

ПОРИСТЫЙ ЖЕЛЕЗО-КАЛИЕВООКСИДНЫЙ КОМПОЗИТ

© 2022 г. А. Ю. Бугаева^{1, *}, Л. Ю. Назарова¹, Е. М. Тропников²,
В. А. Белый¹, Ю. И. Рябков¹

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 Россия

²Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Поступила в редакцию 28.06.21 г.

После доработки 26.07.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Способ получения пористого железо-калиевооксидного композита с бидисперсной структурой включает импрегнирование выгорающей микродобавки диоксанлигнина березы продуктами гидролиза солей, полученных с использованием способов осаждения и золь-гель. Методами синхронного термического, рентгенофазового, рентгеноспектрального анализов и сканирующей электронной микроскопии изучено влияние количества диоксанлигнина березы и способов получения шихты на процессы фазообразования в многокомпонентном железо-калиевооксидном композите. Методом низкотемпературной физической сорбции азота определены текстурные характеристики композита. Композит предназначен для применения в качестве сорбентов, носителей катализаторов, фильтрующих и теплозащитных материалов, пламегасителей и звукопоглотителей.

Ключевые слова: диоксанлигнин березы, ферриты калия, фазообразование, микроструктура, текстурные характеристики

DOI: 10.31857/S0132665121060056

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы находят свое применение в медицинской, химической и нефтехимической промышленности в качестве сорбентов, носителей катализаторов, фильтрующих и теплозащитных материалов, пламегасителей и звукопоглотителей. Одним из способов получения пористых материалов является введение в шихту выгорающих добавок.

Синтез композитов осуществляется при высоких температурах, стимулирующих рост и агрегацию кристаллов. Эти процессы компенсируются действием промотирующих добавок [1–3]. Формирование композитов на основе железо-калиевооксидных систем с бидисперсной пористой структурой является принципиальной проблемой их синтеза [4]. Преимущества такой структуры по сравнению с монодисперсной заключаются в наибольшей степени использования внутренней поверхности материала [5]. Увеличение площади удельной поверхности, размера и объема пор [6] ведет к повышению гигроскопичности и хрупкости материала [7]. Введение промотирующих и выгорающих добавок способствует получению пористого композита при высоких температурах.

Пористую керамику с полидисперсной структурой на основе диоксида кремния [8], с мезопорами диаметром до 30 нм, макропорами диаметром 10 мкм и ультрамакропо-

рами диаметром 50 мкм, можно назвать наиболее близким аналогом композита с бидисперсной структурой. Композит получен с использованием в качестве выгорающих добавок: муки (длиной частиц 10–20 мкм и их диаметром 2 мкм), крахмала (диаметром частиц 5–70 мкм), микроцеллюлозы (длиной волокон 10–30 мкм, диаметром ~2–5 мкм), технической сажи (диаметром частиц 50 нм). Значительное количество (2–25 мас. %) указанных выгорающих добавок повышает риск разрушения материала за счет большого количества и размера макропор и ультрамакропор.

В работе [9] показано применение порошковой целлюлозы (ПЦ) в качестве выгорающей добавки (1–3 мас. %) для получения пористого композита на основе железо-калиевооксидных систем, обладающего гомогенностью состава и содержащего незначительное количество моноферрита калия. ПЦ обладает следующими характеристиками: молярное соотношение С/О 1.2, удельная поверхность 6.00 м²/г, общий объем пор 0.007 см³/г, средний диаметр пор 4.8 нм, средний диаметр частиц ~2.5 мкм. Низкое значение молярного соотношения С/О и текстурные характеристики ПЦ являются недостатками использованной выгорающей добавки.

