

УДК 544.473-039.63, 544.032.4

DOI: 10.15372/KhUR2021336

Получение биметаллических оксидных катализаторов на углеродных носителях: влияние носителя на устойчивость катализаторов к термическому разложению

Л. Б. ОХЛОПКОВА, Л. М. ХИЦОВА, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: lokhlopkova@yandex.ru

Аннотация

Методом пропитки по влагеомкости приготовлены образцы состава $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{C}$ (C = Сибунит, C- Al_2O_3 , Таунит, окисленный Таунит) с целью разработки новых катализаторов на основе нанесенных наночастиц биметаллического оксида для окислительных превращений соединений серы. С помощью методов ИК-Фурье спектроскопии и термического анализа в сочетании с масс-спектрометрией изучено влияние природы носителя и его окислительной обработки на функциональный состав поверхности носителя и его термическую стабильность. Среди исследованных носителей образец на Тауните оказался наиболее устойчивым к разложению. Термическая устойчивость Таунита снижается после окислительной обработки и введения солей прекурсоров металла.

Ключевые слова: углеродный наноматериал, биметаллические оксидные наночастицы, катализатор, термический анализ, ИК-Фурье спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Окислительная десульфуризация (ОДС) является альтернативой гидрообессериванию ввиду более низких энергетических затрат на удаление термостойких соединений серы, таких как дибензотиофен (ДБТ), из более тяжелых фракций нефти. Дизельное топливо, содержащее ДБТ, может быть окислено с использованием гетерогенного катализатора, который эффективен для избирательного окисления и удаления термостойких соединений серы из дизельного топлива. Оксиды переходных металлов (WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 , CeO_2 , CuO) широко применяются в качестве катализаторов в ОДС дизельного топлива из-за их уникальных свойств, а именно: высокой степени окисления и легкости восстановления [1–3]. Активность чистых оксидов относительно низкая, поэтому важно дополнительное улучшение каталитических характеристик применяемых ка-

тализаторов в реакции ОДС с помощью эффективных методов, например: 1) увеличение площади контакта с соединениями серы путем нанесения оксидов на подложки с большой площадью поверхности и хорошей электронной проводимостью (углеродные нанотрубки [4–9], графитоподобный углерод [10–13], активированный углерод [1, 14]); 2) введение кислородсодержащих групп на поверхность углеродного материала, которые улучшают его смачиваемость и увеличивают дисперсность активного компонента [15–18]; 3) применение биметаллических катализаторов, обеспечивающих более высокую каталитическую активность в ОДС [19].

В настоящее время огромные усилия направлены на поиск катализаторов с нанесенными биметаллическими оксидами для реакции ОДС, однако проблема устойчивости к разложению углеродных носителей с нанесенными металлическими прекурсорами остается нерешенной задачей. В этом исследовании мы син-

тезировали $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{C}$ на различных углеродных материалах ($\text{C-Al}_2\text{O}_3$, углеродные нанотрубки Таунит, графитоподобный углеродный материал Сибунит, окисленный Таунит) путем пропитки по влагоемкости и исследовали термическую стабильность носителей с нанесенными металлическими прекурсорами с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии и термического анализа (ТА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей использовали углеродные нанотрубки Таунит (Таунит, удельная поверхность $180 \text{ м}^2/\text{г}$ [18]), мезопористый композиционный материал – углерод на оксиде алюминия ($\text{C-Al}_2\text{O}_3$ (9 мас. % C на Al_2O_3 , удельная поверхность $128 \text{ м}^2/\text{г}$)), графитоподобный углеродный материал Сибунит (Sib, удельная поверхность $280 \text{ м}^2/\text{г}$ [20]). Исходные угли сушили в вакуумной печи при 13 мбар и 80°C в течение 2 ч. Окисление Таунита проводили концентрированной HNO_3 (Таунит-1) или смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (Таунит-2) в объемном соотношении 1 : 1 [21]. Катализаторы $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{C}$ получали пропиткой носителя по влагоемкости растворами $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. После пропитки образцы сушили в вакууме при 13 мбар и 80°C в течение 2 ч для исследования методом ТА и прокаливали в токе азота (10 мл/мин) при 600°C в течение 2 ч для анализа методом ИК-Фурье спектроскопии. Содержание металла было постоянным (10 мас. %), молярное соотношение металлов $\text{Ce}/\text{Cu} = 1 : 1$. Исследование методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводилось с использованием прибора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в атмосфере N_2 со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Аппарат для ТА был подключен в режиме онлайн к масс-спектрометру QMS 403 C Aëolos (Netzsch, Германия) для параллельного анализа газообразных продуктов методом масс-спектрометрии. ИК-Фурье спектры регистрировали с помощью спектрометра Infracum FT-08 (Lumex, Россия) в смеси образца с KBr (массовое соотношение 1 : 130) в диапазоне $350\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ при проведении 256 сканирований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния природы носителя на его устойчивость к разложению была подготов-

