

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.67 : [544.032.2 : (549.67 + 54-384)]

Научная специальность ВАК - 1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13326>

Состав – структура – электрофизические свойства природных цеолитов клиноптилолитов, подвергнутых механической активации с гидросульфатом калия

Т. П. Солобоева¹, О. Н. Дабижа^{1,2✉}, А. Г. Батухтин¹

¹Забайкальский государственный университет,
ул. Александрo-Заводская, 30, Чита 672039, Российская Федерация

²НИЦ КИ Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Механохимическая модификация цеолитов с добавками кислых солей приводит к увеличению дефектности их структуры, изменению дисперсности порошка и проводимости таблетированных образцов. Цель работы заключалась в получении минеральных образцов с улучшенной проводимостью механохимическим методом из воздушно-сухих смесей клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород и гидросульфата калия в разных соотношениях.

Экспериментальная часть: Форма и размеры частиц, химический, фазовый состав порошков, их физические свойства исследованы методами электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии, ситового анализа, гравиметрии, воздухопроницаемости. Электропроводность таблетированных образцов измеряли по трёхэлектродной схеме в диапазоне температур от 25 до 100 °С.

Выводы: Найдено, что механическое воздействие на смеси цеолитов с кислой солью приводят к аморфизации стильбита и полевого шпата, полиморфным превращениям кварца в кристобалит и тридимит, повышению дефектности структуры. Найдено, что компоненты взаимодействуют посредством силанольных групп клиноптилолита и гидросульфатных групп через водородные связи с участием молекул воды. Также установлено, что электрическая проводимость минерального таблетированного образца на основе клиноптилолитовой породы и гидросульфата калия в эквивалентном соотношении, подвергнутого ударно-сдвиговому воздействию с дозой механической энергии в 2.16 кДж/г, составляет $4.26 \cdot 10^{-4}$ См·м⁻¹ при 100 °С. Значения электропроводности такого же порядка получены ранее при механохимической активации природных цеолитов с гидрофосфатами калия. Следовательно, гидросульфатный анион не вносит по сравнению с гидрофосфатным анионом значительного вклада в проводимость цеолитных образцов.

Ключевые слова: природные цеолиты, клиноптилолит, стильбит, механохимическая активация, электропроводность, гидросульфат калия

Источник финансирования: Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ - тема № 123102000012-2. Определение электрических свойств образцов проведено в соответствии с темой ГЗ в филиале НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС 1023033000122-7-1.4.3.

Для цитирования: Солобоева Т. П., Дабижа О. Н., Батухтин А. Г. Состав – структура – электрофизические свойства природных цеолитов клиноптилолитов, подвергнутых механической активации с гидросульфатом калия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 676–688. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13326>

For citation: Soloboeva T. P., Dabizha O. N., Batukhtin A. G. Composition, structure, and electrophysical properties of natural zeolite clinoptilolites subjected to mechanical activation with potassium hydrosulfate. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 676–688. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13326>

✉ Дабижа Ольга Николаевна, e-mail: dabiga75@mail.ru

© Солобоева Т. П., Дабижа О. Н., Батухтин А. Г., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Уникальная микропористая структура и ионообменные свойства обуславливают применение цеолитов в качестве адсорбентов, катализаторов, ионообменников [1–4], в электрохимических устройствах, например, для литий-ионных аккумуляторов [5–7]. Низкая ионная проводимость ограничивает применение природных цеолитов в качестве твердых электролитов [8, 9]. Повысить их ионную проводимость можно с помощью химической модификации, термической обработки и механоактивации в высокоэнергетических аппаратах [10–13]. Механическое воздействие на твердое вещество приводит к уменьшению и деформации частиц без использования высоких температур и агрессивных химических реагентов [14–16]. Образующиеся дефекты и нарушения кристаллической решетки создают дополнительные вакансии и междоузлия, способствуют увеличению концентрации и подвижности ионов-носителей заряда [8, 10]. При этом образование аморфной фазы может обеспечить более высокую ионную проводимость по сравнению с кристаллической фазой [10, 17, 18].

Механическая обработка цеолитов в присутствии кислых солей щелочных металлов приводит к сложным структурным изменениям [11]. Интенсивное механическое воздействие вызывает уменьшение размеров кристаллитов, увеличение удельной поверхности, внедрение ионов щелочного металла из кислой соли в структуру цеолита [19]. Электрические свойства механоактивированных цеолитов, содержащих кислые соли щелочных металлов, существенно отличаются от свойств исходных материалов [11, 19]. Ионная проводимость увеличивается на несколько порядков в зависимости от типа цеолита, кислой соли, условий механоактивации и температуры [19]. В механоактивированных цеолитах увеличение концентрации ионов щелочного металла и дефектообразование способствуют повышению ионной проводимости [8, 12]. Контроль количества дефектов в цеолитах имеет решающее значение для применения в накопителях энергии [20]. Обнаружено [19], что электропроводность спрессованных образцов, полученных посредством совместной механохимической активацией клиноптилолит-стильбитовой или клиноптилолитовой пород с гидрофосфатом калия, составляет $\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} См·м⁻¹ при 25 °С. Гидросульфат калия является хорошим ионным проводником (рис. 1) с возможностью стабилизации в этом соединении аморфного со-

стояния [21], но при этом хрупким и химически недостаточно устойчивым. Свойства гидросульфата калия в нанокompозитных твердых электролитах $(1-x)\text{KHSO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$ зависят от размера частиц и пор диоксида кремния [21]. Высоко- и микропористые цеолиты механически и термически стабильны, также являются подходящей матрицей для инкапсулирования проводящих компонентов [5, 6]. Ионы-гости могут влиять на протонную проводимость благодаря синергетическому эффекту характеристик пор и концентрации ионов [7]. Совместная механическая активация природного цеолита с гидросульфатом калия окажет влияние на структуру, дисперсность, морфологию, физические и электрофизические свойства полученного композита.

Цель настоящего исследования заключается в получении минеральных порошков с улучшенными электрофизическими свойствами посредством кратковременной механической активации смесей в разных соотношениях природных цеолитов клиноптилолитов с гидросульфатом калия.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Природные цеолитовые породы [22] клиноптилолит-стильбитовая (I) и клиноптилолитовая (II) (Холинское и Шивыртуйской месторождения, Россия) предварительно измельчали с помощью дробилки, а гидросульфат калия (d) (квалификация «чда», ГОСТ 4223) использовали без какой-либо обработки.

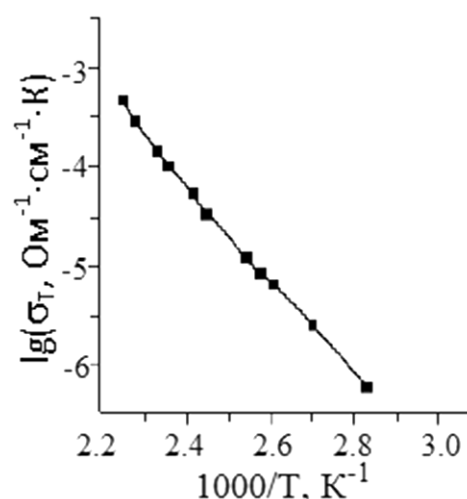


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости гидросульфата калия (метод комплексного импеданса, импедансметр ВМ-507, $n = 5$ Гц – 500 кГц, серебряные электроды, режим охлаждения, воздух, 2 К/мин) [21]

Отнесение полос поглощения в ИК-спектре KHSO_4 , ν , см^{-1} : 2978; 2884; 2834; 2484; 2417 (H_2O ; OH в HSO_4); 1767; 1701; (OH связ. с HSO_4); 1651; 1620 (H_2O); 1454; 1317; 1284; 1175 (S-O-H); 1071; 1007; 883; 853 (SO_4); 665; 614; 577 (SO_4); 453. Проводимость таблетированных механоактивированных образцов клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород при 25 °C принимает значения $\sim 10^{-6}$ – 10^{-9} $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ [23].