Лигнин березы – представитель лигнинов лиственных пород древесины хорошо изучен. В работе [10] были исследованы макромолекулярные характеристики диоксанлигнина березы и его химическая структура. Компактные гидродинамические размеры макромолекул лигнина березы и их разветвленность определяют потенциальные области его применения – в качестве наполнителей, сорбентов, носителей катализаторов и выгорающих добавок. Ранее диоксанлигнин березы (ДЛБ) не был использован для получения железо-калиевооксидного композита с бидисперсной структурой. В данном исследовании на примере ДЛБ подобраны условия для использования лигнинов лиственных пород древесины, выделенных органосольвентными методами, в качестве выгорающих добавок. ДЛБ имеет следующие характеристики: молярное соотношение С/О 2.4, удельная поверхность 30.00 м²/г, общий объем пор 0.055 см³/г, средний диаметр пор 1.8 нм, средний диаметр частиц 3 мкм и использован в качестве выгорающей добавки в количестве 0.125–0.250 мас. %. Учитывая различия химического строения и термической устойчивости ПЦ и ДЛБ, уменьшено количество используемой микродобавки ДЛБ в 8–12 раз от количества добавки ПЦ.

Цель данной работы – синтез пористого многокомпонентного композита с применением диоксанлигнина березы, исследование процессов фазообразования, изучение микроструктуры и характеристик полученного композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использованы кристаллогидрат нитрата железа (III) марки “хч”, кристаллогидрат нитрата церия (III) марки “хч”, нитрат калия марки “хч”, оксид молибдена (VI) марки “хч”, оксид титана (IV) марки “осч”, карбонат кальция марки “ч”, тетраэтоксисилан (ТУ6-09-11 053-94) и ДЛБ, взятые в стехиометрическом соотношении. ДЛБ выделен и очищен по методике [11].

Приготовление шихты композита включает импрегнирование выгорающей микродобавки диоксанлигнина березы продуктами гидролиза солей, полученных с использованием способов соосаждения и золь-гель, высушивание и дальнейшую термообработку на воздухе. Образцы композита в виде таблеток сформованы методом полусухого прессования и обожжены ступенчато на воздухе в интервале температур 20–700°С, со скоростью нагрева ($V_{\text{нагр}}$) 10°С/мин и изотермической выдержкой в течение 3 ч.

Объектом исследования представлен композит, полученный из шихты с соотношением компонентов, мас. %: [Fe₂O₃ : K₂O : MoO₃ : CeO₂ : CaO : TiO₂ : MgO : SiO₂] : ДЛБ = (100 – x)[56.71 : 20.88 : 11.55 : 6.38 : 3.68 : 0.58 : 0.11 : 0.11] : x, где x – 0–0.250.

Приводимые значения T_1/T_2 , содержания фаз, среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР), отвечали значениям, полученным способами соосаждения и золь-гель соответственно.

Изучение термических превращений ДЛБ и ксерогелей композита проведено методом синхронного термического анализа (ТГ-ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PC. Измерения осуществлены в динамическом режиме в интервале температур 25–200°C со скоростью нагрева $V_{\text{нагр}}$ 1°C/мин и 200–800°C с $V_{\text{нагр}}$ 10°C/мин для образца ДЛБ и в интервале температур 25–200°C с $V_{\text{нагр}}$ 1°C/мин и 200–1200°C с $V_{\text{нагр}}$ 10°C/мин для образцов композита в алундовых тиглях на воздухе. Ошибка измерений составила $\pm 1\%$.

Оценка вклада значения энтальпии термодеструкции ДЛБ в общее значение энтальпии, выделяющейся при протекании процессов в результате термообработки композита, проведена на основании расчета энтальпии в характерных для них температурных интервалах с использованием программы NETZSCH Proteus®.

Для идентификации фазового состава исходного ДЛБ и образцов композита использован метод рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRD-6000 Shimadzu, излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Полнопрофильный анализ рентгенодифракционных картин и уточнение структур методом Ритвельда проведены с помощью программы PowderCell v.2.4 [12] и базы данных ICSD [13]. Оценка размера ОКР в полученных образцах композита осуществлена по уширению дифракционных линий с использованием формулы Селякова–Шеррера [14]. Ошибка измерений составила $\pm 1\%$.

Морфология, структура образцов композита и их элементный состав исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе VEGA3 TESCAN 3 LMN с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 Oxford Instruments.

Измерение площади удельной поверхности, объема пор, диаметра пор ДЛБ и образцов композита проведено методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе Quantachrome Nova 1200a. Ошибка измерений составила $\pm 3\%$.

