
УДК 544.032.2 : 549.674.3 : 544.6.018.4

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ, МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ С ГИДРОФОСФАТОМ КАЛИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2024 г. Дабига О. Н.^{1,*}, Солобоева Т. П.², Калинина М. В.¹, Шилова О. А.¹

¹ Филиал федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» –
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

² Иркутский государственный университет путей сообщения,
Россия, 664074, Иркутск, ул. Чернышевского, 15
e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.24 г.

После доработки 31.07.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Проведена механохимическая активация ударно-сдвигового типа воздушно-сухих смесей клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород совместно с 25, 33, 50 мас. % тригидратом гидрофосфата калия. Исследована структура, фазовый, элементный, гранулометрический состав, морфология и физические свойства порошков методами инфракрасной спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии, ситового анализа, растровой электронной микроскопии, гравиметрии, воздухопроницаемости. Измерена электропроводность таблетированных образцов в температурном диапазоне от 25 до 580 °С. Установлено, что электропроводность клиноптилолит-стильбитовой породы, содержащей 50 мас. % 3-водного гидрофосфата калия, подверженной ударно-сдвиговому воздействию с поглощением дозы механической энергии 5.04 кДж/г, равна $7.06 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 560 °С. Показано, что механохимическая активация цеолита совместно с кристаллогидратом гидрофосфата калия способствует эффективному повышению проводимости и является перспективным методом для получения твердых электролитов.

Ключевые слова: цеолиты, клиноптилолит, стильбит, механохимическая активация, электропроводность гидрофосфат калия

DOI: 10.31857/S0132665124050043, **EDN:** NSQNRF

ВВЕДЕНИЕ

Недорогие и экологически чистые мезопористые цеолиты представляют интерес в областях сорбции и катализа [1–4], а также как матрица для получения химического сенсора [5], композитного электрода [6], твердых электролитов [7, 8] литий-ионообменной мембраны с высокой ионной проводимостью – $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [9, 10]. Цеолиты относятся к диэлектрикам [11], однако в микропорах

клиноптилолита имеются электрические поля порядка 9–10 В/см, под действием которых молекулы воды диссоциируют на ионы [12]. Генерируемые протоны [12] и гидратированные внекаркасные катионы [13] могут образовывать электрический ток, а проводимость частично и полностью гидратированного клиноптилолита составляет $3 \cdot 10^{-7}$ и $(1-2) \cdot 10^{-3}$ См·м⁻¹ соответственно [14]. Кристаллы природного цеолита способны быстро изменять электропроводность своей внешней поверхности под воздействием водяного пара [5, 15], а одновалентные ионы-гости (Li^+ , Na^+ , K^+) – легко входить в каналы и полости клиноптилолитового каркаса [16] и влиять на свойства протонной проводимости [12, 15]. Молекулы воды играют значимую роль в взаимодействиях, включая формирование сети Н-связей и каналов переноса протонов [15].

Кислые соли щелочных металлов обладают высокой протонной проводимостью в области средних температур и перспективны как наполнители для цеолитов [17]. В фосфатированных цеолитах движущей силой физико-химических изменений: уменьшения числа кислотных центров и отрицательного заряда каркаса, улучшения гидротермальной стабильности, изменения каталитической селективности, является притяжение между фосфором и алюминием [18]. Следовательно, тригидрат гидрофосфата калия интересен в качестве вещества-«гостя». Наночастицы такого вещества можно внедрять в поры цеолитной матрицы-«хозяина» по методу В.Н. Богомолова [19]. Это может приводить к резкому изменению транспортных и электрических свойств ионов соли в области контакта «ионная соль–цеолит». Так, диспергирование сегнетовой соли в полостях цеолита NaA вызывает низкотемпературный сдвиг точки Кюри относительно температуры верхнего фазового перехода в объемном сегнетоэлектрике [20]. Механохимический синтез, обеспечивающий изменение подвижности элементов твердого тела, дефектообразование и аморфизацию, оптимизацию процессов микро- и нанопереработки цеолитов [21], используют для получения композитов на основе клиноптилолита и гидроксиапатита [22], магнетита [23], гидрофосфата натрия / аммония [24]. Применение для введения соли механохимического способа ударно-истирающего типа [25] позволит повысить дефектность и концентрацию активных центров, диффузию ионов и активировать другие физико-химические процессы, природа которых сложна и недостаточно изучена.

Цель настоящего исследования: изучение физико-химических процессов, протекающих при механохимической активации высококремнистых клиноптилолитовых пород совместно с тригидратом гидрофосфата калия и обеспечивающих их высокие электрофизические свойства.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Высококремнистые клиноптилолит-стильбитовую (I) и клиноптилолитовую (II) породы Холинского и Шивыртуйского месторождений (Забайкальский край, Россия), соответственно, предварительно измельчали с помощью дробилки, а калий фосфорнокислый двузамещенный триводный (с) квалификации «ч.д.а.» (ГОСТ 2493) использовали без дополнительной обработки. ИК-спектр $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ν, см⁻¹: 3379; 3233 (H_2O); 2970; 2907; 2837 (H_2O , РО-Н); 2266; 1724 (ОН связ. с Р); 1632 (H_2O); 1217 (Р=О при Н-связи); 1117; 1067; 995; 955 ($\text{O}_3\text{PO}\Phi$); 874 (PO_4^{3-}); 793; 621 (H_2O); 521 (О-Р-О) (с). Электропроводность $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ после механической обработки в вибрационном истирателе ИВС-4 (массовое соотношение цилиндрического стального размольного тела к соли равно 100 : 1; мощность

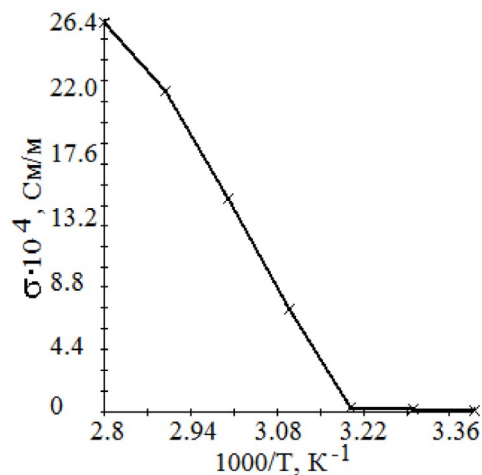


Рис. 1. Зависимость электропроводности таблетированного калия фосфорнокислого двузамещенного триводного от обратной температуры (тераомметр Е6-13А; $I = \text{const}$; $U = 100 \text{ В}$; $t = 25\text{--}80^\circ \text{C}$; влажность воздуха 26%, измерительные электроды — алюминиевый, графитовый; охранный — медный, токопроводящий клей Контактол, режим нагрева).

0.55 кВт; 1500 об/мин; частота 23.4 Гц; 1 мин) таблетированного с помощью автоматического пресса для получения порошковых таблеток (в комплекте с EDXRF Spectrometer WEPER XRF2501, $F = 2 \text{ кН}$; время выдержки 3 с) в интервале температур от 25 до 80°C составляет от $\sim 1.2 \cdot 10^{-5}$ до $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$ (рис. 1) соответственно.

Модифицированные образцы получали из воздушно-сухой смеси фракций природных цеолитов (с размером частиц $\leq 0.5 \text{ мм}$) и кислой соли в соотношении 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 мас. ч. в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 (мощность 1.5 кВт, частота 23.4 Гц; энергонапряженность 12 Вт/г, стальная размольная гарнитура; соотношение размольные тела : минеральная проба составляло 32 : 1), а время механического воздействия ударно-истирающего типа составляло 3, 5, 7 мин, что соответствует дозе подведенной энергии [24] равной 2.16, 3.60 и 5.04 кДж/г соответственно.

Маркировка полученных тонкодисперсных порошковых образцов на основе природных цеолитов и калия фосфорнокислого двузамещенного триводного приведена в табл. 1.

Морфологию и элементный состав образцов изучали с помощью аналитического комплекса РЭМ JSM-6510LV JEOL (Япония) с системой микроанализа — энергодисперсионного рентгеновского спектрометра модели INCA Energy 350, Oxford Instruments (Великобритания).

ИК-спектры регистрировали инфракрасным Фурье-спектрометром SHIMADZU FTIR-8400S в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ на таблетках с КВт. Отношение интенсивностей полос поглощения рассчитывали, измеряя их длину до базовой линии.

Термическую устойчивость образцов исследовали с помощью синхронного термоанализатора STA 449F1 (фирма NETZSCH, Германия) в температурной области от 30 до 900°C в платиновых тиглях в динамической атмосфере аргона со скоростью нагрева 10°C/мин . Кажущуюся энергию активации (E_a) уравнения Аррениуса процесса дегидратации в интервале температур от 50 до 150°C вычисляли с использованием программы Excel 2007, исходя из термогравиметрических данных по методике, описанной в работе [24].