Модифицированные минеральные образцы получали смешиванием порошков клиноптилолитов с размером частиц не более 0.5 мм с 25, 33, 50 мас. % гидросульфата калия и последующей механоактивацией их в течение 3, 5, 7 мин в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 по методике, подробно описанной в работе [19].

2.2. Методы исследования

Формы и размеры частиц исследовали методом электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JSM-6510LV JEOL, Япония). Элементный состав определяли рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания).

Состав фаз изучали с использованием порошковой дифракции (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, $U = 25$ кВ, $I = 20$ мА, $2\theta = 3$ – 55° , $1^\circ/\text{мин}$). Полуколичественный анализ проводили методом корундовых чисел. Способом, описанным в работе [19], вычисляли относительную степень кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}}$).

Изменения массы ~ 20 мг минеральных образцов при нагревании в платиновых тиглях в области от 30 до 850 °C изучали в динамической атмосфере аргона при скорости нагрева 10 °C/мин (синхронный термоанализатор STA 449F1, NETZSCH, Германия). Кажущуюся энергию активации дегидратации (E_a) в области температур от 50 до 150 °C рассчитывали по уравнению Аррениуса, как в работе [24].

Удельную площадь определяли с помощью прибора Т-3 (Товарова) [14]. Гранулометрический состав порошков изучали с помощью ситового анализа, а их насыпную плотность (ρ_n) измеряли методом гравиметрии. Истинную плотность ($\rho_{\text{и}}$) находили пикнометрическим методом с керосином ТС-1 в качестве рабочей жидкости. Пористость слоя ($\varepsilon_{\text{сл}}$) вычисляли по уравнению [19]:

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

Структуру минералов анализировали с применением инфракрасного Фурье-спектрометра

SHIMADZU FTIR-8400S в интервале частот 4000–400 см^{-1} в таблетках с KBr.

Образцам придавали таблетированную форму (диаметр 10 мм и толщина 3–4 мм) на прессе ИП-1А-1000. Объемную проводимость измеряли с помощью тераомметра Е6-13А (влажность воздуха 26 %, $U = 100$ В, трехэлектродная схема, $t = 25 \div 100$ °C погрешность 5 %) [19]. Энергию активации проводимости ($E_{\text{акт}}$) рассчитывали графически по линейной зависимости натурального логарифма электропроводности от обратной температуры.

Параметры и свойства модифицированных гидросульфатом калия цеолитов клиноптилолитов, подвергнутых механоактивации, сопоставляли с аналогичными характеристиками природных цеолитов, обработанных в идентичных условиях без добавок и с гидрофосфатом калия [19]. Маркировка образцов состоит из типа породы (I, II), содержания соли (dx , где $x = 25, 33, 50$) и, через тире, времени воздействия в минутах 3, 5, 7 (соответствуют дозам энергии равным 2.16, 3.60, 5.04 кДж/г).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование морфологии и химического состава

Модифицированные гидросульфатом калия клиноптилолит-стильбитовые породы характеризуются сложным рельефом поверхности, сформированной полидисперсными агрегатами частиц неправильной формы (рис. 2). После трехминутной механической обработки на СЭМ-изображении поверхности порошка наблюдаются микронные агрегаты размерами 46×23 ; 44×21 ; 42×33 (Id33-3), а после семи минут – 29×23 ; 25×21 ; 24×30 (Id33-7). Замена в составе клиноптилолит-стильбитовой на клиноптилолитовую породу не оказывает существенного влияния на морфологию поверхности, однако увеличивается размер наибольших агрегатов 41×53 ; 30×27 ; 26×17 (IId33-7). Повышение содержания соли в два раза практически не влияет на размеры агрегатов частиц – 40×44 ; 21×25 ; 17×23 (IId25-5) 45×25 ; 25×14 ; 16×22 (IId50-5), не исключая возможности образования квазисферических агломератов в случае содержания гидросульфата калия 25 мас. %. Значимое отличие имеет изображение поверхности порошка Id50-7 с крупными окатанными агломерационными образованиями частиц размерами 60×95 ; 57×81 ; 54×42 мкм. Данные электронной микроскопии показали, что механическое ударно-сдвиговое воздействие в среде воз-

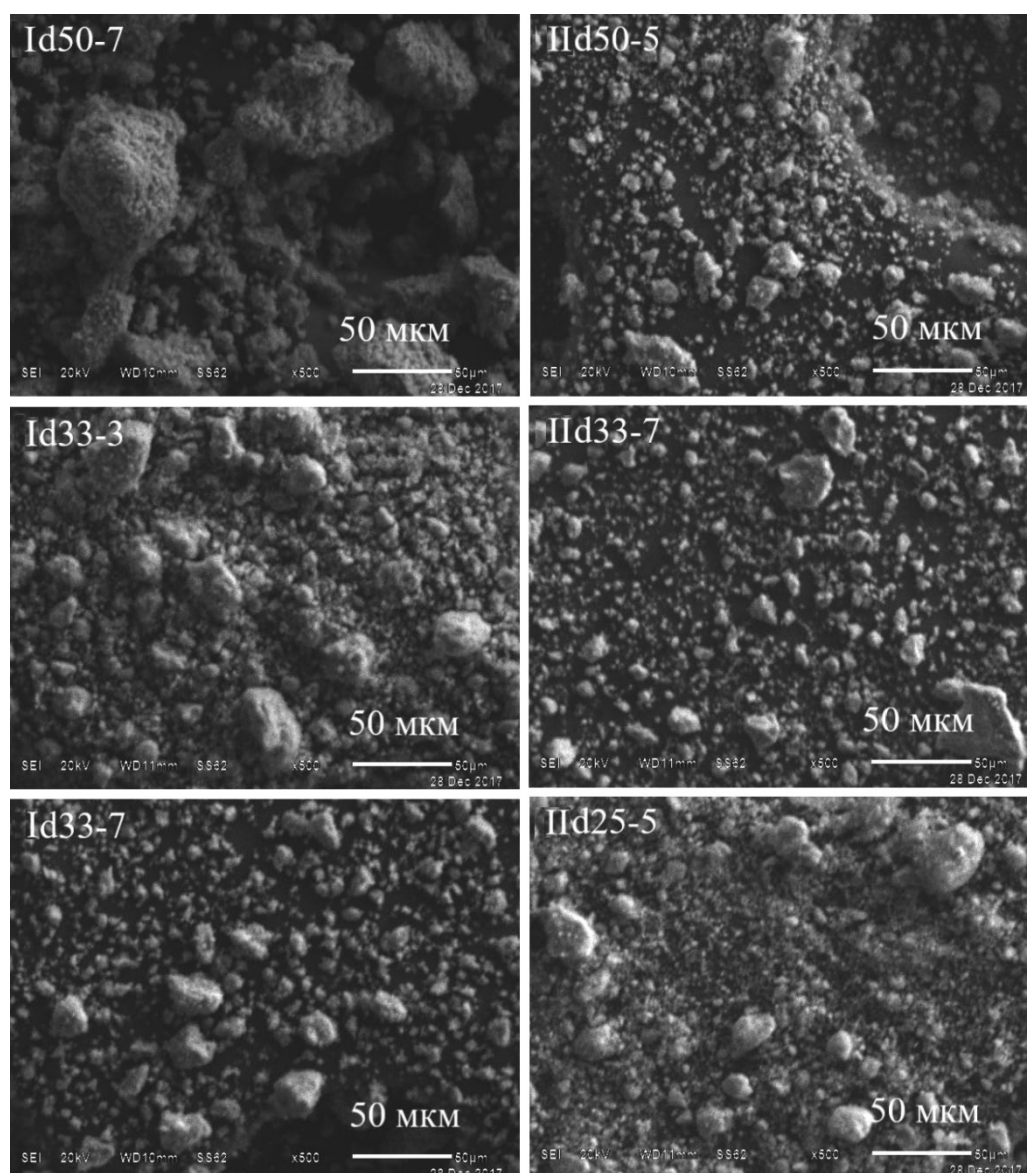


Рис. 2. СЭМ-изображения отдельных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5, 7 – длительность механической обработки, мин

духа способствует как диспергированию, так и формированию агрегативно-агломерационных структур минеральных частиц. Чтобы получить качественный для прессования порошок, длительность механической обработки должна составлять 7 мин, этому времени соответствует доза энергии 5.04 кДж/г.