Оценка размера частиц ($d_{\text{ср}}$) в порошках выполнена по результатам определения величины их удельной поверхности [15]. Определение пикнометрической плотности ($\rho_{\text{пикн}}$) ДЛБ и образцов композита проведено согласно ГОСТ 31992.1-2012 (ISO 2811-1:2011).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав изучаемого композита сопоставим с химическим составом композита, полученного с использованием ПЦ в качестве выгорающей добавки [9].

Подобно окислительной термодеструкции древесины всех пород [16], по результатам исследования исходного ДЛБ методом ТГ-ДСК, десорбция физически связанной воды происходит в интервале температур 33–180°C (эндоэффекты, минимумы 50, 109 и 148°C). Процессы термодеструкции ДЛБ (дегидратация, деполимеризация и окисление) протекали последовательно в интервале температур 230–730°C. Процессам термодеструкции отвечают эффекты: максимумы 298°C (экзо), 424°C (экзо), 550°C (экзо), минимум 557°C (эндо) и максимум 652°C (экзо) соответственно.

По результатам изменения температурных интервалов термических процессов, протекающих в шихте композита, установлено, что увеличение количества ДЛБ в составе шихты понизило температуру протекания эндотермических (термодеструкция ДЛБ, разложение NH_4NO_3 , образование $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$) и экзотермических (окисление оксидов железа до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и первичная рекристаллизация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) процессов и сузило их температурные интервалы при обоих способах получения композита. В то же время увеличение количества ДЛБ в составе шихты привело к расширению температурных интервалов протекания эндо- (образование K_2MoO_4 и испарение ферритов) и экзотермических (образование K_2MoO_4 и собирательная рекристаллизация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

процессов при обоих способах получения композита. Определено, что с увеличением количества ДЛБ в составе шихты остальные эндо- и экзотермические процессы протекают разнонаправленно в зависимости от способа получения композита (табл. 1).

По результатам расчета определено значение энтальпии термодеструкции исходного ДЛБ, равное 11295 Дж/г. С введением выгорающей микродобавки 0.125 и 0.250 мас. % ДЛБ в состав шихты композита вклад энтальпии термодеструкции ДЛБ в общее значение энтальпии экзотермических процессов составил, %, 5.40/4.00 и 8.20/4.80 соответственно.

При повышении температуры одновременно прошли процессы термодеструкции ДЛБ, катализируемые присутствующими оксидами [9], и фазообразования сложных оксидов, стимулированные тепловыми эффектами термодеструкции ДЛБ. Следует учесть, что введение оксида церия CeO_2 в железо-калиевооксидную систему привело к смещению эндоэффектов образования моноферритов калия KFeO_2 в сторону больших, а полиферритов калия $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ – меньших температур, вследствие чего произошло перераспределение ферритных фаз [2]. При обоих способах получения сместилось начало температур образования KFeO_2 в область низких температур на $64^\circ\text{C}/1^\circ\text{C}$ и на $62^\circ\text{C}/110^\circ\text{C}$, а $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ – на $170^\circ\text{C}/58^\circ\text{C}$ и $169^\circ\text{C}/97^\circ\text{C}$ при использовании 0.125 и 0.250 мас. % ДЛБ соответственно (табл. 1). Показано, что снижение температур начала образования KFeO_2 и $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ зависит от количества микродобавки ДЛБ при использовании золь-гель способа для приготовления шихты, но не зависит в случае применения способа соосаждения солей.

Температуры завершения процессов, идущих с изменением массы, с применением 0.125 и 0.250 мас. % ДЛБ и использованием способа соосаждения повысились на 110°C , а с использованием золь-гель способа эти температуры снизились на 37 и 179°C соответственно (табл. 1).

Таким образом, методом ТГ-ДСК определено комплексное влияние как количества микродобавки ДЛБ, так и способа получения на температуры завершения процессов фазообразования.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, в образцах, обожженных при идентичных условиях, найдено сходство влияния способов получения на фазовый состав образцов композита. В конечных продуктах отсутствуют оксигидроксидные фазы железа. Следовательно, при обоих способах процессы дегидратации оксигидроксидных фаз и их фазовые переходы в оксид железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3] ускорились, о чем свидетельствует снижение температуры получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (табл. 1).