Гранулометрический состав образцов и насыпную плотность изучали ситовым и гравиметрическим методом, соответственно, используя лабораторные весы SHIMADZU AX 200. Пористость слоя цеолитных порошков ($\epsilon_{\text{сл}}$) вычисляли по уравнению:

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

где $\rho_{\text{н}}$ – насыпная (гравиметрическая) плотность, г/см³; $\rho_{\text{и}}$ – истинная (пикнометрическая) плотность, г/см³, рабочая жидкость – керосин ТС-1 (ГОСТ 10227-2013).

Удельную поверхность образцов измеряли методом воздухопроницаемости с помощью прибора Товарова (Т-3).

Рентгенофазовый анализ выполняли методом порошка на дифрактометре ДРОН-3 на CuK_{α} -излучении ($U = 25$ кВ, $I = 20$ мА, угловой диапазон от 3 до 55° 2θ , скорость сканирования 1°/мин, Ni – фильтр). Фазы минералов идентифицировали с помощью международной базы дифракционных данных PDF-2 2007 г. Полуколичественные соотношения минералов рассчитаны по порошковым рентгенограммам методом корундовых чисел [28]. Относительную степень кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}}$) определяли по формуле:

$$k_{\text{отн}} = \frac{\Sigma I / I_0}{\Sigma (I / I_0)_s}, \quad (2)$$

где $\Sigma I / I_0$ и $(\Sigma I / I_0)_s$ – суммы относительных интенсивностей трех базовых дифракционных отражений клиноптилолита в области $2\theta = 22 - 26^\circ$ для исследуемых и эталонных образцов - механоактивированных без соли цеолитов (I5; I7; II5; II7). При наложении двух рефлексов, относительную интенсивность клиноптилолитовой фазы рассчитывали с учетом ее массового содержания в образцах.

Таблетированные образцы диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм получали в цилиндрической стальной пресс-форме при 25 °С и давлении 20 кН на прессе

Таблица 1. Маркировка, состав и условия получения модифицированных цеолитных образцов

Образцы	Породы	Содержание $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, мас. %	Время, мин / доза энергии, кДж/г	Образцы	Породы	Содержание $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, мас. %	Время, мин / доза энергии, кДж/г
I3	Клиноптилолит-стильбитовая	0	3 / 2.16	II3	Клиноптилолитовая	0	3 / 2.16
I5			5 / 3.60	II5			5 / 3.60
I7			7 / 5.04	II7			7 / 5.04
Ic25-3		25	3 / 2.16	IIc25-3		25	3 / 2.16
Ic25-5			5 / 3.60	IIc25-5			5 / 3.60
Ic25-7			7 / 5.04	IIc25-7			7 / 5.04
Ic33-3		33	3 / 2.16	IIc33-3		33	3 / 2.16
Ic33-5			5 / 3.60	IIc33-5			5 / 3.60
Ic33-7			7 / 5.04	IIc33-7			7 / 5.04
Ic50-3		50	3 / 2.16	IIc50-3		50	3 / 2.16
Ic50-5			5 / 3.60	IIc50-5			5 / 3.60
Ic50-7			7 / 5.04	IIc50-7			7 / 5.04

МС-500. Адсорбированную влагу из цеолитных образцов предварительно не удаляли во избежание снижения их электропроводности и сорбции газов из атмосферы [11]. Объемную проводимость измеряли в воздушной среде при влажности 26% по трехэлектродной схеме (измерительные электроды – алюминиевый, графитовый; охранный – медный, токопроводящий клей Контактол) тераомметром Е6-13А в режиме нагрева и постоянного тока с рабочим напряжением 100 В в интервале температур 25–100 °С с погрешностью 5% [24].

Энергию активации проводимости ($E_{\text{акт}}$, эВ) рассчитывали по тангенсу угла наклона линейной зависимости натурального логарифма электропроводности от обратной температуры.

Электрическое сопротивление таблетированных минеральных образцов в температурном интервале 340–580 °С измеряли на установке «Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокристаллической керамики и наноразмерных пленок» с помощью двухконтактной схемы [26] при постоянном токе в воздушной среде. Контактные серебряные электроды получали на торцевых поверхностях таблеток путем вжигания серебряной проводящей пасты. Для выгорания органических компонентов образцы после высушивания медленно нагревали до температуры 600 °С и выдерживали 60 мин, после чего медленно охлаждали. Однако не все модифицированные гидрофосфатом калия таблетированные образцы имели достаточную механическую прочность после этой процедуры, поэтому измерения в высокотемпературной области выполнены только для отдельных образцов – Ic50-7; Ic25-3; Ic25-5; Ic25-3.

Характеристики механоактивированных и наполненных тригидратом гидрофосфата калия клиноптилолитовых пород сравнивали с таковыми для механоактивированных в равных условиях клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород. ИКС, ν , см^{-1} : 3624 / 3621 / 3622 (ОН); 1630 / 1632 / 1632 (H_2O); 1163 / 1148 / 1161; 1049 / 1051 / 1051 (Si-O-Si); 791 / 791 / 791 (Si-O); 600 / 596 / 596 (Al, Si-O₄); 469 / 467 / 467 (Si(Al)O₄) (I3 / I5 / I7); 3619 / 3622 / 3621 (ОН); - / 3453 / -; 1632 / 1632 / 1632 (H_2O); 1429 / 1431 / 1445 (CO_3^{2-}); 1204 / 1167 / 1173; 1051 / 1051 / 1051 (SiOSi); 787 / 785 / 785 (Si-O); 602 / 602 / 602 (Al, Si-O₄); 461 / 461 / 461 (Si(Al)O₄) (II3 / II5 / II7).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Локальное повышение температуры, наблюдающееся при механическом воздействии ударно-сдвигового типа на воздушно-сухие клиноптилолитовые породы стимулирует десорбцию воды во внутрипоровом пространстве цеолитов. Это объясняет наблюдающееся при увеличении дозы механической энергии на 2.88 кДж/г уменьшение влажности на 9.1 и 8.5% клиноптилолит-стильбитовых (I3, I7) и клиноптилолитовых образцов (II3, II7), соответственно (табл. 2). Увеличение дозы механической энергии от 2.16 до 5.04 кДж/г приводит к изменению внутрикристаллического объема минерала, переходу связанной (кристаллогидратной) воды в сорбционную, увеличению содержания влаги (W, %) во всех исследуемых модифицированных солью образцах. Различия в фазовом составе и наличие стильбита обуславливают более высокие значения гигроскопичности образцов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы (табл. 1). Уменьшение содержания соли от 50 до 25 мас. % в модифицированных образцах приводит к повышению гигроскопичности, за исключением образцов клиноптилолитовой породы с гидрофосфатом калия со временем механохимического воздействия 5 и 7 мин.

Таблица 2. Физические свойства модифицированных цеолитных образцов

Образ- цы	ρ_n , г/см ³	ρ_n , г/см ³	$e_{сл}$, %	W, %	$S_{уд}$, см ² /г	Образ- цы	ρ_n , г/см ³	ρ_n , г/см ³	$e_{сл}$, %	W, %	$S_{уд}$, см ² /г
I3	1.06	2.13	56	4.4	1820 < S* < 25410	II3	0.92	2.26	52	4.7	1450 < S* < 23010
I5	0.95	2.33	55	4.1		II5	0.87	2.25	49	4.5	
I7	1.07	2.44	62	4.0		II7	0.90	2.21	50	4.3	
Ic25-3	1.12	2.04	56	2.6	4420	IIc25-3	1.19	2.07	59	3.8	5480
Ic25-5	0.94	2.13	50	4.0	9520	IIc25-5	0.99	2.15	53	4.0	13740
Ic25-7	0.91	2.05	46	4.1	12660	IIc25-7	0.91	2.12	48	4.2	17770
Ic33-3	1.30	2.04	62	3.9	1460	IIc33-3	1.19	1.96	57	3.2	1150
Ic33-5	1.23	2.10	61	3.9	5690	IIc33-5	0.88	2.44	53	3.4	11540
Ic33-7	1.18	2.13	60	4.3	8140	IIc33-7	0.92	2.06	47	3.4	8960
Ic50-3	0.88	2.33	51	2.1	4720	IIc50-3	0.86	2.19	47	3.5	7960
Ic50-5	0.81	2.59	52	3.4	6610	IIc50-5	1.19	2.25	63	4.4	6740
Ic50-7	0.75	2.45	46	3.5	4870	IIc50-7	0.68	2.29	36	4.5	7190

Примечание. * Указаны значения удельной поверхности исходных и механоактивированных в виброистирателе ИВЧ-3 в течение 10 мин клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород.

При увеличении подведенной дозы механической энергии на 2.88 кДж/г насыпная плотность образцов уменьшается на величину от 9 до 23%, а истинная плотность — незначительно увеличивается (1–5%). При повышении содержания соли на 25 мас. % насыпная плотность понижается на величину от 14 до 28%, кроме клиноптилолитовой породы с гидрофосфатом калия, подвергнутых механохимической активации в течение 5 мин. Такие изменения объясняются образованием аморфной фазы вследствие механохимического воздействия. Выявлено, что наименьшие значения насыпной плотности имеют модифицированные гидрофосфатом калия цеолитные порошки Ic50-7, IIc50-7. Снижение пористости слоя порошка при повышении дозы механической энергии на 2.88 кДж/г составляет величину от 3 до 23%, а удельная поверхность повышается в ~ 3–8 раз, исключая образцы с эквивалентным соотношением цеолит : соль. Уменьшение удельной поверхности при фосфатировании (Ic50-7; IIc50-5; IIc50-7) может быть обусловлено частичной закупоркой каналов частицами фосфора и агрегацией частиц цеолита [18].