Среднее содержания оксидов в массовых процентах и вычисленный силикатный модуль указывают на принадлежность природных цеолитов к высококремнистым (табл. 1). Силикатный модуль образцов из клиноптилолит-стильбитовой породы составляет 10–11, в то время как для образцов из клиноптилолитовой породы –

8–9. В результате увеличения дозы энергии с 2.16 до 5.04 кДж/г (Id33-3 и Id33-7) незначительно повышается силикатный модуль, а значит снижается сила и число кислотных центров. Увеличение содержания гидросульфата калия в составах образцов ожидаемо приводит к увеличению концентрации K_2O и SO_3 , а также уменьшению концентрации Na_2O . Повышение дозы механической энергии будет приводить к увеличению подвижности внекаркасных гидратированных катионов в системе алюмокремнекислородного каркаса. Это возможно не только благодаря увеличению концентрации катионов K^+ , но и за счет изменения степени их гидратации, благо-

Таблица 1. Среднее содержание оксидов и силикатный модуль для отдельных образцов

Образцы	Среднее содержание основных компонентов в минеральных образцах, мас. %										M _c = Si/Al
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	MgO	CuO	ZnO	
Id33-3	52.2±7.4	8.8±0.9	1.3±0.2	1.2±0.2	0.7±0.2	15.6±2.1	18.4±1.8	0	1.1±0.5	0.8±0.3	10.1
Id33-7	47.1±7.6	7.6±0.4	1.1±0.3	1.0±0.3	0.8±0.5	19.4±5.2	19.6±2.5	0	2.1±1.4	1.2±0.6	10.5
Id50-7	34.3±1.6	6.0±0.4	0.9±0.2	0	0.5±0.1	25.3±2.9	31.5±3.4	0	0.9±0.6	0.6±0.5	9.7
IId25-5	63.8±2.9	13.2±0.7	1.6±0.2	2.2±0.2	2.0±0.4	6.8±1.9	7.6±2.9	1.0±0.1	1.0±0.2	0.7±0.1	8.2
IId33-7	47.9±4.6	9.6±0.7	1.2±0.1	2.1±0.3	1.9±0.2	14.3±1.6	19.5±1.8	0.8±0.1	1.6±0.7	1.1±0.5	8.4
IId50-5	37.3±4.0	7.3±0.6	0.8±0.1	1.7±0.2	1.9±1.1	20.3±2.0	26.1±2.1	0.8±0.1	2.3±2.3	1.5±1.5	8.7

I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5, 7 – длительность механической обработки, мин

даря преобразованию механической энергии в тепловую вследствие локального разогрева при механохимической активации.

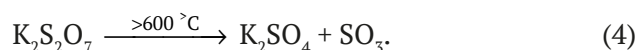
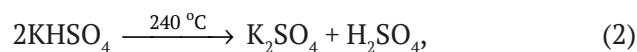
3.2. Изучение фазового состава

Рентгеновские дифрактограммы, механоактивированных (I5, I7, II5, II7) и механохимически модифицированных гидросульфатом калия клиноптилолитовых пород (Id50-7, Id33-7, IId50-5, IId33-7, IId25-7) представлены на рис. 3. Изменения интенсивностей и положения дифракционных пиков отражают трансформации в кристаллической структуре клиноптилолита после механической обработки. На рентгенограммах механоактивированных с кислой солью клиноптилолитов по сравнению с механоактивированными без добавок наблюдается повышение интенсивности рефлексов в 1.3–1.9 раз. Аморфное гало в области $2\theta = 10-35^\circ$ (Id33-7, IId33-7) свидетельствует о разупорядочении кристаллической структуры. Механохимическая обработка природных цеолитов совместно с солью приводит к изменению их фазового состава (рис. 3). Так, на дифрактограммах образцов Id50-7, Id33-7 и IId50-5 регистрируются рефлексы высокотемпературных фаз кристобаллита и тридимита вместо ожидаемого примесного кварца (табл. 2). Это указывает на полиморфный переход кварца в кристобаллит и согласуется с данными о продуктах механоактивации кварцевого сырья [25]. Относительная степень кристалличности клиноптилолита возрастает у образцов Id33-7 и IId25-5 и снижается у образцов Id50-7, IId50-5 и IId33-7. Выявлено, что соль присутствует после механоактивации совместно с стильбит-клиноптилолитовой и клиноптилолитовой породами в виде $K_3H(SO_4)_2$ и $KHSO_4$ соответственно. Известно, что особенностью первой из указанных солей является разупорядочение системы водородных связей при фазовых переходах и высокая протонная проводимость [26]. Помимо этого, на дифрактограм-

мах модифицированных гидросульфатом калия клиноптилолит-стильбитовых образцов нет кристаллических фаз стильбита и микроклина. Повышение электрической проводимости связано с аморфизацией, которая подтвердилась понижением относительной степени кристалличности клиноптилолита (образцы Id50-7, IId33-7, IId50-7). В то же время кристаллическая нанопористая структура клиноптилолита предоставляет каналы для эффективной диффузии катионов металлов и необходимую механическую прочность. Очевидно здесь важными будут не максимальные, а оптимальные значения степени кристалличности клиноптилолита в образцах.

3.3. Исследование термической устойчивости

На ДСК-кривых механоактивированных цеолитов наблюдаются эндоэффекты в температурной области 172–202 °C [22], которые объясняются удалением сорбционной воды. Аналогичные кривые механоактивированных совместно с гидросульфатом калия цеолитов в эквивалентных соотношениях содержат ряд эндоэффектов (рис. 4). При термическом разложении гидросульфата калия возможно протекание реакций (2) – (4).



Согласно результатам рентгенофазового анализа, в составах образцов регистрируются кристаллы соли $K_3H(SO_4)_2$ (табл. 2). Тогда эндоэффекты при 386 и 392 °C (IId50-3, Id50-3) можно отнести к фазовому переходу соли $K_3H(SO_4)_2$ в высокотемпературную тетрагональную фазу [26]. Эндотермические эффекты при 195–204 °C с четкой формой обусловлены структурным фа-