лена серия образцов $\text{CeCuO}_{1.5}$ методом пропитки по влагоемкости на различных углеродных носителях: Сибунит (Sib), $\text{C-Al}_2\text{O}_3$, Таунит, Таунит-1, Таунит-2. В спектрах образцов на разных носителях присутствует полоса поглощения с максимумом при 3441 см^{-1} , относящаяся к O-H валентным колебаниям гидроксильных групп, связанных водородной связью (рис. 1). Полосы поглощения в области $2923\text{--}2854 \text{ см}^{-1}$ относятся к симметричным валентным колебаниям CH_2/CH_3 алифатических групп, а полоса при 1460 см^{-1} – к деформационным колебаниям этих групп. В спектрах присутствуют полосы при 1582 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей C=C , причем их интенсивность увеличивается для Сибунита и $\text{C-Al}_2\text{O}_3$. Полосы в области $1700\text{--}1740$ и $1690\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связи C=O в карбоксильной ($-\text{COOH}$) и хинонной группах соответственно [22–24], а широкий пик при 1190 см^{-1} – к скелетным колебаниям алифатических связей C-C или валентным колебаниям групп C-O . Полосы с максимумом при 570 и 750 см^{-1} относятся к валентным колебаниям октаэдров AlO_6 [25]. Как видно на рис. 1, интенсивность полос при 1190 , 1640 и 1720 см^{-1} , а значит и содержание кислородсодержащих групп на поверхности носителя, увеличивается в ряду $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит} < \text{CeCuO}_{1.5}/\text{C-Al}_2\text{O}_3 < \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Sib} < \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-1} < \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-2}$.

Данные ТА и масс-спектрометрии (МС) представлены в табл. 1, на рис. 2 и обобщены на рис. 3. Потеря массы образца в результате термической деструкции была рассчитана в интервале

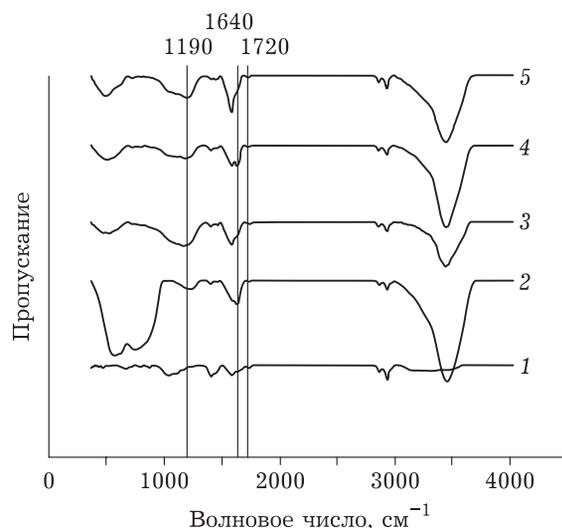


Рис. 1. ИК-Фурье спектры образцов: $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит}$ (1), $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{C-Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Sib}$ (3), $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-1}$ (4), $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-2}$ (5).