В образцах, обожженных при температуре 700°C , в отсутствие ДЛБ, идентифицированы фазы оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (76/68 об. %), оксида церия CeO_2 (11/18 об. %) и молибдата калия K_2MoO_4 (13/14 об. %). Введение в шихту 0.250 мас. % ДЛБ повлияло на изменение фазового состава образцов, обожженных при той же температуре. Количество фазы K_2MoO_4 увеличилось до 43/25 об. %. С использованием обоих способов образовалась фаза KFeO_2 (10 об. %). В отсутствие ДЛБ ферриты калия в композите формируются до 800°C . С введением в шихту ДЛБ температура образования ферритов калия снижена на 100°C . Аналогичное понижение температуры образования ферритов калия определено для композита с введением в шихту выгорающей добавки ПЦ [9].

В отсутствие промоторов средний размер ОКР $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (650°C) равен 58 нм. В присутствии промоторов CeO_2 и K_2O [2] размер ОКР $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшился до 35 нм. В изучаемом нами композите, имеющем в своем составе набор промоторов K_2O , MoO_3 , CeO_2 , CaO , TiO_2 , MgO и SiO_2 , средний размер ОКР $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшился до 27/28 нм. С введением ДЛБ в шихту средний размер ОКР уменьшился до 23 нм с использованием способа соосаждения и практически не изменился с использованием золь-гель способа (30 нм). Снижение среднего размера ОКР $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в полученном композите

Таблица 1. Процессы, протекающие в шихте композита, в зависимости от количества микродобавки ДЛБ и способа получения

Протекающий процесс	Интервалы термических эффектов, °С					
	х, мас. %					
	0		0.125		0.250	
Тепло-вой эффект	Способы получения шихты					
	соосаждение	золь-гель	соосаждение	золь-гель	соосаждение	золь-гель
Удаление адсорбированной H ₂ O [17]	25–170	25–147	25–150	25–172	25–133	25–172
Окисление ДЛБ	эндо		25–150	25–172	25–133	25–172
Термодеструкция ДЛБ	эндо		230–698	172–730	196–698	172–600
	эндо		550–648	550–648	553–642	553–642
Разложение NH ₄ NO ₃ , Mg(OH) ₂ , Ce(OH) ₄ , Fe(OH) ₃ [18]	170–335	147–342	255–300	151–304	263–326	146–307
	эндо		326–698	304–740	326–698	304–630
4Fe ₃ O ₄ + O ₂ → 6γ-Fe ₂ O ₃ [3]	335–671	342–720	314–402	304–400	312–412	304–393
γ-Fe ₂ O ₃ → α-Fe ₂ O ₃ [3]	305–418	311–406	401–506	400–579	412–511	520–571
	эндо					
Образование K ₂ MoO ₄	418–671	406–710	298–326	285–355	296–336	287–342
(240–360) [19]	298–323	300–323	405–513	400–524	415–512	416–497
(360–500) [20]	426–507	411–483	519–579	524–555	519–579	530–562
(360–500) [21]	—	—				
Образование						
KFeO ₂ [22, 23]	614–671	657–721	550–640	658–743	552–657	547–601
KFe ₁₁ O ₁₇ [22, 24]	817–961	846–949	647–712	788–928	648–730	749–807
Испарение ферритов [24]	1137–1200	830–937	1141–1200	830–946	1135–1200	798–946
Плавление K ₂ MoO ₄ [24]	961–965	949–999	903–910	859–932	878–930	825–870
Рекристаллизация α-Fe ₂ O ₃ [24]						
первичная	888–1060	983–1108	980–1013	920–996	987–1002	861–877
собирающаяся	1060–1200	1070–1200	1086–1200	1059–1200	1002–1200	950–1113
Завершение потерь массы (по Маршу)	25–600	25–779	25–710	25–742	25–710	25–600

* Примечание. Отнесение температурных интервалов процессов проведено в соответствии с литературными данными.

