

## НАНОКОМПОЗИТЫ ОКСИДА ГРАФЕНА И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР (обзор)\*

© И. Е. Уфлянд, В. Н. Наумкина, В. А. Жинжило

Южный федеральный университет,  
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42  
E-mail: ieuflyand@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 29 июля 2021 г.  
После доработки 22 ноября 2021 г.  
Принята к публикации 2 декабря 2021 г.

*В обзоре обсуждено современное состояние исследований в области синтеза, изучения строения и свойств нанокompозитов оксида графена и металлоорганических каркасных структур. Наиболее эффективным методом получения таких нанокompозитов является синтез *in situ* путем взаимодействия оксида графена и прекурсоров металлоорганических каркасных структур. Для получения нанокompозитов были разработаны также электрохимические, механохимические и сонохимические методы синтеза. Менее распространен пост-синтетический подход, согласно которому синтез осуществляется путем взаимодействия предварительно полученных оксида графена и металлоорганических каркасных структур. Композиты характеризуются сэндвич-подобной архитектурой, в которой сохраняется кристаллическое строение исходной металлоорганической каркасной структуры. Полученные композиты перспективны из-за возможности достижения синергических эффектов между пористым твердым телом (контролируемая пористость, селективность, каталитическая активность и т. д.) и оксидом графена (проводимость, светопоглощение, механическая стабильность и т. д.).*

Ключевые слова: оксид графена; металлоорганическая каркасная структура; нанокompозит; синтез *in situ*; пост-синтетический подход

DOI: 10.31857/S0044461821100029

### Введение

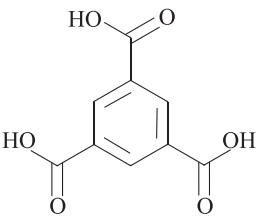
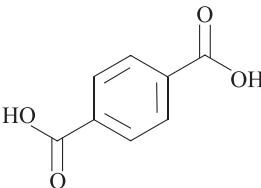
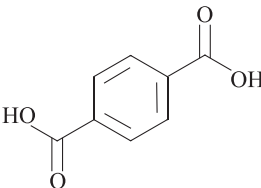
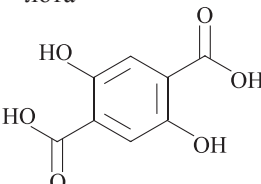
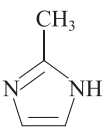
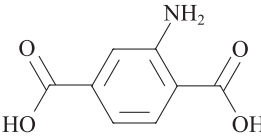
Металлоорганические каркасные структуры, получаемые самосборкой органических полициклических лигандов и ионов (кластеров) металлов (табл. 1) [1], представляют собой новый класс пористых материалов. Они характеризуются уникальными свойствами — плотностью, высокой прочностью, большой площадью поверхности, значительным объемом пор с возможностью варьирования их размеров; кроме того, эти структуры можно легко модифицировать введени-

ем различных функциональных групп. Благодаря перечисленным выше свойствам металлоорганические каркасные структуры перспективны при создании катализаторов, адсорбентов, прекурсоров, материалов триботехнического назначения, наноструктурированных материалов и т. д.

Среди наиболее существенных недостатков металлоорганических каркасных структур, ограничивающих области их использования, следует отметить деструкцию при воздействии высокого давления и температуры, недостаточную светостойкость, низкую

\* Научное редактирование проведено научным редактором журнала «Нефтехимия» к.х.н. Н. В. Шелеминой.

**Таблица 1**  
Примеры металлоорганических каркасных структур

Обозначение каркасных структур	Металл	Лиганд	Литературный источник
HKUST-1 (HKUST — Hong Kong University of Science and Technology)	Cu	1,3,5-Бензолтрикарбоновая кислота	[2–5]
MIL-100 (Fe) (MIL — Materials of Institut Lavoisier)	Fe		[6]
NENU (Northeast Normal University)	Nd	Фосфорновольфрамовая кислота $H_3PW_{12}O_{40}$ и 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота	[7]
UiO-66 (UiO — Universitetet i Oslo)	Zr	1,4-Бензолдикарбоновая кислота	[8–10]
MOF-5 (MOF — Metal-Organic Framework)	Zn		[11]
MIL-101 (Fe), MOF-53 (Fe), MIL-88B (Fe)	Fe		[10, 12–14]
MIL-53 (Cr)	Cr		[15]
Ni-MOF-74	Ni	1,4-Дигидрокси-2,5-бензолдикарбоновая кислота	[16]
MIL-88A (Fe)	Fe		[17–19]
AlFu	Al	Фумаровая кислота	[20]
ZIF-8 (ZIF — Zeolite Imidazolate Framework)	Zn	2-Метилимидазол	[21–24]
ZIF-67	Co		[25]
MIL-LIC-1(Eu)	Eu	2-Амино-1,4-бензолдикарбоновая кислота	[26]
			