ТАБЛИЦА 1

Данные термического анализа и масс-спектрометрии исследованных образцов

| Образец | Потеря массы (Δm), соответствующая разным стадиям разложения (диапазон T , °C), и общая потеря массы (Δm_{Σ}) при 1000 °C, % | | | | | Температура пика на кривой ДТГ и вид теплового воздействия (экзо/эндо), °C | | | | Газовые продукты при различных температурах (диапазон T , °C) | |
|--|---|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|--|-------------|-------------|-------------|---|---|
| | Δm_1 | Δm_2 | Δm_3 | Δm_4 | Δm_5 | Δm_{Σ} | T_1 | T_2 | T_3 | | T_4 |
| $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$ | 13.4 (25–130) | 9.0 (130–230) | 36.0 (230–400) | – | – | 58.4 | 95 эндо | 195 эндо | 240 эндо | – | H_2O (25–400) NO_x (200–400) |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^a$ | 37.6 (25–165) | 16.1 (165–245) | 9.8 (245–300) | 3.1 (300–860) | 4.3 (860–1000) | 70.9 | 120 эндо | 200 эндо | 265 эндо | 875 эндо | H_2O (25–300) NO_x (120–400) |
| $\text{CeCuO}_{1.5}$ /Таунит | 4.3 (25–130) | 4.0 (130–200) | 5.7 (200–290) | 2.4 (290–580) | 3.6 (580–1000) | 20.0 | 80 эндо | 173 эндо | 227 эндо | 522 эндо | H_2O (25–290) NO (130–290) $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}$ (290–900) |
| $\text{CeCuO}_{1.5}$ /Таунит-1 | 2.9 (25–120) | 11.5 (120–290) | 9.4 (290–1000) | – | – | 23.8 | 72 эндо | 171 эндо | 223 эндо | 242 эндо | H_2O (25–200) NO (130–290) CO_2 (120–1000) |
| $\text{CeCuO}_{1.5}$ /Таунит-2 | 5.2 (25–130) | 13.3 (130–290) | 12.0 (290–1000) | – | – | 30.5 | 76 эндо | 168 эндо | 216 эндо | – | H_2O (25–130) NO (130–290) $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}$ (130–1000) |
| $\text{CeCuO}_{1.5}$ /Sib | 1.7 (25–120) | 7.9 (120–290) | 8.1 (290–1000) | – | – | 17.7 | 75 эндо | 168 эндо | 217 эндо | – | H_2O (25–290) NO (120–290) CO_2 (120–1000) |
| $\text{CeCuO}_{1.5}$ /C- Al_2O_3 | 3.8 (25–120) | 7.7 (120–290) | 4.6 (290–1000) | – | – | 16.1 | 78 эндо | 174 эндо | 219 эндо | – | H_2O (25–290) NO (120–290) $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}$ (120–1000) |
| Таунит | 6.6 (25–1000) | – | – | – | – | 6.6 | – | – | – | – | CO_2 (500–1000) $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}$ (500–1000) |
| Таунит-1 | 0.5 (25–130) | 9.8 (130–800) | 3.7 (800–1000) | – | – | 14.0 | 58 эндо | – | – | – | CO_2 (200–1000) $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}$ (200–1000) |
| Таунит-2 | 1.7 (25–130) | 11.8 (130–800) | 2.9 (800–1000) | – | – | 16.4 | 63 эндо | – | – | – | CO_2 (200–1000) $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}$ (200–1000) |

^a По данным работы [26].