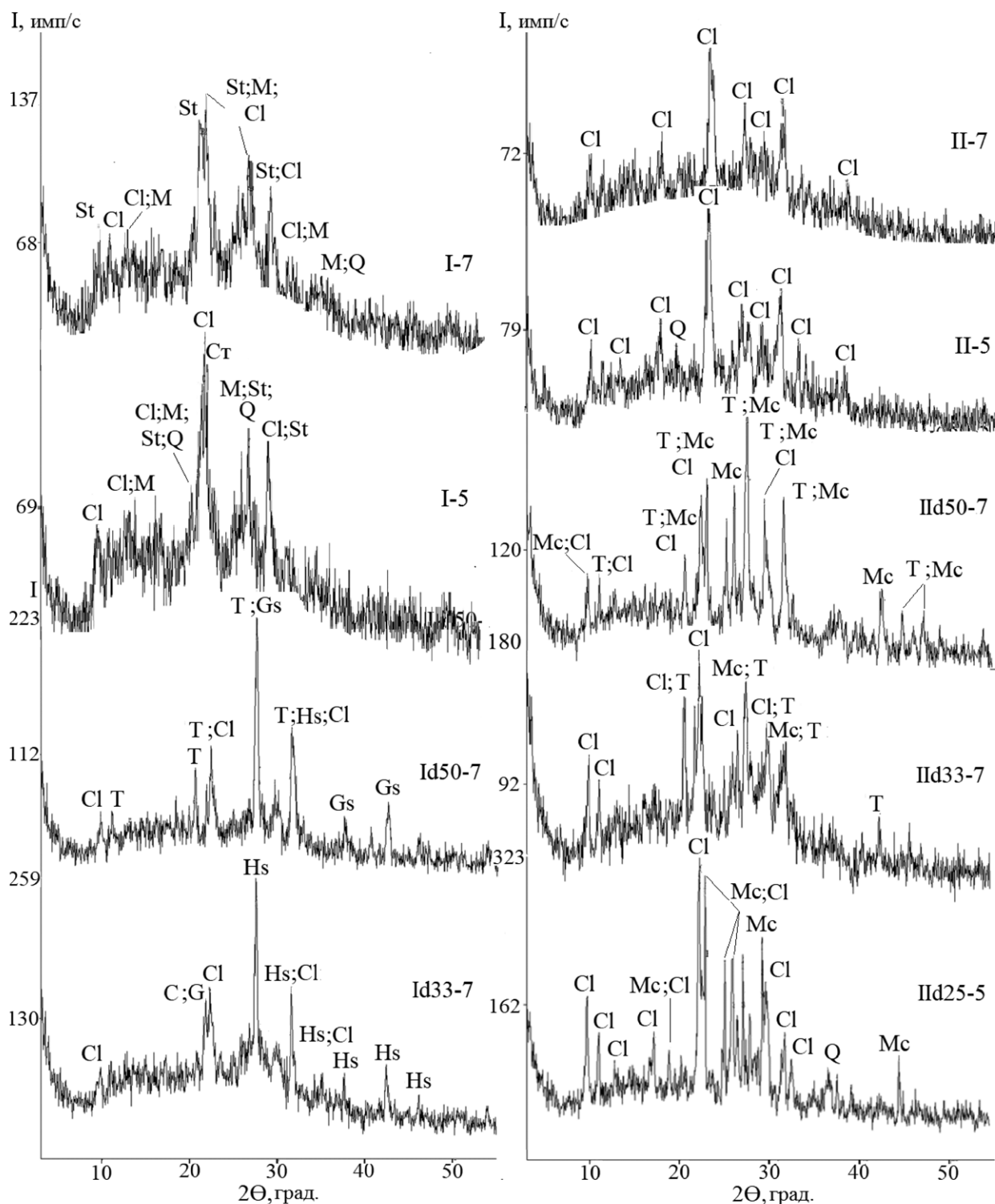


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы цеолитных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5; 7 – длительность механической обработки, мин; Cl – клиноптилолит; G – гейландит; St – стильбит; М – микроклин; Q – кварц; С – кристобалит; Т – тридимит; Mc – меркаллит; Hs – гидросульфат калия

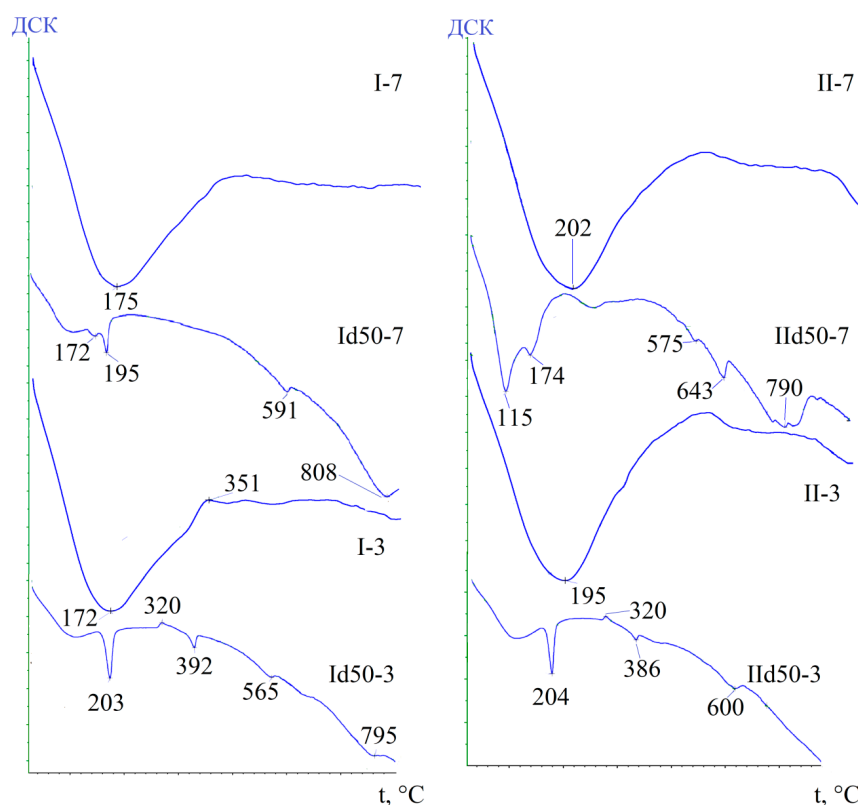


Рис. 4. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии отдельных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 50 – содержание гидросульфата калия (*d*), мас. %; 3, 7 – длительность механической обработки, мин

Таблица 2. Состав фаз, межплоскостные расстояния в области $2\theta = 20\text{--}25^\circ$, относительные интенсивности дифракционных рефлексов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности

Образцы	Фазовый состав	<i>d</i> , Å			<i>I</i> / <i>I</i> ₀			<i>k</i> _{отн} , %
I-7	St; Cl; M; Q	3.975	3.786	3.427	253	137	171	100
Id33-7	Hs; Cl; G; C	3.974	–	3.320	402	0	268	119
Id50-7	Hs; T; Cl	3.981	3.869	3.426	209	90	49	62
II-5	Cl	3.971	3.780	3.419	1000	297	484	100
IId25-5	Cl; Mc; Q	3.979	3.862	3.417	1000	465	427	106
II-7	Cl	3.982	–	3.434	1000	0	579	100
IId33-7	Mc; T; Cl	3.962	3.787	3.411	941	202	334	94
IId50-7	Mc; Cl; T	3.972	3.863	3.342	369	169	74	39

Cl: [00-025-1349] (Na,K,Ca)₆(Si,Al)₃₆O₇₂·20H₂O; G: [00-019-0211] CaAl₂Si₇O₁₈·7.5H₂O;

St: [00-022-0518] Ca₄Al₉Si₂₇O₇₂·32H₂O; M: [00-019-0932] KAlSi₃O₈; Q: [01-085-0794] SiO₂; C: [01-082-0512] SiO₂; T: [01-083-1339], [00-016-0152] SiO₂; Mc: [01-072-1247] KHSO₄; Hs: [00-052-0406] K₃H(SO₄)₂; I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25; 33; 50 – содержание гидросульфата калия (*d*), мас. %; 5, 7 – длительность механической обработки, мин

зовым переходом и беспорядком в кристаллической решетке KHSO₄ [27]. Их можно отнести к процессу плавления соли в механоактивированной цеолитной матрице. После семиминутной механической обработки наблюдается очевидное включение гидросульфатного аниона в систему водородных связей, и указанный эндо-

эффект в области 381–390 °C уже не регистрируется. Более того, наблюдаются уменьшенные в 2–3 раза эндотермические эффекты при 195 °C (Id50-7) и 174 °C (IId50-7). Следует отметить сохранение эндоэффектов в температурном интервале от 560 до 650 °C во всех образцах цеолитов с добавками гидросульфата калия.