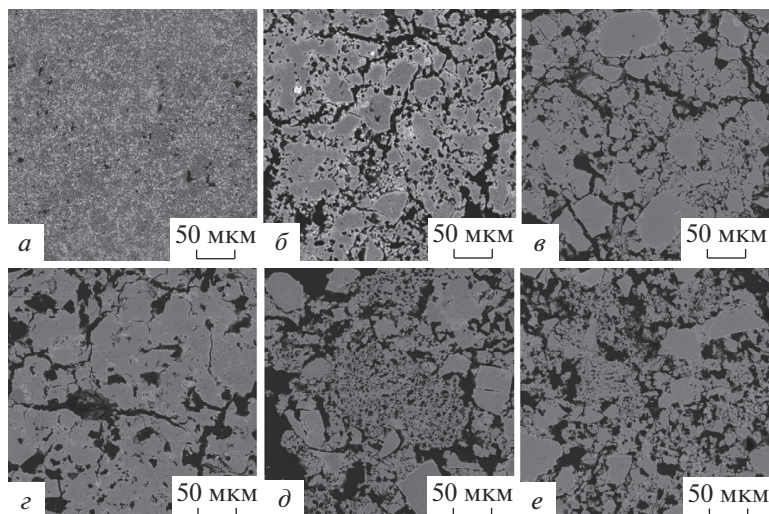


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образцов, полученных с использованием способа соосаждения с импрегнированием микродобавки ДЛБ в мас. %: 0 (а), 0,125 (б), 0,250 (в); с использованием способа золь-гель с импрегнированием микродобавки ДЛБ в мас. %: 0 (з), 0,125 (д), 0,250 (е).

объясняется формированием фазы KFeO_2 , подобно формированию фазы KFeO_2 на поверхности частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в системе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ [2]. Комбинированное влияние набора промоторов и выгорающей микродобавки с использованием способа соосаждения способствовало уменьшению агломерации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Средние размеры ОКР CeO_2 и K_2MoO_4 в отсутствие ДЛБ были равны 27/25 и 49/73 нм соответственно. С введением 0,250 мас. % ДЛБ в шихту, средние размеры ОКР CeO_2 и K_2MoO_4 изменились до значений 15/37 и 14/85 нм соответственно. Уменьшение среднего размера ОКР CeO_2 на 55% с использованием способа соосаждения происходит вследствие сегрегации CeO_2 по границам агломератов. Увеличение среднего размера ОКР CeO_2 на 40% с использованием золь-гель способа позволяет судить об образовании агрегатов CeO_2 в объеме композита. В зависимости от способа получения шихты, оксид церия локализован не только в матрице $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, но и на поверхности агломератов, что подтверждено результатами исследований методом СЭМ (рис. 1). С использованием способа соосаждения в композите образовались агломераты, содержащие в своем объеме кристаллиты K_2MoO_4 меньших размеров, по сравнению с размерами кристаллитов K_2MoO_4 , полученных при использовании золь-гель способа (рис. 1в, е). С введением микродобавки ДЛБ в шихту идентифицирована фаза KFeO_2 , средний размер ОКР которой составил 114/200 нм. В композите, полученном с использованием способа соосаждения, средний размер ОКР $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ составил 160 нм, а в композите, полученном с использованием золь-гель способа, отмечено полное отсутствие данной фазы.

Установлено, что в образцах, полученных в отсутствие ДЛБ, средний размер ОКР образовавшихся фаз не зависит от способов получения, за исключением K_2MoO_4 . Введение ДЛБ в шихту способствовало уменьшению средних размеров ОКР образовавшихся фаз композита с использованием способа соосаждения и увеличению с использованием золь-гель способа. Вероятно, с введением микродобавки ДЛБ в состав