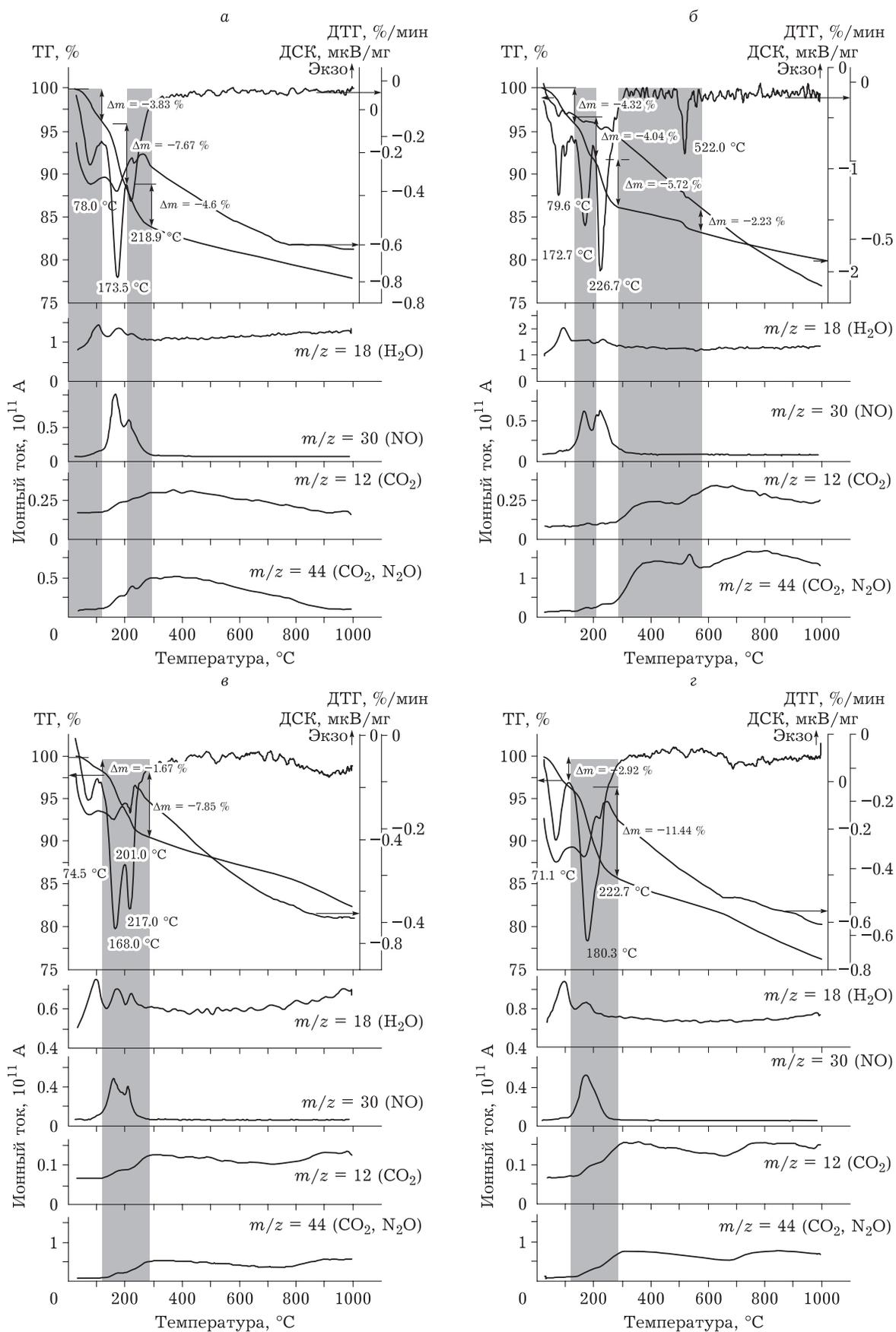


Рис. 2. (Начало).

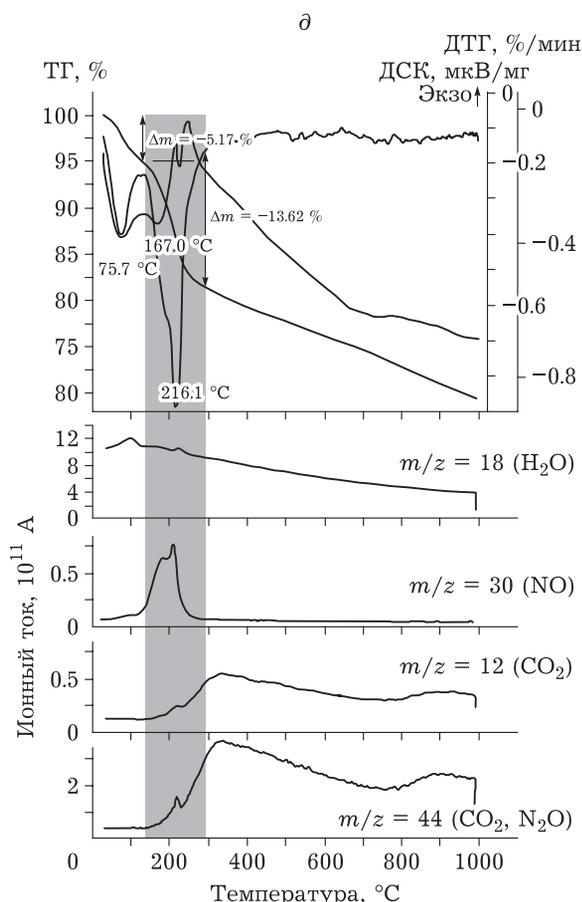


Рис. 2. (Окончание). Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и МС образцов: $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{C-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит}$ (б), $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Сиб}$ (в), $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-1}$ (г), $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-2}$ (д).