Плавный ход термогравиметрических кривых механоактивированных цеолитов характерен для минерала клиноптилолита [19]. ТГ-кривые модифицированных гидросульфатом калия цеолитов, как и в случае модификации тригидратом гидрофосфата калия [19], имеют две –

три ступени потери веса (рис. 5). Выявлено, что остаточная масса механоактивированных эквивалентных составов клиноптилолитов с добавками кислой соли при 850 °С достигает 76–79 % (табл. 3). Процесс испарения сорбционной воды из исследуемых порошков с высокими ко-

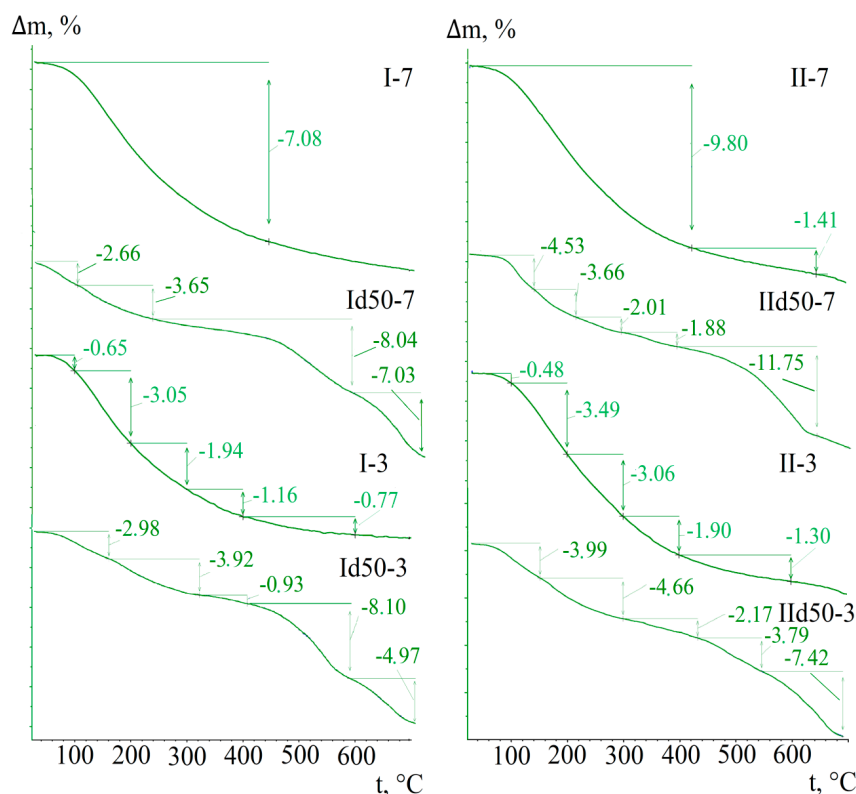


Рис. 5. Термогравиметрические кривые отдельных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 7 – длительность механической обработки, мин

Таблица 3. Минимумы ДТГ-кривых, потери массы при 850 °С, кажущаяся энергия активации дегидратации в уравнении Аррениуса в соответствии с отдельными моделями формальной кинетики: одномерной диффузии (D1), Гинстлинга–Броунштейна (D4), Бройдо

Образцы	ДТГ _{min} , °С	Δm_{850} , %	Модель D1		Модель D4		Бройдо*	
			R^2	E_a , кДж·моль ⁻¹	R^2	E_a , кДж·моль ⁻¹	R^2	E_a , кДж·моль ⁻¹
Ic50-3	93; 144; 307	9.95*	0.9688	34.19	0.9774	36.58	0.9883	30.74
Id50-3	119; 218	21.04	0.9936	43.20	0.9932	43.59	0.9994	32.17
Ic50-7	110; 142; 309	8.39*	0.9971	49.49	0.9955	51.27	0.9976	37.42
Id50-7	117; 169	21.40	0.9962	51.12	0.9960	51.60	0.9999	36.25
IIc50-3	140; 303	9.31	0.9983	45.48	0.9971	47.05	0.9978	35.10
IID50-3	121; 207	22.03	0.9760	42.20	0.9751	42.71	0.9938	31.84
IIc50-7	140; 293	10.00	0.9998	43.08	0.9994	44.94	0.9983	34.35
IID50-7	115; 174	23.57	0.9908	55.04	0.9902	55.79	0.9980	38.62

* – потери массы приведены при 700 °С [19], энергия активации дегидратации образцов с тригидратом гидрофосфата калия (с) рассчитана нами ранее [19]; I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 7 – длительность механической обработки, мин

эффицентами детерминации ($R^2 \geq 0.94$) можно описать формально-кинетическими уравнениями Бройдо и диффузионных моделей (табл. 3). Кажущаяся энергия активации дегидратации в температурной области 30–150 °C для образцов механоактивированных совместно с гидросульфатом калия в течение 3 и 7 минут сопоставимы с аналогичными показателями для цеолитов, модифицированных тригидратом гидрофосфата калия [19]. Кроме того, значения E_a на ~ 50 и на ~ 10–17 % ниже по сравнению с такими же показателями для контрольных образцов (I3, I7, II3, II7).

3.4. Анализ структуры

ИК-спектры исследуемых образцов (рис. 6) имеют характерные полосы поглощения, связанные с колебаниями связей Si-O-Si, Si-O-Al, O-H,

а также с наличием молекул воды в цеолитных каналах [22]. Полосы поглощения с максимумами в областях 1283–1287 и ~ 850; 885 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям S-O и S-O-H групп [27, 28], а при 577–579 см^{-1} – деформационным колебаниям O-S-O и ножничным колебаниям S-O-H групп [27]. Увеличение содержания кислой соли в составах минеральных образцов сопровождается увеличением числа полос поглощения в области 3050–2450 см^{-1} , связанных с сульфатными группами, а также увеличением интенсивности полос поглощения, принадлежащих OH-группам, связанным водородными связями. В ИК-спектрах образцов из клиноптилолит-стильбитовых пород, содержащих 25 мас. % гидросульфата калия, повышение дозы механической энергии сопровождается смещением ряда полос поглощения. Наблюдается смещение