Измельчение твердых веществ в ударно-истирающем режиме способствует не только аморфизации кристаллов и накоплению дефектов в структуре, но и фазовым превращениям. Рентгеновские дифрактограммы механоактивированных (I5, I7, II5, II7) и механохимически модифицированных гидрофосфатом калия клиноптилолитовых пород (Ic50-7, Ic25-7, IIc25-5, IIc50-7, IIc25-7, IIc50-5) приведены на рисунке 2. Слабые интенсивности рефлексов ($I = 113\text{--}158$ имп/с), а также гало в области $2\theta = 10\text{--}40^\circ$ убедительно свидетельствуют о структурном несовершенстве минералов и наличии в образцах рентгеноаморфной фазы. Следует отметить, что после механоактивации клиноптилолит-стильбитовых пород совместно с солью на дифрактограммах регистрируется высокотемпературная фаза кристобаллита, вместо примесной фазы кварца. Это согласуется с литературными

Таблица 3. Фазовый состав, межплоскостные расстояния (d) в области 2θ , ° = 22–26, относительные интенсивности (I/I_0) дифракционных максимумов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности ($k_{\text{отн}}$)

Об-разцы	Кристаллические фазы*	d , Å			I/I_0			$k_{\text{отн}}$, %
I5	St; Cl; M; Q	3.976	3.786	3.431	420	129	385	100
Ic25-5	Cl; P; Q'	3.987	3.776	3.420	669	277	506	155
I7	St; Cl; M; Q	3.975	3.786	3.427	256	139	173	100
Ic25-7	Cl; P; Q'	3.989	3.778	3.458	729	261	298	227
Ic50-7	Cl; P; Q'	3.987	3.773	3.405	525	277	538	236
II5	Cl	3.971	3.780	3.419	1000	297	484	100
IIc50-5	P'; Cl	3.981	3.712	3.417	421	510	228	65
II7	Cl	3.982	—	3.434	1000	—	579	100
IIc25-7	Cl; P	3.982	3.809	3.428	1000	179	627	114
IIc50-7	Cl; P'	3.981	3.712	3.423	421	510	294	78

*Cl: [00-025-1349] $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6(\text{Si}, \text{Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, [00-013-0196] $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; St: [00-022-0518] $\text{Ca}_4\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$; M: [00-019-0932] KAlSi_3O_8 ; Q: [01-085-0794] SiO_2 ; Q': [01-076-0939] SiO_2 ; P: [00-014-0299] $\text{K}_{10}\text{P}_6\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$; P': [00-041-0414] $\text{K}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

данными о возникновении высокотемпературной полиморфной модификации при механоактивационной диспергации кварцевого сырья [27] и указывает на полиморфный переход присутствующего кварца в кристобалит. Данные рентгенофазового анализа подтверждают, что гидратная вода в кристаллогидрате гидрофосфата калия уменьшилась с 3 до 1 и 2 молекул (табл. 3). Относительная степень кристалличности клиноптилолита повышается у образцов на основе модифицированных клиноптилолит-стильбитовых (Ic25-5, Ic25-7, Ic50-7, IIc25-7) и уменьшается — у образца с эквимассовым соотношением цеолит : соль, механоактивированным в течение 7 мин. Вместе с тем, на их рентгеновских дифрактограммах образцов механохимически модифицированной тригидратом гидрофосфата калия клиноптилолит-стильбитовой породы не наблюдаются рефлексы, принадлежащие стильбиту, что связано с переходом этого минерала из кристаллического в аморфное состояние. Рост проводимости может обеспечиваться разупорядочением структуры. Однако сохранение кристаллической структуры клиноптилолита — важный фактор для обеспечения возможности диффузии катионов щелочных металлов, а также необходимой механической прочности материала. Согласно проведенным расчетам, самая высокая относительная степень кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}} = 2.36$) наблюдается у образца Ic50-7.

ИК-спектры образцов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы (Ic25-3; Ic25-5; Ic25-7), полученных вследствие механохимической активации смеси с содержанием 25 мас. % тригидрата гидрофосфата калия, имеют вид спектра «цеолитной матрицы», без полос поглощения в области от 2800 до 1700 см^{-1} (рис. 3), принадлежащих валентным и обертонам деформационных колебаний ОН-групп кислой соли. В области валентных колебаний ОН-групп молекул воды (3500–3400 см^{-1}) регистрируются полосы поглощения со смещающимися при увеличении дозы механической энергии максимумами. Количество полос поглощения в указанной области повышается до двух или трех для образцов

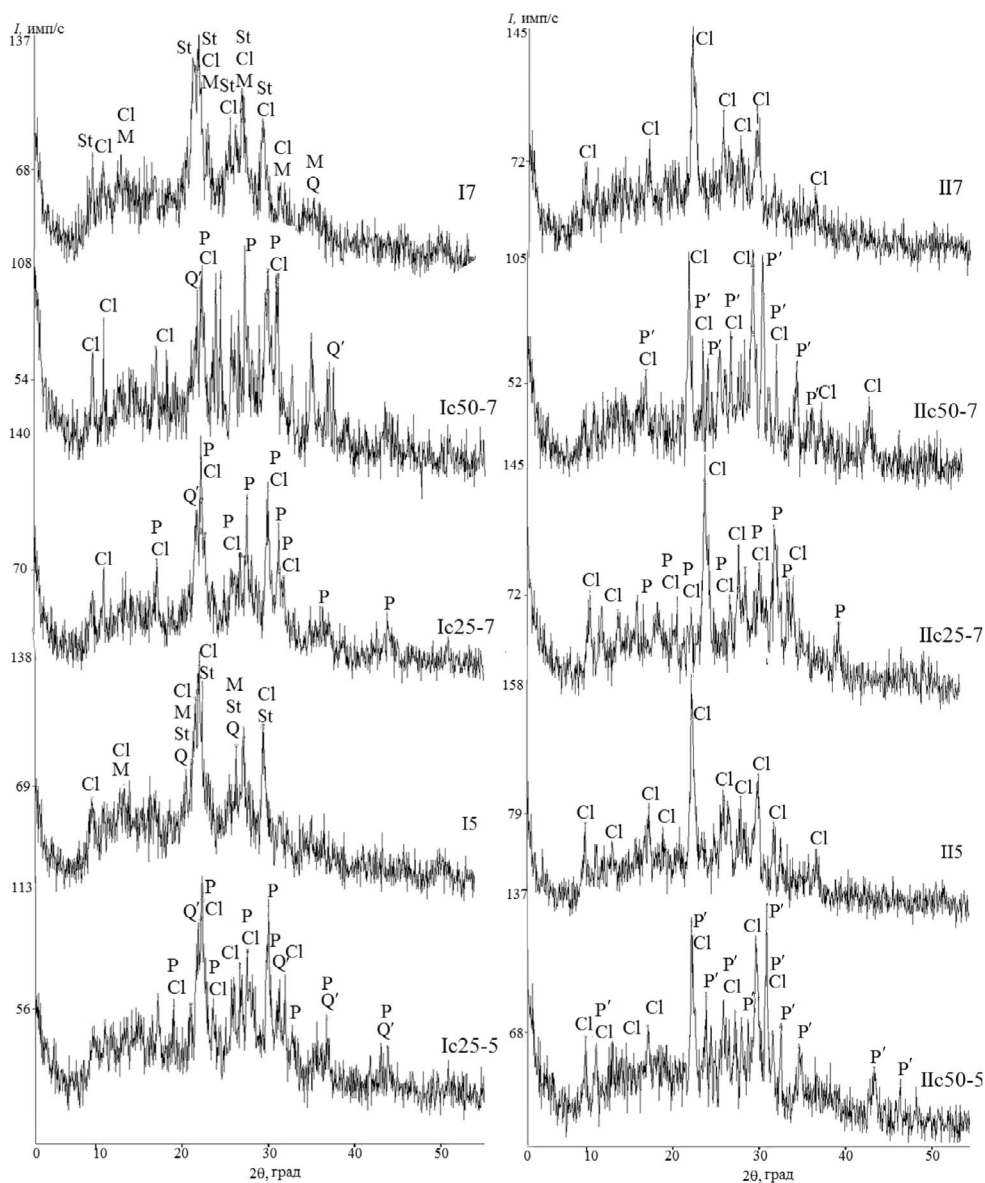


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 25, 50 – содержание соли, мас. %; 5, 7 – время механоактивации, мин; Cl – клиноптилолит; М – микроклин; Р – моногидрат гидрофосфата калия; Р' – дигидрат гидрофосфата калия; St – стильбит; Q – кварц; Q' – кристобалит.