температур выделения CO_2 . Согласно результатам ТА в сочетании с МС, устойчивость образцов к термической деструкции снижается в следующем ряду: $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{C-Al}_2\text{O}_3 > \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит} > \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Сиб} > \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-1} > \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-2}$ (см. табл. 1, рис. 3, а). Очевидно, что низкие значения потери массы $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{C-Al}_2\text{O}_3$ связаны с присутствием в матрице термостабильного Al_2O_3 . Среди других

носителей наиболее устойчивым к разложению оказался образец на необработанном Тауните, так как для него наблюдались наименьшие значения потери массы при температурах 290–1000 °С (см. табл. 1, рис. 3, а) и наибольшая температура начала разложения матрицы Таунита (см. табл. 1, рис. 3, б).

Чтобы выяснить роль функционального состава носителя и его устойчивости к разложению в присутствии солей-предшественников металлов, образцы $\text{CeCuO}_{1.5}$ были приготовлены на необработанном и окисленном Тауните. Как показывает анализ ИК-Фурье спектров, интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе (1720, 1690 и 1190 cm^{-1}) [22–24], зависит от окислительной обработки Таунита. В спектре образцов Таунит-1 и Таунит-2 указанные полосы имели максимальную интенсивность (рис. 4, а). Интенсивности полос поглощения для образцов $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-1}$, $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-2}$ были намного ниже, чем у носителей, но сопоставимы друг с другом (см. рис. 4, б). Следует отметить, что аналогичные закономерности наблюдали для образцов CeMoO_y и CuMoO_y . Кислотная обработка приводит к окислению поверхности Таунита и увеличению концентрации кислородсодержащих групп, в то время как декорирование поверхности оксидами – к их уменьшению, что может свидетельствовать о разложении носителя в присутствии солей металлов и/или разрыве связи $\text{C}=\text{O}$ с отрывом кислорода в результате адсорбции прекурсоров. По данным ТА, окисленный носитель менее стабилен при термообработке в инертной атмосфере. В ряду Таунит → Таунит-1 → Таунит-2 потеря массы за счет разложения поверхностных кислородсодержащих функциональных групп увеличивается, а температура начала деградации Таунита снижается (см. табл. 1).

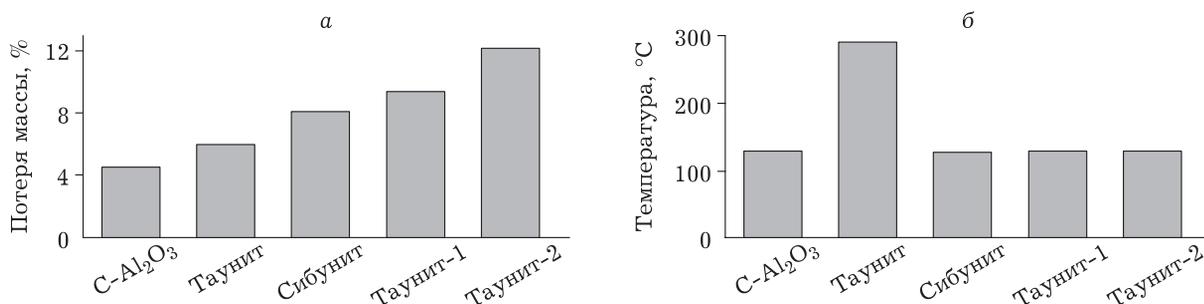


Рис. 3. Влияние природы носителя на окисление/разложение носителя при термообработке (в N_2) высушенных образцов $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{C}$: потеря массы (а) и температура начала выделения CO_2 (б).