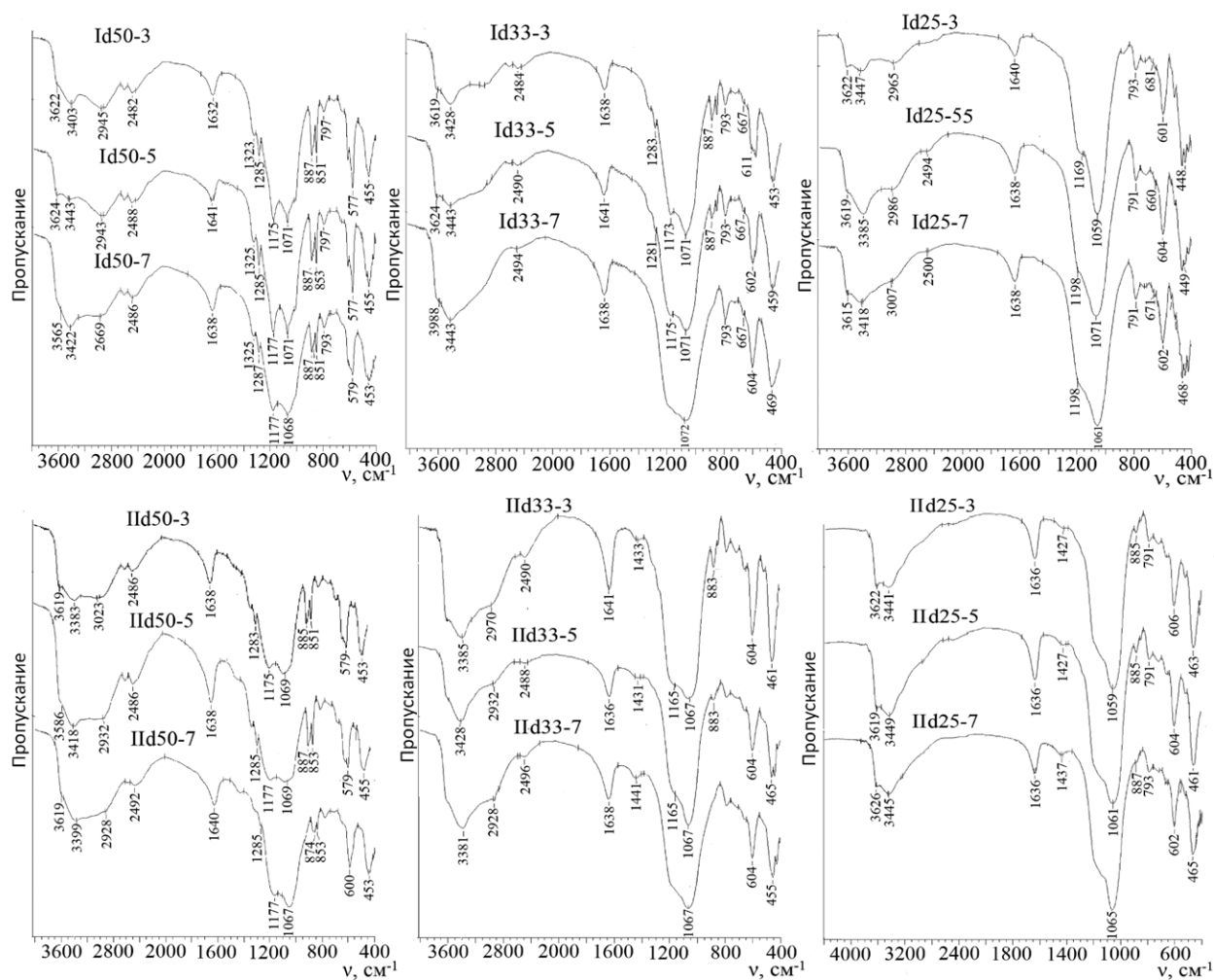


Рис. 6. Инфракрасные спектры цеолитных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5, 7 – длительность механической обработки, мин

в коротковолновую область полос, принадлежащих валентным колебаниям ОН-групп, и в длинноволновую область полос поглощения асимметричных валентных колебаний SO_4 при 1169 см^{-1} (Id25-х, где $x = 3, 5, 7$), а также в длинноволновую область полос поглощения валентных колебаний Si-O-Si (IId25-х, где $x = 3, 5, 7$). В ИК-спектрах образцов из клиноптилолитовой породы (II) появляются гидросульфатные полосы поглощения с максимумом при $885\text{--}887 \text{ см}^{-1}$, и наблюдаются небольшие смещения полос поглощения в длинноволновую область. Увеличение содержания кислой соли в цеолитной матрице приводит к значимым изменениям прежде всего в инфракрасной области колебаний ОН-групп. Водородные связи полимерной цепи HSO_4^- играют существенную роль в процессе проводимости и в полиморфном поведении KHSO_4 [29]. Дозы механической энергии 2.16 и 3.60 кДж/г вызывают близкие друг к другу структурные изменения, а уже семиминутная механическая обработка ($D = 5.04 \text{ кДж/г}$) приводит к более значимым смещениям полос поглощения. Больше всего водородносвязанных ОН-групп имеется в ИК-спектрах порошков с эквимассовым составом гидросульфата калия и цеолита (Id50-х, IId50-х, где $x = 3, 5, 7$). В этих случаях, наблюдаются преобразование полосы поглощения при $883\text{--}887 \text{ см}^{-1}$ в дублеты, например, 887 и 851 см^{-1} (Id50-3). Полосы поглощения, принадлежащие клиноптилолиту при $604\text{--}601 \text{ см}^{-1}$, уступают место полосам поглощения соли при $579\text{--}577 \text{ см}^{-1}$ (Id50-х, где $x = 3, 5, 7$; IId50-х, где $x = 3, 5$). Учитывая протонную проводимость гидросульфата калия и важную роль в формировании каналов проводимости водородных связей, можно ожидать улучшенных электрофизических свойств у минеральных образцов с эквимассовым составом.

3.5. Исследование физических свойств

Известно, что присутствие молекул воды в природных цеолитах способствует увеличению проводимости [30]. При ударно-сдвиговом механическом воздействии на воздушно-сухие клиноптилолитовые породы наблюдается локальный нагрев, который активизирует процесс десорбции воды из внутренних пор цеолитов [19]. Это объясняет снижение влажности на $\sim 9\%$ для механоактивированных природных цеолитов (I3, I7, II3, II7) (табл. 4). Повышение дозы механической энергии с 2.16 до 3.60 кДж/г вызывает изменение кристаллической структуры клиноптилолита, при котором конституционная вода из силанольных групп и выделяемая при взаимодействии их с гидросульфатом калия преобразуется в сорбционную. Вследствие этого повышается влагосодержание ($W, \%$) во всех модифицированных кислой солью цеолитных образцах, кроме Id50-5. При дальнейшем повышении дозы энергии до 5.04 кДж/г наблюдается снижение гигроскопической влаги, за исключением IId50-7. Снижение концентрации соли с 50 до 25 мас.% в модифицированных цеолитах имеет результатом увеличение гигроскопичности, за исключением IId25-7. Это можно объяснить формированием новой системы Н-связывания анионов соли и силанольных групп с участием молекул воды, а именно: $\text{S-O-H...H-O-H...H-O-Si}$.

Увеличение дозы подведенной удельной механической энергии на 2.88 кДж/г способствует возрастанию насыпной плотности образцов на $\sim 6\%$ (IId33-7) и 13–14 % (Id50-7, IId50-7, IId25-7). Истинная плотность порошков изменяется или практически не изменяется (Id25-7, IId50-7, IId25-7), или увеличивается на 5–6 % (Id50-7, Id33-7), уменьшается на 12 % (IId33-7). При этом пористость слоя составляет от 40 %

Таблица 4. Физические характеристики модифицированных цеолитных образцов

Образцы	$\rho_n, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{н}}, \text{г/см}^3$	$\varepsilon_{\text{сп}}, \%$	$W, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{см}^2/\text{г}$	Образцы	$\rho_n, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{н}}, \text{г/см}^3$	$\varepsilon_{\text{сп}}, \%$	$W, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{см}^2/\text{г}$
Id50-3	1.16	2.06	44	3.3	4870	IId50-3	1.10	2.18	58	3.4	5410
Id50-5	1.28	2.16	41	3.0	5950	IId50-5	1.19	2.11	60	4.3	3950
Id50-7	1.33	2.17	39	3.0	2630	IId50-7	1.25	2.22	64	4.5	3840
Id33-3	1.15	2.10	45	3.7	4710	IId33-3	0.88	2.37	52	4.8	10140
Id33-5	1.15	1.96	41	4.5	3480	IId33-5	0.98	2.04	50	5.0	6480
Id33-7	1.09	2.23	44	3.7	6200	IId33-7	0.93	2.08	48	5.0	7140
Id25-3	1.05	2.05	49	4.6	6950	IId25-3	0.78	2.14	40	4.7	13300
Id25-5	1.08	2.09	48	5.5	7120	IId25-5	0.81	2.14	42	4.9	13800
Id25-7	1.03	2.09	51	4.2	8500	IId25-7	0.88	2.15	47	4.3	11650

I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5, 7 – длительность механической обработки, мин

(IId25-3) до 64–65 % (IId50-7, Id50-5, Id50-7). Подобные изменения объясняются процессами диспергирования-агломерации, образованием аморфной фазы, дегидратацией, перестройкой системы пор в результате механохимической активации. Удельная площадь поверхности модифицированных солью клиноптилолитовых пород после 7 минут механоактивации уменьшается в 1.4 раза по сравнению с 3 минутами такого воздействия (IIdx-3 и IIdx-7, где $x = 25, 33, 50$, табл. 4). Эта же характеристика клиноптилолит-стильбитовых пород, напротив, увеличивается в 1.2–1.3 раза (Id25-7, Id33-7), за исключением образца Id50-7, удельная поверхность которого в сравнении с Id50-3 уменьшилась в 1.9 раз.

