{пл}	0.61	1196	0.53	1195 _{пл}	0.68	$\nu_{as}[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$, $\nu_{as}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$
-	-	-	-	-	-	1146	0.74	
1071	1.00	1057	1.00	1055	1.00	1055	1.00	
957	0.96	-	-	955	0.83	970	0.69	$\nu_s[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$
901; 856 _{пл}	0.77; 0.46	873	0.03	901; 856 _{пл}	0.53; 0.25	899; 876	0.28; 0.18	PO_4^{3-}
795	0.24	792; 725; 665	0.20; 0.13; 0.14	793	0.13	792; 725; 665	0.21; 0.12; 0.10	$\nu_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$
600 _{пл}	0.37	604	0.38	600	0.17	604	0.38	колебания сдвоенных колец Al(Si)-O
556; 530	0.83; 0.86	-	-	556; 530	0.57; 0.64	525	0.41	$\delta_{as}(\text{O-P-O})$
457	0.73	470; 461	0.66	451	0.48	457	0.67	$\delta_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O})$

Примечания: I/I_0 – относительная интенсивность п. п., рассчитанная по отношению к п.п. $\nu_{as}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$ при 1050–1070 см^{-1} ; ν - валентные колебания, см^{-1} ; δ - деформационные колебания, см^{-1} ; пл – плечо.

Таблица А.5 – Относительные интенсивности п.п. в ИК-спектрах эквимассовых образцов клиноптилолит-стильбитовой породы с $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ИВС-4; 5, 10 мин или 1.20, 2.40 кДж/г) до и после их отмывки дистиллированной водой

КП-СТ-50ГФН-И4 5				КП-СТ-50ГФН-И4 10				Отнесение полос поглощения
исходный образец		отмытый образец		исходный образец		отмытый образец		
ν , см ⁻¹	I/I ₀	ν , см ⁻¹	I/I ₀	ν , см ⁻¹	I/I ₀	ν , см ⁻¹	I/I ₀	
3626	0.25	3619	0.46	3626	0.5	3630	0.42	$\nu_s(\text{OH})$
3509	0.27	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
3447	0.32	3443	0.51	3447	0.50	3447	0.45	
3397	0.32	-	-	3397	0.51	-	-	
3127	0.25	-	-	-	-	-	-	
2922	0.23	2926	0.14	2922	0.35	2924	0.09	
2852	0.20	2855	0.10	2853	0.32	2855	0.07	$\nu(\text{H}_2\text{O}); \nu(\text{PO-H})$
2428	0.16	-	-	2428	0.28	-	-	$\nu(\text{OH})$ связанные с Р
1792	0.14	-	-	1792	0.26	-	-	
1637	0.16	1636	0.33	1636	0.29	1630	0.29	$\delta_s(\text{OH})$
-	-	1456	0.14	1395	0.28	-	-	$\delta(\text{OH})$ связанные с Р
1397 _{сл}	0.13	-	-	-	-	-	-	
1362	0.17	-	-	1360	0.34	-	-	
1157	0.78	1157 _{пл}	0.75	1159	0.96	1159 _{пл}	0.74	$\nu_{\text{as}}[\text{O}_3\text{PO}']^{3-};$ $\nu_{\text{as}}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$
1060	1.00	1055	1.00	1071	1.00	1055	1.00	
951	0.57	-	-	951	0.76	-	-	$\nu_s[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$
860	0.59	-	-	860	0.69	-	-	PO_4^{3-}
-	-	793	0.24	795	0.26	793	0.29	$\nu_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$
-	-	721	0.23	-	-	721	0.23	
-	-	669	0.22	-	-	669	0.24	
592	0.23	604	0.54	592	0.29	604	0.49	колебания сдвоенных колец Al(Si)-O
546	0.57	546	0.39	548	0.72	-	-	$\delta_{\text{as}}(\text{O-P-O})$
520	0.59	-	-	523	0.74	-	-	
459	0.56	471	0.70	467	0.72	467	0.74	$\delta_s(\text{Al}(\text{Si})-\text{O})$

Примечания: I/I_0 – относительная интенсивность п. п., рассчитанная по отношению к п.п. $\nu_{\text{as}}(\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4)$ при 1050–1070 см^{-1} ; ν - валентные колебания, см^{-1} ; δ - деформационные колебания, см^{-1} ; пл – плечо; сл - слабая.