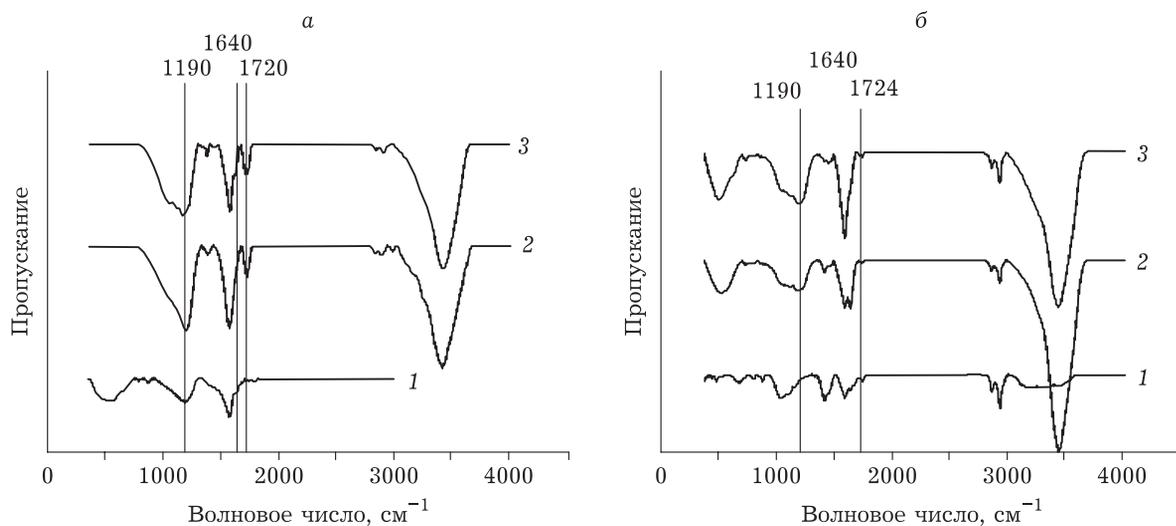


Рис. 4. ИК-Фурье спектры носителя (С) (а) и образцов $\text{CeCu}_{1.5}/\text{C}$ (б): С = Таунит (1), Таунит-1 (2), Таунит-2 (3).

Таким образом, устойчивость к термическому разложению углеродного носителя, модифицированного наночастицами биметаллического оксида, зависит от природы используемого носителя и условий его предварительной обработки. Добавление соли в углеродную матрицу снижает ее устойчивость к термическому разложению. Газы, выделяющиеся при разложении солей металлов, окисляют углеродный носитель, и носитель частично разрушается. Важными факторами являются содержание и состав функциональных групп на поверхности носителя, температура разложения соединений металлов, состав газов и каталитическая активность металлов в реакциях окисления органических субстратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью разработки новых катализаторов на углеродных носителях с наночастицами биметаллического оксида для окислительных превращений серосодержащих соединений была приготовлена серия образцов состава $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{C}$ методом пропитки по влагоемкости при варьировании носителя (С = Сибунит, С- Al_2O_3 , Таунит, окисленный Таунит). Устойчивость носителя к термическому разложению в зависимости от его природы и функционального покрытия увеличивается в ряду: $\text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-2} < \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит-1} < \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Сиб} < \text{CeCuO}_{1.5}/\text{Таунит} < \text{CeCuO}_{1.5}/\text{С-}\text{Al}_2\text{O}_3$. Углеродные нанотрубки Таунит могут быть использованы в качестве носителя для синтеза перспективного катализатора с нанесенными наночастицами биметаллического оксида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00129) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Saleh T. A., Al-Hammadi S. A., Tanimu A., Alhooshani K. Ultra-deep adsorptive desulfurization of fuels on cobalt and molybdenum nanoparticles loaded on activated carbon derived from waste rubber // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 513. P. 779–787.
- 2 Prasad V. V. D. N., Jeong K. E., Chae H. J., Kim C. U., Jeong S. Y. Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts // *Catal. Commun.* 2008. Vol. 9, No. 10. P. 1966–1969.
- 3 Wang X., Zhang D., Li Y., Tang D., Xiao Y., Liu Y., Huo Q. Self-doped Ce^{3+} enhanced CeO_2 host matrix for energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} // *RSC Adv.* 2013. No. 11. P. 3623–3630.
- 4 Zhang W., Zhang H., Xiao J., Zhao Z., Yu M., Li Z. Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen // *Green Chem.* 2014. Vol. 16. P. 211–220.
- 5 Cheng Q., Bao J., Park J. G., Liang Z., Zhang C., Wang B. High mechanical performance composite conductor: Multi-walled carbon nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites // *Adv. Funct. Mater.* 2009, Vol. 19, No. 20. P. 3219–3225.
- 6 Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Bacsu R. R., Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes // *Carbon.* 2001. Vol. 39, No. 4. P. 507–514.
- 7 Jia F., Shan C., Li F., Niu L. Carbon nanotube/gold nanoparticles/polyethylenimine-functionalized ionic liquid thin film composites for glucose biosensing // *Biosens. Bioelectron.* 2008. Vol. 24, No. 4. P. 945–950.
- 8 Mohammadi Meman N., Pourkhalil M., Rashidi A., Zare-Nezhad B. Synthesis, characterization and operation of a functionalized multi-walled CNT supported MnO_x nanocatalyst for deep oxidative desulfurization of sour petroleum fractions // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20, No. 6. P. 4054–4058.