Гранулометрический состав и электрофизические характеристики отдельных механически

прочных модифицированных гидросульфатом калия и механоактивированных цеолитных образцов представлены в табл. 5. Увеличение времени механоактивационного воздействия ожидаемо приводит к повышению массовой доли частиц размерами 71; 80 (Id50-5) и 140; 320 мкм (IId50-5).

На рис. 7 приведена зависимость электропроводности таблетированных образцов от температуры в аррениусовских координатах. Наивысшее значение электропроводности среди исследуемых образцов при 25 и 100 °C имеет IId50-3 (табл. 5). Энергии активации проводимости для механоактивированных без добавок и с гидросульфатом калия клиноптилолит-стильбитовых пород составили 0.17–0.18 [19] и 0.70–0.75 эВ. Для аналогичных образцов из клиноптилолитовой породы такие же характеристики равны 0.60–0.63 [19]

Таблица 5. Гранулометрический состав, удельная электропроводность при 25 и 100 °C, энергии активации проводимости, коэффициент детерминации зависимости $\ln(\sigma) = f(1/T)$

Образцы	Содержание фракций микронных частиц, мас. %					Электропроводность при разных температурах (°C): $\sigma \cdot 10^6, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$		E_a , эВ	R^2
	≥ 630	320	140	80	≤ 71	25	100		
Id50-3	0.4	5.0	44.3	47.4	2.9	0.25	74.34	0.74	0.9379
Id50-5	1.9	7.9	29.7	50.4	10.1	0.34	88.84	0.75	0.9785
Id33-3	6.1	5.0	25.5	54.7	8.8	0.45	57.94	0.70	0.9280
IId50-3	0.5	4.9	54.6	35.6	4.3	0.85	426.47	0.73	0.8925
IId50-5	0.4	7.1	70.1	21.1	1.3	0.62	145.66	0.66	0.9063
IId33-3	1.1	4.9	81.0	10.3	2.8	0.08	71.48	0.91	0.9027

E_a – энергия активации проводимости в температурном интервале 25 – 100 °C; R^2 – коэффициент детерминации линейной зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$; I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5 – длительность механической обработки, мин

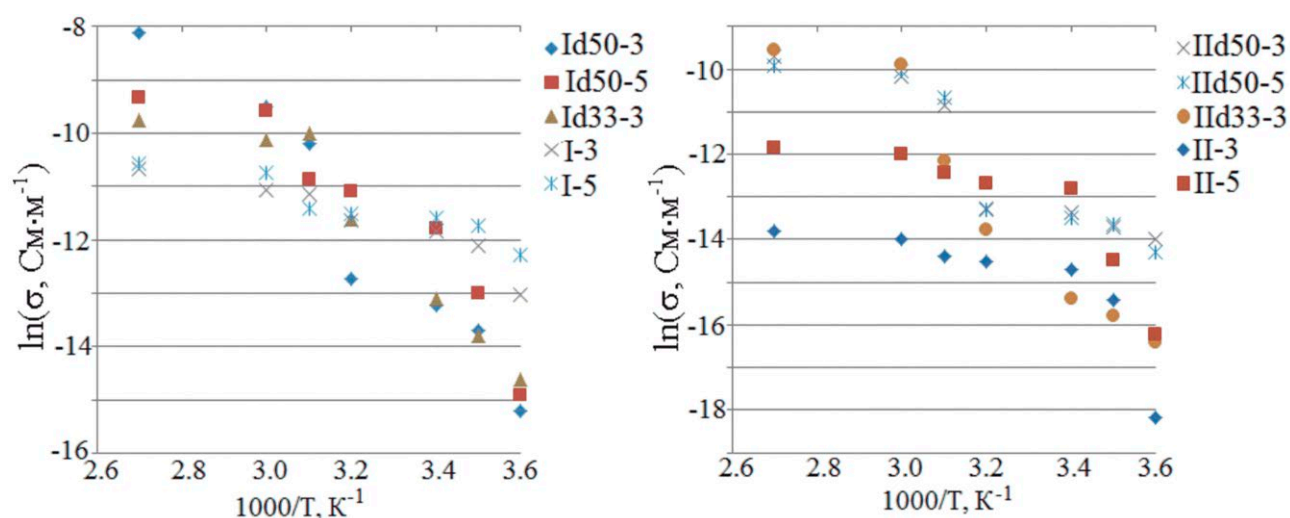


Рис. 7. Зависимости логарифма удельной проводимости от обратной температуры для прессованных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5 – длительность механической обработки, мин

и 0.66–0.91 эВ. Коэффициенты детерминации линейных зависимостей $\ln \sigma = f(1/T)$ при этом имеют значения от 0.90 до 0.98. У клиноптилолитовой породы, модифицированной гидросульфатом калия в эквимассовом соотношении после механоактивации с дозой энергии 2.16 кДж/г, регистрируется наивысшее значение удельной электропроводности $\sigma = 4.26 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Это соизмеримо с проводимостью для подобного образца, модифицированного тригидратом гидрофосфата калия [19]. Однако энергия активации проводимости в случае гидросульфата калия у образцов выше почти в 2 раза.

4. Заключение

Из воздушно-сухой смеси клиноптилолит-стильбитовой (клиноптилолитовой) пород и гидросульфата калия в соотношениях 3:1, 2:1, 1:1 получены минеральные порошки в виброистрателе ИВЧ-3 с ударно-сдвиговым воздействием и дозой энергии 2.16, 3.60, 5.04 кДж/г. Прессованные образцы при 25 °С имели значения удельной электропроводности порядка $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Кратковременное механическое воздействие в течение 3–7 мин на клиноптилолитовые породы совместно с солью привело к аморфизации стильбита и микроклина, полиморфному переходу кварца в кристобаллит и тридимит, а также к разному фазовому состоянию соли (KHSO_4 , $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$). При эквимассовом соотношения компонентов в составах и дозе механической энергии 5.04 кДж/г сформировалась система соединенных водородными связями силанольных групп и протонсодержащих гидросульфатных анионов, представляющих возможные каналы проводимости. При 25 и 100 °С электропроводность образца эквимассового состава на основе клиноптилолитовой породы и гидросульфата калия с дозой энергии 2.16 кДж·г⁻¹ составляет $\sim 8.5 \cdot 10^{-7}$ и $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно. Ранее полученные результаты указывают, что ионы HPO_4^{2-} лучше встраиваются в структуру цеолита и эффективнее переносят заряд, чем HSO_4^- . Цеолиты с добавкой гидросульфата калия из-за наличия взаимодействия и высокой гигроскопичности менее перспективны для практического использования в электрохимических устройствах в сравнении с цеолитами с добавкой тригидрата гидрофосфата калия.