Таблица 2. Характеристики образцов пористого железо-калиевооксидного композита

№ образца композита	Способ получения	Количество ДЛБ, мас. %	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Общий объем пор, $V_{пор}$, см ³ /г	Средний диаметр мезопор, $d_{пор}$, нм	Средний диаметр макропор, $d_{пор}$, нм	Средний диаметр частиц, $d_{ср}$, мкм
1	Соосаждение	0	5.29 ± 0.04	0.008 ± 0.001	38 ± 1	52 ± 1	1.2 ± 0.1
2	Соосаждение	0.125	1.89 ± 0.04	0.007 ± 0.001	40 ± 1	100 ± 1	1.4 ± 0.1
3	Соосаждение	0.250	2.86 ± 0.04	0.006 ± 0.001	16 ± 1	130 ± 1	2.2 ± 0.1
4	Золь-гель	0	7.86 ± 0.04	0.011 ± 0.001	32 ± 1	58 ± 1	0.8 ± 0.1
5	Золь-гель	0.125	5.22 ± 0.04	0.013 ± 0.001	36 ± 1	75 ± 1	1.2 ± 0.1

композита процессы спекания, сопровождающиеся агломерацией вторичных частиц, ускоряются с использованием золь-гель способа.

Изучено формирование микроструктуры композита в зависимости от способов получения и количества введенного ДЛБ. В микроструктуре образцов композитов, синтезированных с использованием способов соосаждения (рис. 1а–в) и золь-гель (рис. 1г–е), наблюдается высокая однородность распределения всех компонентов материала. В матрице α -Fe₂O₃ (фазы серого цвета) равномерно распределены включения всех использованных промоторов (фазы светлого и белого цвета) либо в виде индивидуальных кристаллов, либо небольших кластеров.

С использованием обоих способов получения композита образовалась так называемая “сетка”, состоящая из кристаллитов размером 1×2 мкм, и сформировались агрегаты 20×40 и 60×70 мкм, что соответствует введению 0.125 и 0.250 мас. % ДЛБ. Размеры агломератов образцов, полученных с использованием золь-гель способа, в два раза меньше по сравнению с размерами агломератов образцов, полученных с использованием способа соосаждения, того же химического состава. Вероятно, речь идет о замедлении агломерации с использованием золь-гель способа.

Таким образом, установлена зависимость влияния способов получения композита на агломерацию кристаллитов при термообработке. Образцы, полученные в отсутствие ДЛБ, отличались большей пористостью (рис. 1з) с использованием золь-гель способа, чем с использованием способа соосаждения. Пористость образцов зависит от количества введенной выгорающей добавки в состав шихты (рис. 1б, в, д, е). С введением микродобавки ДЛБ в состав шихты получена структура мелкозернистой керамики с сетчато-ячеистым каркасом, аналогичной структуре пенокерамики [25].

Результаты рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии подтвердили результаты измерения текстурных характеристик и расчета среднего размера частиц образцов, полученных с применением ДЛБ (табл. 2). Размер кристаллитов, определенный по уширению линии рентгеновской дифракции в пределах погрешности методов, соответствовал размеру частиц по результатам исследований методами СЭМ и низкотемпературной физической сорбции азота.