- 9 Piccinino D., Abdalghani I., Botta G., Crucianelli M., Passacantando M., Di Vacri M. L., Saladino R. Preparation of wrapped carbon nanotubes poly(4-vinylpyridine)/MTO based heterogeneous catalysts for the oxidative desulfurization (ODS) of model and synthetic diesel fuel // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. Vol. 200. P. 392–401.
- 10 Chamorro-Posada P., Vázquez-Cabo J., Rubiños-López Ó., Martín-Gil J., Hernández-Navarro S., Martín-Ramos P., Sánchez-Arévalo F. M., Tamashausky A. V., Merino-Sánchez C., Dante R. C. THz TDS study of several sp^2 carbon materials: Graphite, needle coke and graphene oxides // *Carbon*. 2016. Vol. 98. P. 484–490.
- 11 Özdemir E. Enhanced catalytic activity of Co–B/glassy carbon and Co–B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40, No. 40. P. 14045–14051.
- 12 Su D. S., Perathoner S., Centi G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113, No. 8. P. 5782–5816.
- 13 Qi W., Su D. Metal-free carbon catalysts for oxidative dehydrogenation reactions // *ACS Catal.* 2014. Vol. 4, No. 9. P. 3212–3218.
- 14 Ghubayra R., Yahya R., Kozhevnikova E. F., Kozhevnikov I. V. Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids: Effect of carbon support // *Fuel*. 2021. Vol. 301. Art. 121083.
- 15 Ovejero G., Sotelo J. L., Romero M. D., Rodríguez A., Ocaña M. A., Rodríguez G., García J. Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. Functionalization, characterization, and catalytic activity // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45, No. 7. P. 2206–2212.
- 16 Chuang K. H., Lu C. Y., Wey M. Y., Huang Y. N. NO removal by activated carbon-supported copper catalysts prepared by impregnation, polyol, and microwave heated polyol processes // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 397, No. 1–2. P. 234–240.
- 17 Bai S., Zhao J., Wang L., Zhu Z. SO_2 -promoted reduction of NO with NH_3 over vanadium molecularly anchored on the surface of carbon nanotubes // *Catal. Today*. 2010. Vol. 158, No. 3–4. P. 393–400.
- 18 Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Shikina N. V., Matus E. V., Efimova O. S., Popova A. N., Nikitin A. P. Effect of acid treatment on the functionalization of surface, structural and textural properties of carbon nanotubes taunit // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2019. Vol. 21, No. 4. P. 291–302.
- 19 Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X. Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce–Mo–O catalyst // *Green Chem.* 2016. Vol. 18, No. 19. P. 5273–5279.
- 20 Likholobov V. A., Felonov V. B., Okkel L. G., Goncharova O. V., Avdeeva L. B., Zaikovskii V. I., Kuvshinov G. G., Semikolenov V. A., Duplyakin V. K., Baklanova O. N., Plaksin G. V. New carbon-carbonaceous composites for catalysis and adsorption // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1995. Vol. 54, No. 2. P. 381–411.
- 21 Охлопкова Л. Б., Хицева Л. М., Исмагилов З. Р. Получение и свойства углеродных нанотрубок с нанесенными биметаллическими оксидными наночастицами // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, №. 6. С. 583–592.
- 22 Ros T. G., Van Dillen A. J., Geus J. W., Koningsberger D. C. Surface oxidation of carbon nanofibres // *Chem. Eur. J.* 2002. Vol. 8, No. 5. P. 1151–1162.
- 23 Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition, 2001.
- 24 Stobinski L., Lesiak B., Kövér L., Tóth J., Biniak S., Trykowski G., Judek J. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 501, No. 1. P. 77–84.
- 25 Vasconcelos D. C. L., Nunes E. H. M., Vasconcelos W. L. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012. Vol. 358, No. 11. P. 1374–1379.
- 26 Matus E. V., Khitsova L. M., Efimova O. S., Yashnik S. A., Shikina N. V., Ismagilov Z. R. Preparation of carbon nanotubes with supported metal oxide nanoparticles: Effect of metal precursor on thermal decomposition behavior of the materials // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2019. Vol. 21, No. 4. P. 303–316.