Заявленный вклад авторов

Солобоева Т. П. – концепция исследования, проведение исследования, написание и редактирование текста, итоговые выводы. Дабижа О. Н. – концепция исследования, развитие методоло-

гии, редактирование текста, итоговые выводы, научное руководство. Батухтин А. Г. – концепция исследования, ресурсное обеспечение исследования, участие в обсуждении результатов, оценка перспектив исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Lesiak P. Zeolites as catalysts: a review of the recent developments. *Jntes*. 2023;2: 065–073. <https://doi.org/10.53412/jntes-2023-2-4>
2. Лузанова В. Д., Рожманова Н. Б., Ланин С. Н., Нестеренко П. Н. Применение цеолитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023;23 (4): 691–704. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11576>
3. Stocker K., Ellersdorfer M., Lehner M., Raith J. G. Characterization and utilization of natural zeolites in technical applications. *BHM Berg- Und Hüttenmännische Monatshefte*. 2017;162 (4): 142–147. <https://doi.org/10.1007/s00501-017-0596-5>
4. Grifasi N., Ziantoni B., Fino D., Piumetti M. Fundamental properties and sustainable applications of the natural zeolite clinoptilolite. *Environmental Science and Pollution Research*. 2024; 32: 27805–27840. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33656-5>
5. Barbosa J. C., Gonçalves R., Costa C. M., ... Lanceros-Méndez S. Metal-organic frameworks and zeolite materials as active fillers for lithium-ion battery solid polymer electrolytes. *Materials Advances*. 2021;2(12): 3790–3805. <https://doi.org/10.1039/d1ma00244a>
6. Li M., Chi X., Yu J. Zeolite-based electrolytes: a promising choice for solid-state batteries. *PRX Energy*. 2022;1(3): 1–16. <https://doi.org/10.1103/prxenergy.1.031001>
7. Shi H., Zhang J., Li J. The effect of guest cations on proton conduction of LTA zeolite. *RSC Advances*. 2021;11(10): 5393–5398. <https://doi.org/10.1039/d0ra09917a>
8. Kalogeris J. M., Vassilikou-Dova A. Molecular mobility in microporous architectures: conductivity and dielectric relaxation phenomena in natural and synthetic zeolites. *Crystal Research and Technology*. 1996;31(6): 693–726. <https://doi.org/10.1002/crat.2170310602>
9. Болотин О. А., Гончарук В. П., Болога М. К., Митина Т. Ф., Поликарпов А. А., Кострюкова Н. В. Активация цеолита в магнитоожигненном слое. *Электрические свойства материалов*. 2024;60:050–055. <https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.3.50>
10. Buzimov A. Y., Kulkov S. N., Gömze L. A., Géber R., Kocserha, I. Effect of mechanical treatment on the structure and properties of natural zeolite. *Perspektivnye Materialy*. 2018;9(5):031–039. <https://doi.org/10.30791/1028-978x-2018-4-31-39>
11. 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;49(3): 293–305. <https://doi.org/10.1134/S1087659623600059>

12. Астапова Е. С., Павлов С. С., Астапов И. А. Определение структурных характеристик и удельной проводимости Na-BK-цеолита, содержащего нанопорошки Mo, W, Ni. *Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 4: Естественно-математические и технические науки*. 2012;2(4): 31–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18055827>

13. Rainer D. N., Morris R. E. New avenues for mechanochemistry in zeolite science. *Dalton Transactions*. 2021;50(26): 8995–9009. <https://doi.org/10.1039/d1dt01440d>

14. Никашина В. А., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., ... Шумская Л. Г. Влияние механической активации на свойства природных цеолитов. *Неорганические материалы*. 2011;47(12): 1470. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17237980>

15. Бебия А. Г., Гуляев П. Ю., Милукова И. В. Изменение физико-химических свойств клиноптилолита после механической активации. *Вестник Югорского государственного университета*. 2015;2(37): 058–061. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24989138>

16. Величкина Л. М., Зайковский В. И., Барбашин Я. Е., Рябова Н. В., Перевезенцев С. А., Восмеригов А. В. Изменение физико-химических свойств никельсодержащего цеолита ZSM-5 при механической обработке. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020;28(4): 378–386. <https://doi.org/10.15372/khur2020242>

17. Овсяк Н. Н., Горайнов С. В. Аморфно-аморфный фазовый переход в цеолитах. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2006;83(3): 138–142. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9185638>

18. Buzimov A. Y., Eckl W., Gömze L. A., Kocserha I., Kurovics E., Kulkov A. S., Kulkov S. N. Effect of mechanical treatment on properties of Si-Al-O zeolites. *Epitoanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2018;70(1): 023–026. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2018.5>

19. Dabizha O. N., Soloboeva T. P., Kalinina M. V., Shilova O. A. Structure formation and electrophysical properties of natural zeolites mechanically activated with potassium hydrophosphate to produce solid electrolytes. *Glass Physics and Chemistry*. 2024;50(4): 428–443. <https://doi.org/10.1134/S1087659624600996>

20. de Izarra A., Coudert F. X., Fuchs A. H., Boutin A. Molecular simulation of the impact of defects on electrolyte intrusion in zeolites. *Langmuir*. 2023;39(51): 19056–19063. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03306>

21. Ponomareva V. G., Lavrova G. The investigation of disordered phases in nanocomposite proton electrolytes based on MeHSO₄ (Me = Rb, Cs, K). *Solid State Ionics*. 2001;145: 197–204. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00957-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00957-2)

22. Дабижа О. Н., Дербенева Т. В., Хамова Т. В., Шилова О. А. Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности. *Неорганические материалы*. 2021;57(4): 419–428. <https://doi.org/10.31857/s0002337x21040035>

23. Soloboeva T. P., Dabizha O. N. Investigation of electrical conductivity of mechanically activated clinoptilolite rocks. In: *Fundamental Bases of Mechanochemical*

Technologies: VI International conference, 21-24 November 2022, Novosibirsk. Novosibirsk: ISSCM SB RAS, 2022. p. 46.

24. Ратько А. И., Иванец А. И., Кулак А. И., Морозов Е. А., Сахар И. О. Термическое разложение природного доломита. *Неорганические материалы*. 2011;12(47): 1502–1507. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17237985>

25. Косенко Н. Ф., Смирнова М. А. Механостимулированные полиморфные переходы кварца. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2012;7-8: 7–13. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17889319>

26. Selezneva E. V., Makarova I. P., Grebenev V. V., ... Choudhury R. R. The changes of thermal, dielectric, and optical properties at insertion of small concentrations of ammonium to K₂H(SO₄)₂ crystals. *Crystallography Reports*. 2018;63: 553–562. <https://doi.org/10.1134/s1063774518040247>

27. Swain D., Bhadrani V. S., Pradhan G. K., Bhat S. V., Narayana C., Rao C. B. H. Superionic phase transition in KHSO₄: a temperature-dependent raman investigation. *Journal of Physical Chemistry A*. 2010;114(37): 10040–10044. <https://doi.org/10.1021/jp103005g>

28. Periasamy A., Muruganand S., Palaniswamy M. Vibrational studies of Na₂SO₄, K₂SO₄, NaHSO₄ and KHSO₄ crystals. *RASAYAN Journal of Chemistry*. 2009;2(4): 981–989. Режим доступа: <https://rasayanjournal.co.in/vol-2/issue-4/34.pdf>

29. Payan F., Haser R. On the hydrogen bonding in potassium hydrogensulphate. Comparison with a previous crystal structure determination. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1976;32(6): 1875–1879. <https://doi.org/10.1107/s0567740876006572>

30. Cura Ö., Ajjaq A., Çağırtekin A., Cavdar S., Acar S. Low-energy ball milling effect on the dielectric response and electrical transport mechanisms of natural clinoptilolite zeolites in a wide temperature range. *Materials Today Communications*. 2021;29: 102964. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102964>

Информация об авторах

Солобоева Татьяна Петровна, соискатель ученой степени, Забайкальский государственный университет, (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5461-2668>
laperdina.lapi@yandex.ru

Дабижа Ольга Николаевна, к. х. н., доцент, доцент кафедры химии, Забайкальский государственный университет (Чита, Российская Федерация); с. н. с. лаборатории неорганического синтеза, Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8633-8082>
dabiga75@mail.ru

Батухтин Андрей Геннадьевич, д. т. н., доцент, декан энергетического факультета, Забайкальский государственный университет (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9134-0873>
batuhtina_ir@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2025; одобрена после рецензирования 18.04.2025; принята к публикации 15.05.2025; опубликована онлайн 25.12.2025