Удельная поверхность ($S_{уд}$) и общий объем пор ($V_{пор}$) образцов с применением ДЛБ, полученных с использованием золь-гель способа, выше в два раза значений $S_{уд}$ и $V_{пор}$ образцов, полученных с использованием способа соосаждения, что объясняется дисперсностью частиц. В образцах, полученных обоими способами, обнаружено наличие мезопор диаметром до 40 нм и макропор диаметром до 130 нм, что соответствует бидисперсной структуре композита. Если средний диаметр мезопор в образцах, полученных обоими способами, одинаков, то средний диаметр макропор выше у образцов композита, полученного с применением ДЛБ и использованием способа соосаждения (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения процессов фазообразования в многокомпонентном композите в условиях термического нагрева, вследствие введения в шихту диоксанлигнина березы (0.125–0.250 мас. %), имеющего повышенное содержание углерода в структуре и более высокую термическую устойчивость по сравнению с порошковой целлюлозой, установлено, что как способ получения, так и количество выгорающей микродобавки оказали существенное влияние на температурные интервалы эндо- и экзотермических процессов, протекающих при формировании фазового состава, морфологии и структуры композита. Для изготовления пористого железо-калиевооксидного композита со средним диаметром мезопор 16 нм и макропор 130 нм, отвечающим бидисперсной структуре, предложен способ, включающий импрегнирование выгорающей микродобавки диоксанлигнина березы продуктами гидролиза солей, полученных с использованием способа соосаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Республики Коми в рамках научного проекта № 20-43-110001 с использованием оборудования Центров Коллективного Пользования “Химия” ИХ и “Геонаука” ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 1. С. 29–36.
2. Lamberov A.A., Dementeva E.V., Kuzmina O.V., Gilmanov K.K. Investigating the mechanism of the effect of cerium additives on the properties of the iron-potassium the active system component of dehydrogenation catalysts of hydrocarbons report 2 // Catalysis in Industry. 2013. V. 5. № 1. P. 50–60.
3. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses // Weinheim, Germany: Wiley, 2003. 703 p.
4. Комаров В.С., Бесараб С.В. Синтез бипористых металлосиликатных адсорбентов и катализаторов // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. 2013. № 1. С. 36–39.
5. Комаров В.С., Бесараб С.В. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры: 2014. М.: ООО “Научно-издательский центр ИНФРА-М”. 203 с.
6. Пат. RU2470704 Катализатор дегидрогенизации. Опубл. 27.12.2012. Бюл. № 36.
7. Гаршин А.П. Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении. Учебник. Москва, 2018. Сер. 63. 296 с.
8. Ратько А.И., Иванец А.И., Азаров С.М. Влияние добавок на пористую структуру керамики на основе кристаллического SiO₂ // Неорг. матер. 2008. Т. 44. № 7. С. 883–889.
9. Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Казакова Е.Г., Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И. Влияние порошковой целлюлозы и способа получения шихты на фазовый состав и характеристики железо-калиевооксидного материала // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 10. С. 1271–1282.
10. Belyu V.A., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Nekrasova P.S., Kaneva M.V., Lobov A.N., Spirikhin L.V. Comparative study of chemical and topological structure of macromolecules of lignins of birch (*Betula verrucosa*) and apple (*Malus domestica*) wood. International Journal of Biological Macromolecules // 2019. V. 128. P. 40–48.
11. Pepper J.M., Siddiqueullah M. The effect of initial acid concentration on the lignin isolated by the acidolysis of aspen wood // Canad. J. Chem. 1961. V. 39. № 7. P. 1454–1461.
12. Kraus W., Nolze G. Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301–303.
13. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P. New developments in the inorganic crystal structure database (ICSD): accessibility in support of materials research and design // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. № 3. P. 364–369.
14. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография / Под ред. Урусова В.С. М.: КДУ, 2005. 592 с.
15. Гаврилова Н.Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 132 с.
16. Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири // Сибирский лесной журн. 2015. № 6. С. 17–30.

17. Михайлов В.И., Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В., Рябков Ю.И. Влияние электрокинетических свойств целлюлозы на морфологию оксида железа (III) при темплатном синтезе // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 6. С.752–763.
18. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
19. Mian A., Gee C.L. Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide- Al_2O_3 in Air and at 1 Atm. O_2 Pressure // J. Am. Ceram. Soc. 1956. V. 39. № 6. P. 207–214.
20. Гудкова И.А., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С., Куратьева Н.В. Фазообразование в системах Li_2MoO_4 - K_2MoO_4 - MMoO_4 (M = Ca, Pb, Ba) и кристаллическая структура α - KLiMoO_4 // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1517–1526.
21. Пат. РФ 2187364 Катализатор для дегидрирования алкилароматических углеводородов. Оpubл. 20.08.2002. Бюл. № 23.
22. Гильманов Х.Х., Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Щатохина Е.В., Иванова А.В., Губайдуллина А.М. Влияние условий термообработки железооксидного катализатора дегидрирования на образование полиферритных фаз // Неорг. матер. 2008. Т.44. № 1. С. 95–101.
23. Kotarba A., Rozek W., Serafin I., Sojka Z. Reverse effect of doping on stability of principal components of styrene catalyst: KFeO_2 and $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ // J. Catalysis. 2007. V. 247. № 2. P. 238–244.
24. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. Исследование железооксидного катализатора $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$. II. Термодинамика сублимации K_2O // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2014. Т. 57. № 3. С. 12–15.
25. Gibson L.J., Ashby M.F. Cellular solids: structure and properties. Cambridge University Press. 1997. 510 p.