с соотношением клиноптилолит-стильбитовая порода : соль равным 2 : 1 (Ic33-3; Ic33-5; Ic33-7), что свидетельствует о наличии нескольких гидратных форм с различной энергией. В ИК-спектрах образцов с эквивалентным соотношением клиноптилолит-стильбитовой матрицы и модификатора (Ic50-3; Ic50-5; Ic50-7) регистрируются широкие полосы поглощения с тремя максимумами, положения которых чувствительны ко времени механического ударно-сдвигового воздействия.

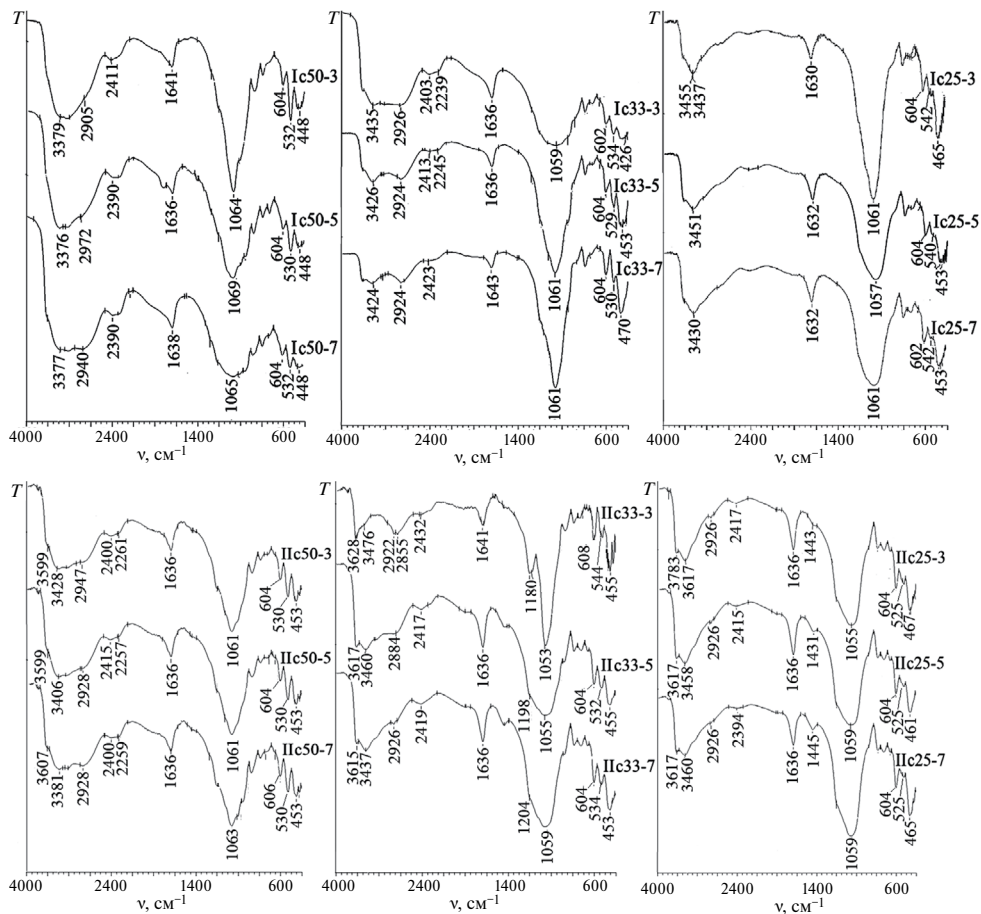


Рис. 3. Инфракрасные спектры образцов: I, II — клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с — гидрофосфат калия тригидрат; 25, 33, 50 — содержание соли, мас. %; 3, 5, 7 — время механоактивации, мин.

Полоса поглощения деформационных колебаний молекул воды при $1630\text{--}1641\text{ см}^{-1}$ также незначительно смещается при увеличении содержания соли, дозы подведенной энергии. Выявлено смещения на инфракрасных спектрах полос поглощения валентных колебаний ОН-групп цеолита ($3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний групп $\text{P}=\text{O}$ при водородных связях (1200 см^{-1}).

ИК-спектры образцов, полученных на основе клиноптилолитовой породы (II) имеют полосы поглощения ОН-групп минерала с максимумами в области $3783\text{--}3599\text{ см}^{-1}$ и по три или четыре полосы поглощения гидратов в области $3476\text{--}2257\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным и обертонам деформационных колебаний ОН-групп (рис. 2). Полосы поглощения деформационных колебаний молекул воды во всех случаях, за исключением ИК-спектра образца Пс33-3, устойчивы к ударно-сдвиговому воздействию и увеличению содержания соли в составах и наблюдаются при 1636 см^{-1} . Однако имеет место смещение полос поглощения, что указывает на адсорбцию соли на активных центрах клиноптилолита ($\equiv\text{Si-OH}$) и образование водородных связей. Наличие поглощения в областях

Таблица 4. Смещения максимумов полос поглощения ($\Delta\nu$) в инфракрасных спектрах образцов и отношение интенсивностей (I_1/I_2) полос поглощения с максимумами при ~ 520 и ~ 450 см^{-1}

Об-разцы	$\Delta\nu$, см^{-1}		I_1/I_2	Об-разцы	$\Delta\nu$, см^{-1}		I_1/I_2
	3455 – 3376	470 – 448			3476 – 3379	467 – 453	
Ic25-3	3455 – 3379 = 58	465 – 469 = –4	0.5	IIc25-3	3439 – 3379 = 60	467 – 461 = 6	0.7
Ic33-3	3435 – 3379 = 56	426 – 469 = –43	0.9	IIc33-3	3476 – 3379 = 97	471 – 461 = 5	0.5
Ic50-3	3379 – 3379 = 0	469 – 469 = 0	1.3	IIc50-3	3428 – 3379 = 49	453 – 461 = –8	1.0
Ic25-5	3451 – 3379 = 72	453 – 467 = 14	0.6	IIc25-5	3458 – 3379 = 79	461 – 461 = 0	0.7
Ic33-5	3426 – 3379 = 47	453 – 467 = –14	0.7	IIc33-5	3460 – 3379 = 81	455 – 461 = –6	0.8
Ic50-5	3376 – 3379 = –3	448 – 467 = –19	1.2	IIc50-5	3406 – 3379 = 27	453 – 461 = –8	1.0
Ic25-7	3430 – 3379 = 51	465 – 467 = –2	0.6	IIc25-7	3460 – 3379 = 81	465 – 461 = 4	0.6
Ic33-7	3424 – 3379 = 45	469 – 467 = 2	0.5	IIc33-7	3437 – 3379 = 58	453 – 461 = –8	0.7
Ic50-7	3377 – 3379 = –2	448 – 467 = –19	1.0	IIc50-7	3381 – 3379 = 2	453 – 461 = –8	1.0

~ 1420 – 1460 и ~ 860 – 880 см^{-1} небольшой интенсивности свидетельствует о валентных и деформационных колебаниях связей С-О карбонатных примесных ионов. Полосы поглощения при 1055 – 1069 см^{-1} представляют собой наложение двух полос, принадлежащих валентным колебаниям групп $\text{Al}(\text{Si})\text{-O}_4$ клиноптилолита и аниона $[\text{O}_3\text{PO}]^{3-}$. Следовательно, для оценки изменений структурного состояния подойдут полосы поглощения деформационных колебаний связей $\text{Si}(\text{Al})\text{-O}_4$ и валентных колебаний Р-ОН в области 467 – 447 и 3500 – 3300 см^{-1} со стороны цеолитов и тригидрата гидрофосфата калия, соответственно. Смещения полос поглощения в сравнении с их положением в ИК-спектрах исходной соли и механоактивированных цеолитов (I3, I5, I7, II3, II5, II7) вычислены и сведены в табл. 7, а также приведено отношение интенсивностей полос поглощения с максимумами при 520 и 450 см^{-1} . Легко увидеть, что образцы на основе клиноптилолит-стильбитовой породы с эквивалентным соотношением исходных компонентов имеют минимальные смещения полос поглощения (табл. 4) и наивысшие значения отношения интенсивностей I_1/I_2 . При этом высокие значения I_1/I_2 обусловлены наложением полос поглощения деформационных колебаний Р-О и $\text{Si}(\text{Al})\text{-O}_4$. Максимальные значения смещений максимумов полос поглощений наблюдаются для образцов IIc33-3, Ic33-3. При этом с увеличением дозы подведенной энергии от 2.16 до 5.04 кДж/г уменьшаются эти величины в 1.6 – 2.0 раз. Наблюдаемые изменения структурного состояния обуславливаются уменьшением размеров частиц, процессами аморфизации, сорбцией соли на активных цеолитных центрах.