влажностойкость и плохую электропроводность. Одним из перспективных направлений улучшения качества металлоорганических каркасных структур является их интеграция с наночастицами, полиоксометалла-

тами, диоксидом кремния, полимерами, ферментами, квантовыми точками.

Помимо сочетания преимуществ металлоорганических каркасных структур (пористость, химиче-

ская универсальность, структурная адаптируемость) и функциональных материалов различных типов (с особыми каталитическими, оптическими, электрическими, магнитными свойствами и механической прочностью) возможно появление синергического эффекта, позволяющего получать композиты с новыми физико-химическими свойствами. Надо отметить, что обеспечение совместимости между металлоорганическими каркасными структурами и функциональными материалами — достаточно сложная задача, решение которой будет способствовать целенаправленному синтезу композитов с определенными свойствами.

Эффективный подход к созданию металлоорганических каркасных структур с отличительными свойствами состоит в получении их композитов с материалами на основе углерода (включая активированный уголь, однослойные или многослойные углеродные нанотрубки, фуллерены, графит и т. д.) в различных формах, микротекстурах и степенях графитизации. Интеграция металлоорганических каркасных структур и материалов на основе углерода позволяет получать материалы с заданными свойствами, например повышенной стабильностью, высокой электропроводностью, высокими механической, химической и термической стойкостью. Улучшение свойств металлоорганических каркасных структур в случае их интеграции с различными наночастицами в значительной степени обусловлено изменением морфологии и структуры самих каркасных структур, зачастую приводящим к увеличению площади их поверхности. В работе [27] показано, что введение углеродистых материалов позволяет сохранить ненасыщенные металлические центры внутри металлоорганических каркасных структур. Кроме того, наличие углеродных материалов в этих структурах способствует существенному снижению эффекта отравления и затрудняет взаимодействие органических лигандов с металлическими участками исходного каркаса [28]. В результате образуется большое количество ненасыщенных металлических центров, эффективно взаимодействующих с гостевыми молекулами.

Оксид графена вызвал значительный интерес из-за его большой теоретической площади поверхности ( $2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), легкой диспергируемости в воде, высокой электропроводности и электрохимической стабильности, оптической прозрачности, способности к модификации (введению различных функциональных групп), высокой сенсорной чувствительности. Он стал первым двумерным материалом, использование которого достигло стадии коммерческой реализации. Однако термин «оксид графена» пока еще не имеет четкого международного номенклатурного опреде-

ления из-за неоднозначности его характеристик (однослойный, двухслойный и т. д.). Его получают путем расслоения и последующего окисления графита. Оксид графена является разновидностью материалов, которые на базисных плоскостях углеродных листов содержат многочисленные кислородсодержащие функциональные группы (гидроксильную, карбонильную и эпоксидную группы), а на периферии — карбоксильные группы (рис. 1) [29–32]. Структура