Морфологию отдельных модифицированных тригидратом гидрофосфата калия образцов (Ic33-3, Ic33-7) в сравнении с механоактивированными без добавок

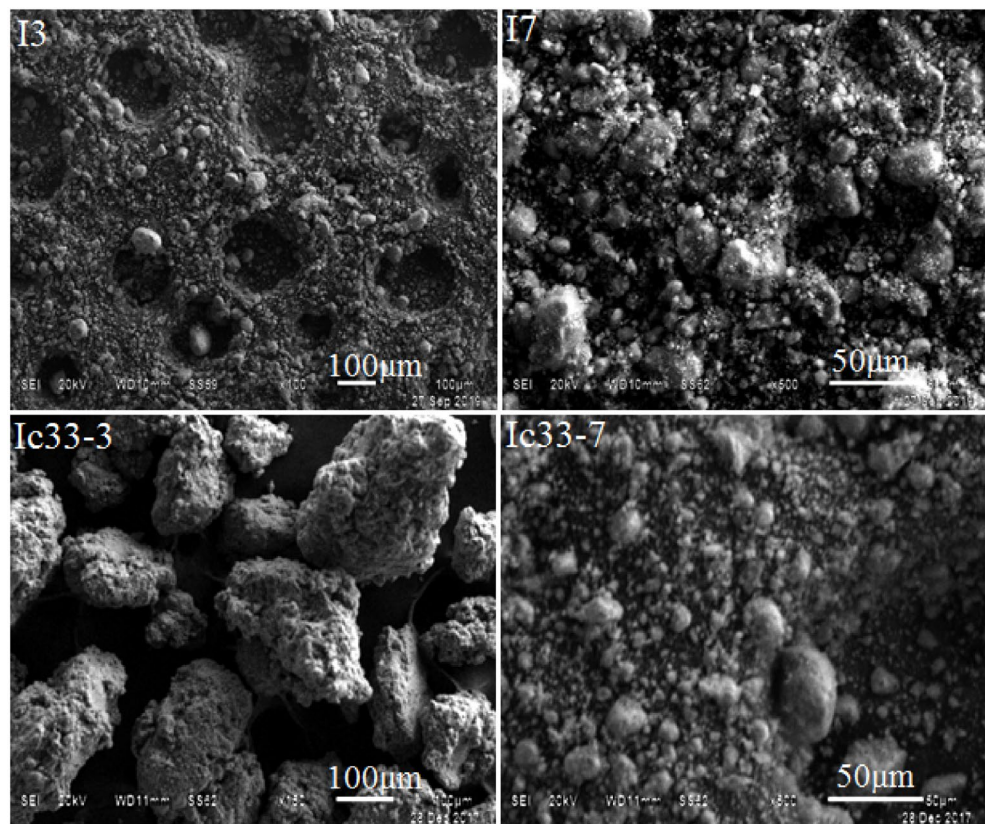


Рис. 4. СЭМ-изображения некоторых образцов: I, II — клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с — гидрофосфат калия тригидрат; 33 — содержание соли, мас. %; 3, 7 — время механоактивации, мин.

цеолитами (I3, I7) изучили методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что образцы имеют сложный рельеф поверхности, образованный полидисперсными агрегатами частиц неизометрической формы (рис. 4). Выявлено, что подведенная доза механической энергии 2.16 кДж/г недостаточна для получения однородной фракции частиц, а после поглощения 5.04 кДж/г механической энергии наблюдается лучшая гомогенизация порошка, формирование квазисферических светлых агрегатов. Следовательно, после ударно-сдвигового механического воздействия в воздушной среде с дозой 2.16 кДж/г наблюдается агрегация частиц, а доза 5.04 кДж/г способствует возрастанию дисперсности агрегатов минеральных частиц. Полученные результаты согласуются с физическими характеристиками образцов Ic33-3 и Ic33-7 (табл. 2). Для механохимической активации, лучшего прессования, меньшей пористости модифицированных цеолитных порошков необходимо использовать дозу механической энергии 5.04 кДж/г.

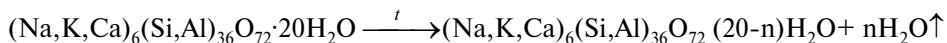
В табл. 5 приведены данные усредненного химического состава со стандартным отклонением, а также значения силикатного модуля. Результатами повышения дозы механической энергии от 2.16 до 5.04 кДж/г являются перераспределение обменных катионов (K^+ , Ca^{2+} , Na^+), увеличение числа кислотных центров,

Таблица 5. Усредненный химический состав и силикатный модуль для некоторых образцов

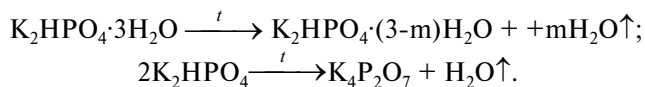
Компоненты	Среднее содержание основных компонентов в минеральных образцах, мас. %			
	I3	Ic33-3	I7	Ic33-7
SiO ₂	77.45 ± 10.41	52.16 ± 2.54	77.58 ± 7.29	45.12 ± 4.28
Al ₂ O ₃	13.24 ± 1.16	8.98 ± 0.26	13.93 ± 1.33	7.66 ± 0.28
Fe ₂ O ₃ общ	1.06 ± 0.31	0.76 ± 0.66	0.70 ± 0.13	1.02 ± 0.18
CaO	2.12 ± 0.86	1.27 ± 0.27	1.67 ± 0.31	1.29 ± 0.26
Na ₂ O	1.38 ± 0.41	1.53 ± 0.20	1.83 ± 0.30	1.63 ± 0.25
K ₂ O	4.74 ± 1.01	20.13 ± 2.63	1.63 ± 0.69	23.89 ± 4.05
P ₂ O ₅	—	15.17 ± 3.11	—	19.37 ± 1.43
M _c = Si/Al	9.93	9.85	9.45	10.00

изоморфные замещения Al на P в клиноптилолитовом каркасе, обуславливающие изменение силикатного модуля. При этом мольное отношение Si/Al уменьшается у механоактивированной без добавок клиноптилолит-стильбитовой породы и практически не увеличивается после модифицирования гидрофосфатом калия. Содержание оксида фосфора (V) увеличивается на 28% (Ic33-7), что согласуется с данными авторов [24]. Согласно полученным результатам (табл. 5), повышение дозы механической энергии приводит к увеличению концентрации обменных катионов, что будет способствовать увеличению проводимости.

Кривые дифференциально сканирующей калориметрии механоактивированных цеолитов (I3, I7, П3, П7) имеют широкие эндотермические эффекты в области 172–202 °С, обусловленные потерей сорбционной воды (рис. 5).



ДСК-кривые механоактивированных цеолитов с тригидратом гидрофосфата калия в эквимассовых соотношениях, имеют несколько эндозффектов. Они связаны с потерей сорбционной и гидратной воды (~ 143–152 °С), окончанием потери кристаллизационной воды и, возможно, разложением соли с образованием пирофосфата калия (~ 298–313 °С).



При дальнейшем повышении температуры, вероятно, постепенное расщепление пирофосфат-аниона с участием OH-групп: $\text{P}_2\text{O}_4^{4-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$.

Первый эндотермический минимум на ДСК-кривых образцов Ic50-7 и П50с-7 отражает потерю воды организованной кристаллической структурой. ДСК-кривая образца Ic50-3 имеет ряд эндотермических эффектов при 53 °С – потеря гидратной воды кристаллогидратом гидрофосфата калия, при 98 °С – испарение свободной воды двух разных по энергии форм.

Плавные термогравиметрические кривые механоактивированных цеолитов подтверждают наличие в породе клиноптилолита (рис. 6). На ТГ-кривых модифицированных кислотой солью образцов четко прослеживаются две и три ступени потери веса для клиноптилолитовой и клиноптилолит-стильбитовой пород

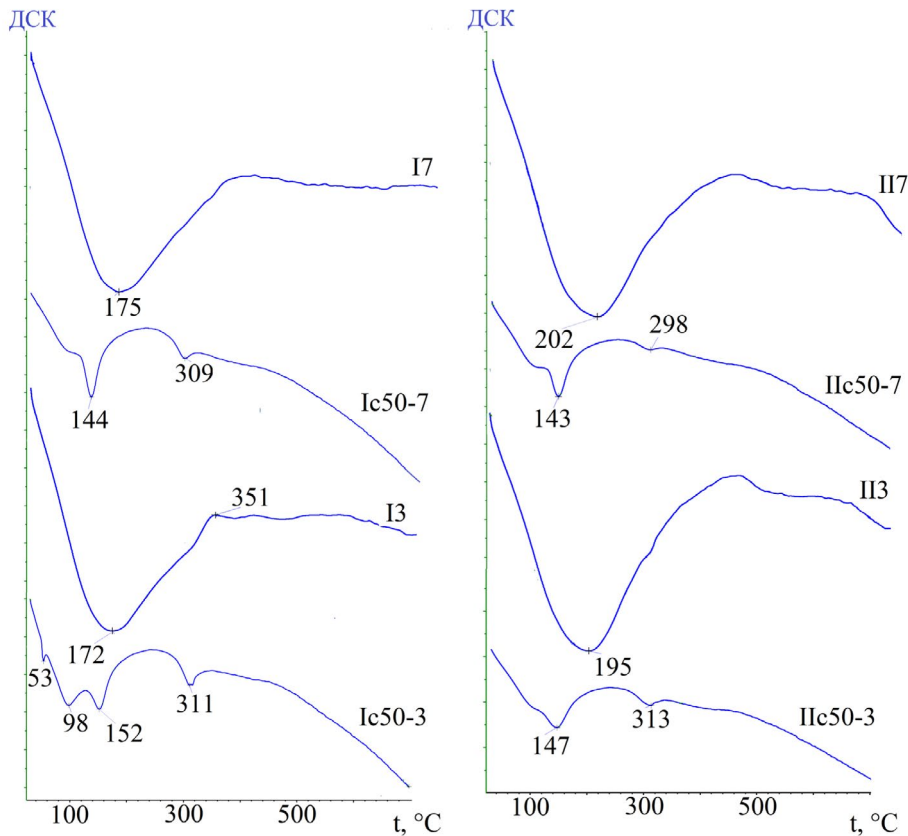


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии некоторых образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 50 – содержание соли, мас. %; 3, 7 – время механоактивации, мин.

Таблица 6. Минимумы ДТГ-кривых, потери массы образцов при 700 °С и кинетические параметры дегидратации клиноптилолита – кажущаяся энергия активации в уравнении Аррениуса в соответствии с некоторыми моделями второго порядка (F2), трехмерной диффузии Яндера (D3) и Бройдо

Образцы	ДТГ _{min} , °С	Dm ₇₀₀ , %	Модель F2		Модель D3		Бройдо	
			R ²	E _a , кДж·моль ⁻¹	R ²	E _a , кДж·моль ⁻¹	R ²	E _a , кДж·моль ⁻¹
I3	150	7.68	0.9636	47.28	0.9388	100.03	0.9528	61.21
Ic50-3	93; 144; 307	9.95	0.9909	22.84	0.9774	36.62	0.9983	30.74
I7	155	8.33	0.9253	24.77	0.9886	58.11	0.9952	40.00
Ic50-7	110; 142; 309	8.39	0.9213	26.11	0.9955	51.33	0.9976	37.42
II3	165	10.86	0.9973	36.89	0.9961	85.08	0.9950	53.24
IIc50-3	140; 303	9.17	0.9279	22.91	0.9971	47.14	0.9978	35.14
II7	175	11.67	0.9785	28.42	0.9973	67.63	0.9967	44.57
IIc50-7	140; 293	9.92	0.9375	23.64	0.9994	45.02	0.9983	34.38

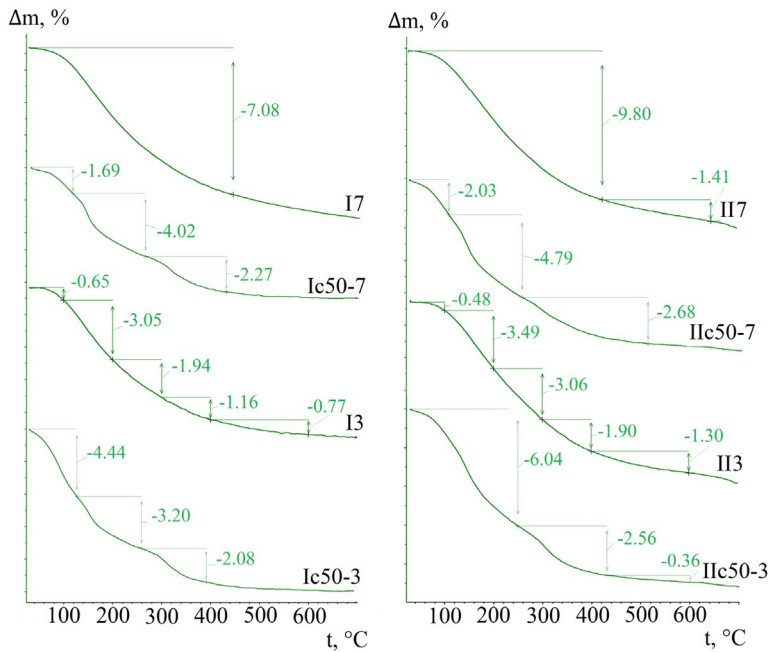


Рис. 6. Термогравиметрические кривые некоторых образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 50 – содержание соли, мас. %; 3, 7 – время механоактивации, мин.

Таблица 7. Гранулометрический состав, удельная электропроводность при разных температурах, коэффициент детерминации и энергии активации проводимости образцов

Образцы	Содержание фракций микронных частиц, мас. %					Электропроводность при разных температурах (°C): $s \cdot 10^6$, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$			E'_{a} , эВ	R^2	E''_{a} , эВ
	≥630	320	140	80	≤71	25	100	560			
I-3	3.9	10	49.8	33.3	3	2.55	9.52	—	0.18	0.9310	—
I-5	1.5	5.1	65.9	26.2	1.3	3.71	13.50	—	0.17	0.9756	—
I-7	4.3	12.7	62.3	20	0.7	0.02	0.78	—	0.47	0.9727	—
Ic25-3	10	21.8	56.3	11	0.9	4.17	58.33	33651	0.35	0.9037	0.28
Ic25-5	21.3	20.7	44.6	12.7	0.7	5.29	84.71	20169	0.33	0.9045	0.31
Ic50-7	10.6	15.4	29.9	34.6	9.5	53.98	705.96	70596	0.34	0.8959	0.22
II-3	3.3	18.9	69.5	6.5	1.8	0.01	0.75	—	0.60	0.8913	—
II-5	3.5	6.4	76.3	10.2	3.6	0.08	6.41	—	0.63	0.9225	—
II-7	1.7	2.3	86.1	7	2.9	0.02	6.48	—	0.71	0.9827	—
IIc25-3	11.9	12.4	64.1	10.2	1.4	3.97	124.91	12986	0.44	0.9253	0.34
IIc25-5	7	18.1	66.5	7.2	1.2	3.65	58.98	—	0.35	0.9245	—
IIc50-7	0.3	0.3	21.4	64.7	13.3	5.69	108.29	—	0.39	0.9352	—

Примечание. E'_{a} и E''_{a} – энергия активации проводимости в температурных интервалах 25–100 и 380–560 °C соответственно; R^2 – коэффициент детерминации линейной зависимости $\ln s = f(1/T)$.

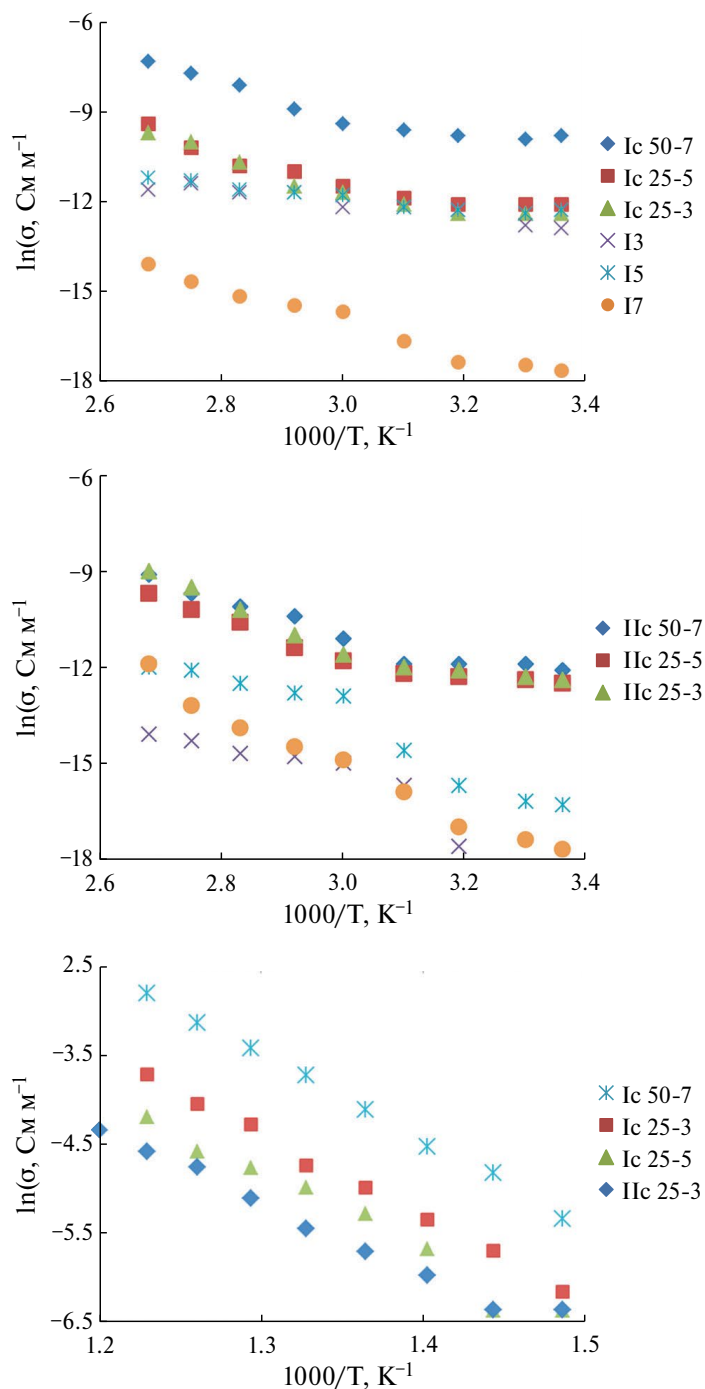


Рис. 7. Зависимости логарифма удельной проводимости от обратной температуры для таблетированных образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы, соответственно; с – гидроксид фосфата калия тригидрат; 25, 50 – содержание соли, мас. %; 3, 5, 7 – время механоактивации, мин.

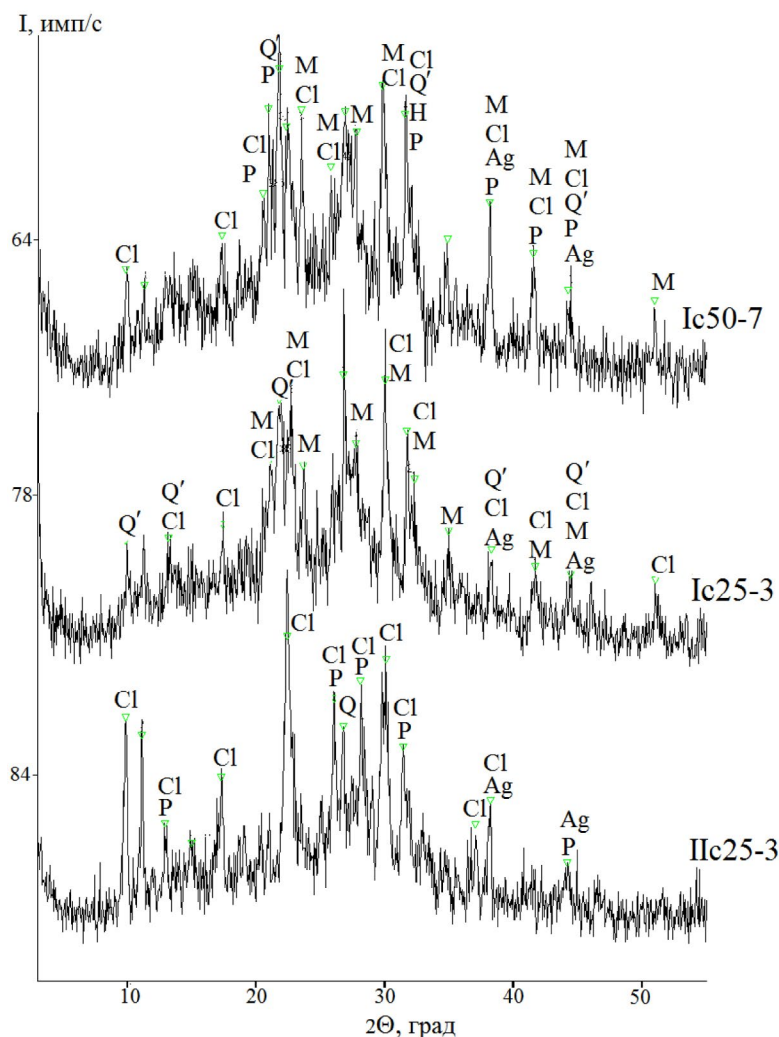


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы образцов после вжигания серебряной пасты и измерения электропроводности при нагревании до 600 °С: I, П – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; с – гидрофосфат калия тригидрат; 25, 50 – содержание соли, мас. %; 3, 7 – время механоактивации, мин; Ag – серебро; Cl – клиноптилолит; H – галит; M – ортоклаз; P – гидрофосфат калия; Q – кварц; Q' – кристобалит.

соответственно. Выявлено (табл. 6), что потеря веса при 700 °С у первых уменьшается на 15–16% (Пс50-3, Пс50-7), а у вторых – увеличивается на 30% (Ic50-3) и практически не изменяется (Ic50-7) по сравнению с аналогичными данными для механоактивированных без соли образцов.

Процесс дегидратации исследуемых образцов с высокими коэффициентами детерминации ($R^2 > 0.92$) описывается формально-кинетическими уравнениями второго порядка реакции, трехмерной диффузии Яндера и Бройдо (табл. 6). Значения кажущейся энергии активации дегидратации для всех модифицированных гидратированным гидрофосфатом калия образцов по сравнению с такими же

Таблица 8. Фазовый состав, межплоскостные расстояния (d) в области 2θ , ° = 22–26, относительные интенсивности (I/I_0) дифракционных максимумов клиноптилолита в отдельных образцах после вжигания серебряной пасты и нагревания до 560 °С

Образцы	Кристаллические фазы*	d , Å			I/I_0			$\Sigma I/I_0$
Ic25-3	M; Cl; Q'; Ag	3.921	—	—	130	—	—	130
Ic50-7	M; Cl'; Q'; P; H; Ag	3.967	3.788	3.396	295	255	338	888
Пс25-3	Cl'; P; Q; Ag	3.950	3.787	3.416	911	292	475	1678

*M: [01-075-1190] KAlSi_3O_8 ; Cl: [01-081-1995] $(\text{Na}_{0.28}\text{Ca}_{0.222})_4(\text{Ba}_{0.08}\text{K}_{0.42})_4(\text{Al}_{6.96}\text{Si}_{29.04}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{28.64}$; Cl': [01-089-7539] $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{2.44}\text{Ca}_{1.48})(\text{Al}_{6.59}\text{Si}_{29.41}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{28.64}$; Q: [01-085-0794] SiO_2 ; Q': [01-076-0939] SiO_2 ; P: [01-071-0839] $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$; H: [01-075-0306] NaCl ; Ag: [01-089-3722] Ag

данными для контрольных образцов (I3, I7, П3, П7), меньше на величину от 6 (Бройдо, Ic50-7) до 63 отн. % (D3, Ic50-3), кроме одного (+5 отн. %, F2, Ic50-7). Рассчитанные значения кинетических параметров процесса дегидратации согласуются с аналогичными данными для природных цеолитов, модифицированных таким же образом тригидратом гидрофосфата натрия [24].

Полифракционный состав некоторых модифицированных гидрофосфатом калия и механоактивированных цеолитных образцов и их электрофизические характеристики представлены в табл. 7. Выявлено, что увеличение времени механоактивационного воздействия приводит к повышению массовой доли высокодисперсных частиц. При соотношении исходных компонентов 1 : 1 более выражено смещение в сторону пылевидных частиц размером менее 71 мкм. Наивысшая электропроводность среди исследуемых образцов при 25 и 100 °С имеет Ic50-7. Зависимости удельной электропроводности отдельных механически прочных после вжигания серебряной пасты образцов от обратной температуры в аррениусовских координатах приведены на рис. 7. Коэффициенты детерминации и рассчитанные значения кажущейся энергии активации проводимости указаны в табл. 7. Величины энергий активации механоактивированных клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород составляют 0.17–0.47 и 0.60–0.71 эВ соответственно, а модифицированных тригидратом гидрофосфата калия цеолитов — 0.33–0.44 эВ, сравнимы с энергией активации дегидратации клиноптилолита (0.48 эВ) и согласуются с данными [11, 24]. Наивысшее значение удельной электропроводности и низкое значение энергии активации проводимости регистрируется у клиноптилолит-стильбитовой породы, модифицированной тригидратом гидрофосфата калия в массовом соотношении 1 : 1 после механохимической активации в воздушной среде с дозой энергии 5.04 кДж/г.

Рентгенограммы продуктов, полученных после измерений электропроводности образцов Ic50-7; Ic25-3; Пс25-3 при нагревании до 560 °С подтверждают сохранение клиноптилолитовых фаз, наличие кристобалита, серебра, гидрофосфата калия (рис. 8), а также разупорядочение структуры (табл. 8).

Полуколичественный рентгенофазовый анализ [28] образца Ic50-7 показал изменение его минералогического состава — ослабление в 1.5 раза интенсивности рефлексов кристаллической фазы клиноптилолита, появление рефлексов ортоклаза и неизменное содержание кристобалита. Благодаря неупорядоченной изотропной (аморфной) структуре сохраняется ее объемная непрерывность, что влияет на транспортные свойства ионов в таком материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из воздушно-сухой смеси клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород и калия гидрофосфата тригидрата в массовом соотношении 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1 в виброистирателе ИВЧ-3 при механическом воздействии ударно-сдвигового типа и подведенной дозе энергии 2.16, 3.60, 5.04 кДж/г с дальнейшим прессованием при 25 °С получены таблетированные образцы с значениями удельной электропроводности порядка 10^{-6} См·м⁻¹. Установлено, что при повышении дозы механической энергии на 2.88 кДж/г, в связи с процессом аморфизации, насыпная плотность и пористость слоя минеральных порошков снижаются на величину 9–23 и 3–23% соответственно. Удельная поверхность и гигроскопическая влажность модифицированных кислой солью цеолитов в этих условиях увеличиваются в ~ 1–8 и 1.1–1.7 раз, соответственно. Наличие гало в области $2\theta = 10\text{--}40^\circ$ на рентгеновских дифрактограммах образцов и примесная фаза кристобалита подтверждают протекание аморфизации минералов и полиморфного превращения кварц-кристобалит. Рассчитано, что образец, полученный из эквивалентной смеси клиноптилолит-стильбитовой породы – тригидрат гидрофосфата калия с подведенной дозой механической энергии 5.04 кДж/г характеризуется наибольшей относительной степенью кристалличности клиноптилолита. Сдвиг полос поглощения в области валентных колебаний ОН-групп и групп Р=О при водородных связях подтверждают комплексобразование и адсорбцию ионов соли на силанольных центрах клиноптилолита. Выявлено, что применение дозы механической энергии 5.04 кДж/г способствует лучшему диспергированию минерального порошка и увеличению концентрации обменных катионов. Механохимическое модифицирование цеолитов кислой солью в эквивалентном соотношении приводит к снижению термической устойчивости на 18–24%, а также увеличению и снижению потери веса при нагревании до 700 °С образцов на основе клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород, соответственно. Выявлено, что клиноптилолит-стильбитовые породы более эффективно взаимодействуют с K_2HPO_4 , чем клиноптилолитовые породы. Процесс дегидратации в температурном интервале 50–150 °С описывается с высоким коэффициентом детерминации уравнением Бройда, трехмерной диффузии Яндера и реакции второго порядка. Вследствие механохимической активации наблюдается неравномерное распределение частиц порошков в диапазоне 1250–71 мкм и большой выход фракций 140 и 80 мкм.

Найдено, что максимальные значения относительных интенсивностей полос поглощения, обусловленных колебаниями связей Si–ОН, Р = О, наряду с высокой относительной степенью кристалличности клиноптилолита и наивысшей электропроводностью среди исследуемых образцов при 25 и 100 °С обладает клиноптилолит-стильбитовая порода, модифицированная калием фосфорнокислым двузамещенным триводным в соотношении 1 : 1, полученный с ударно-сдвиговым воздействием и дозой механической энергии 5.04 кДж/г.

Установлено, что электропроводность таблетированных образцов, полученных в результате механохимической активации ударно-сдвигового типа эквивалентной смеси клиноптилолит-стильбитовой породы и 3-водного гидрофосфата калия с поглощением дозы механической энергии 5.04 кДж/г, равна $3.30 \cdot 10^{-3}$ и $7.06 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹ при 380 и 560 °С соответственно.

Исследование проводили в соответствии с темой ГЗ в филиале НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС 1023033000122-7-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов. О.А. Шилова является членом редколлегии журнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Özkan V., Özkan A.* Adsorptive Desulfurization of Crude Oil with Clinoptilolite Zeolite // *NE-Sciences*. 2022. Vol. 7 (3). P. 284–293.
2. *Abdelwahab O., Thabet W.M.* Natural zeolites and zeolite composites for heavy metal removal from contaminated water and their applications in aquaculture Systems: A review // *The Egyptian Journal of Aquatic Research*. 2023. online 1 December 2023.
3. *Hovhannisyan V.A., Dong Ch.-Y., Lai F.-J., Chang N.-Sh., Chen Sh.-J.* Natural Zeolite for Adsorbing and Release of Functional Materials // *Journal of Biomedical Optics*. 2018. № 23 (9). P. 91411–1 – 91411–7.
4. *Kasperkowiak M., Strzemiescka B., Voelkel A.* Characteristics of natural and synthetic molecular sieves and study of their interactions with fragrance compounds // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2016. № 52 (2). P. 789–802.
5. *Carotenuto G., Nicolais L.* Electrical Method for in Vivo Testing of Exhalation Sensors Based on Natural Clinoptilolite // *Coatings*. 2022. Vol. 12. P. 377.
6. *Slavova M., Mihaylova-Dimitrova E., Mladenova E., Abrashev B., Burdin B., Vladikov D.* Zeolite based carbon-free gas diffusion electrodes for secondary metal-air batteries // *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2020. Vol. 10 (2). P. 229–234.
7. *Li M., Chi X., Yu J.* Zeolite-Based Electrolytes: A Promising Choice for Solid-State Batteries Zeolite-Based Electrolytes: A Promising Choice for Solid-State Batteries // *PRX ENERGY*. 2022. 1. 031001. 2768-5608/22/1(3)/031001(16).
8. *Chi X., Li M., Chen X., Xu J., Yin X., Li Sh., Jin Ziyue Z., Luo Zh., Wang X., Kong D., Han M., Xu J.-J., Liu Z., Mei D., Wang J., Henkelman G., Yu J.* Enabling High-Performance All-Solid-State Batteries via Guest Wrench in Zeolite Strategy // *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, P. 24116–24125.
9. *Chi X., Li M., Di J., Bai P., Song L., Wang X., Li F., Liang Sh., Xu J., Yu J.* A highly stable and flexible zeolite electrolyte solid-state Li–air battery // *Nature*. 2021. Vol. 592. P. 551–570.
10. *Fang L., Yi C.* Zeolite-based Electrolyte Accelerating the Realization of Solid-state Li-Air Battery // *Chem. Res. Chinese Universities*. 2021. Vol. 37 (3). P. 801–802.
11. *Колесникова Л.Г., Ланкин С.В., Юрков В.В.* Ионный перенос в клиноптилолите: монография. Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007. 113 с.
12. *Harutyunyan V.V., Sahakyan A.A., Grigoryan N.E., Yeritsyan G.N., Nikoghosyan S.K., Hovannisyan A.S., Arzumanyan V.V., Soulayman S.Sh.* Electrophysical Properties of Natural Armenian and Syrian Zeolites // *Armenian Journal of Physics*. 2020. Vol. 13. Is. 4. P. 336–352.
13. *Carotenuto G.* Electrical Investigation of the Mechanism of Water Adsorption/Desorption by Natural Clinoptilolite Desiccant Used in Food Preservation // *The 2nd Coatings and Interfaces Web Conference*. 2020. <https://ciwc2020.sciforum.net/> Materials Proceedings. № 2. 7 p.
14. *Yeritsyan, H., Sahakyan, A., Nikoghosyan, S., Harutyunyan, Vachagan, Gevorgyan, V., Grigoryan, N., Hakhverdyan, E., Keheyany, Yeghis, Gevorgyan, R., Sargisyan, H..* Dielectric properties and specific conductivity of Armenian natural clinoptilolite irradiated by electrons. // *Open Physics*. 2005. 3. P. 610–622.
15. *Shi H., Zhang J., Li J.* The effect of guest cations on proton conduction of LTA zeolite // *RSC Adv*. 2021. Vol. 11. P. 5393–5398.
16. *Ланкин С.В., Юрков В.В.* Электропроводность клиноптилолита и его ионообменных форм // *Перспективные материалы*. 2006. № 5. С. 59–62.

17. Пономарева В.Г., Шутова Е.С., Среднетемпературные протонные проводники на основе CsH_2PO_4 и модифицированного диоксида кремния // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 547–553.
18. E. van der Bij H., Weckhuysen B.M. Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. 44. P. 7406–7428.
19. Богомолов В.Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
20. Матвеева Т.Г., Соловьев В.Г. Диэлектрические свойства наночастиц сегнетовой соли в матрице цеолита NaA // Техника радиосвязи. 2022. Вып. 4 (55). С. 118–124.
21. Bohács K., Fajtli J., Bokányi L., Mucsi G. Control of Natural Zeolite Properties by Mechanical Activation in Stirred Media Mill // *Archives of Metallurgy and Materials.* 2017. V. 62. P. 1399–1406.
22. Sokić K., Dikić J., Veljović Đ., Đokić J., Anđić Z., Jevtić S. Mechanochemical Synthesis and Characterization of the Adsorbents Based on Natural Zeolite and Hydroxyapatite // 5 th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe 2023 – Trebinje, BiH. P. 395–400.
23. Dalmaz A, Sivrikaya Özak S. Development of clinoptilolite zeolite-coated magnetic nanocomposite-based solid phase microextraction method for the determination of Rhodamine B in cosmetic products // *J Chromatogr. A.* 2022. Sep. 13. 1680:463433.
24. Dabizha O.N., Soloboeva T.P., Khamova T.V., Shilova O.A. Mechanical activation of clinoptilolites with sodium and ammonium hydrophosphates to improve their electrophysical properties // *Glass Physics and Chemistry.* 2023. Vol. 49. N 3. P. 293–305.
25. Адылходжаев А.И., Кадыров И.А., Умаров К.С., Назаров А.А. К вопросу механоактивации цеолитсодержащих пород // Известия Петербургского университета путей сообщения. СПб.: ПГУПС, 2019. Т. 16, вып. 3. С. 489–498.
26. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных нанокомпозитов для суперконденсаторов // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 5. С. 653–664.
27. Жерновский И.В., Бондаренко А.И., Соболев К.Г. Структурные преобразования кварцевого сырья при механоактивации // Строительные материалы. 2012. № 10. С. 56–58.
28. Hubbard C. R., Snyder R. L. RIR – Measurement and Use in Quantitative XRD // *Powder Diffraction.* 1988. V. 3. P. 74–77.