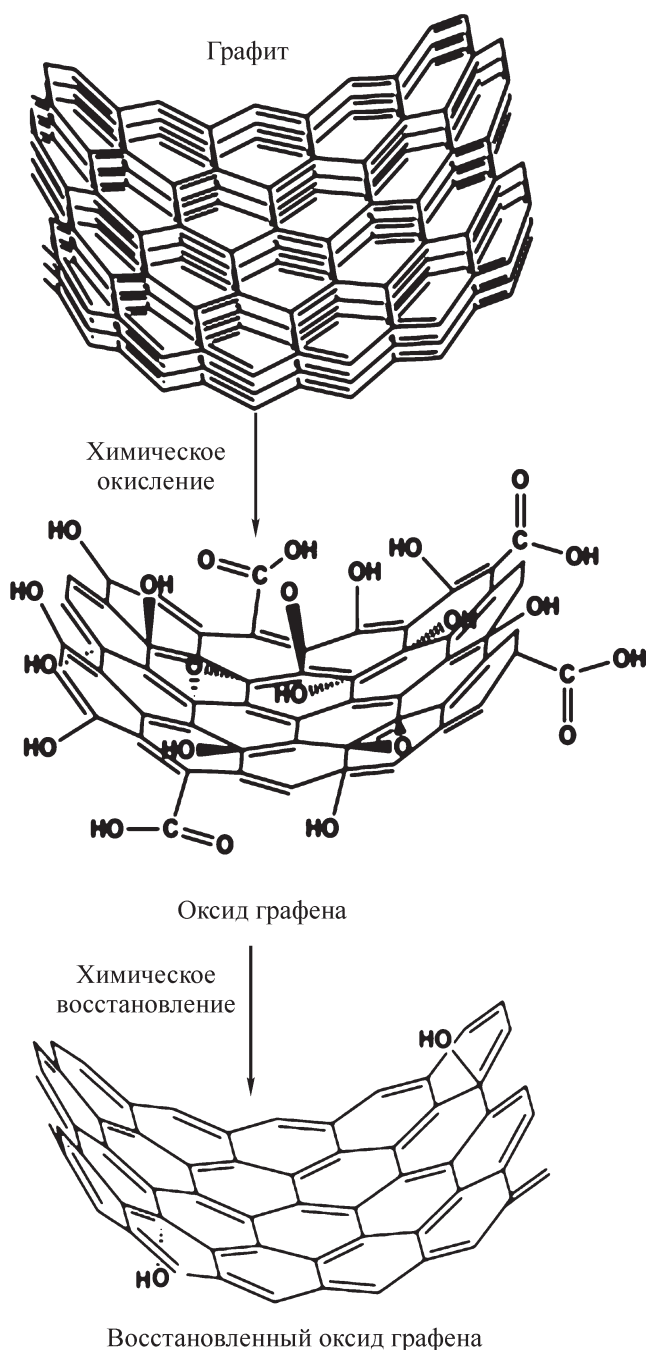


Рис. 1. Схема получения оксида графена и восстановленного оксида графена из графита.

и свойства оксида графена зависят от конкретного метода синтеза, количества и степени окисленности графеновых плоскостей. По сравнению с графитом в оксиде графена расстояние между слоями увеличивается примерно в 2 раза (~0.7 нм). Восстановление оксида графена приводит к образованию так называемого восстановленного оксида графена (рис. 1) [33], в котором кислородные функциональные группы и поверхностные дефекты являются активными центрами адсорбции различных целевых аналитов, включая газы [34].

Надо отметить, что явления агрегации и перепакровки слоев оксида графена, вызванные сильным  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием между ними, приводят к большой потере доступной удельной площади поверхности и соответствующему изменению свойств оксида графена. Из-за особой слоистой структуры  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода и характеристик поверхности оксид графена и его восстановленный продукт являются идеальными подложками для изготовления композитов, вследствие чего их сочетание с другими материалами приводит к улучшению характеристик последних [35–37]. Взаимодействие оксида графена и других материалов для создания композита считается эффективным подходом к решению проблемы агрегации, так как введение металлоорганических каркасных структур между отдельными слоями оксида графена приводит к их разделению (рис. 2).

С помощью сборки металлоорганических каркасных структур и оксида графена можно сохранить преимущества двух исходных компонентов, а также устранить их недостатки, что способствует улучшению общих характеристик. Например, ультратонкие графеновые нанолиты стабилизируются в присутствии металлоорганических каркасных структур, что обеспечивает экспонирование большей доступной поверхности и множества активных центров. Кроме того, низкая электрическая проводимость металлоорганических каркасных структур повышается при соединении с оксидом графена благодаря улучшенному переносу электронов во всем композите [38]. Важно, что расположение металлоорганических каркасных структур внутри оксида графена придает им значительно большую структурную стабильность, что приводит к увеличению срока службы нанокомпозитов. В процессе получения композитов на основе металлоорганических каркасных структур и оксида графена имеют место синергические эффекты. В частности, на оксиде графена выращены сверхмалые металлоорганические каркасные структуры со средним размером менее 10 нм путем регулирования их роста за счет электростатических и координа-

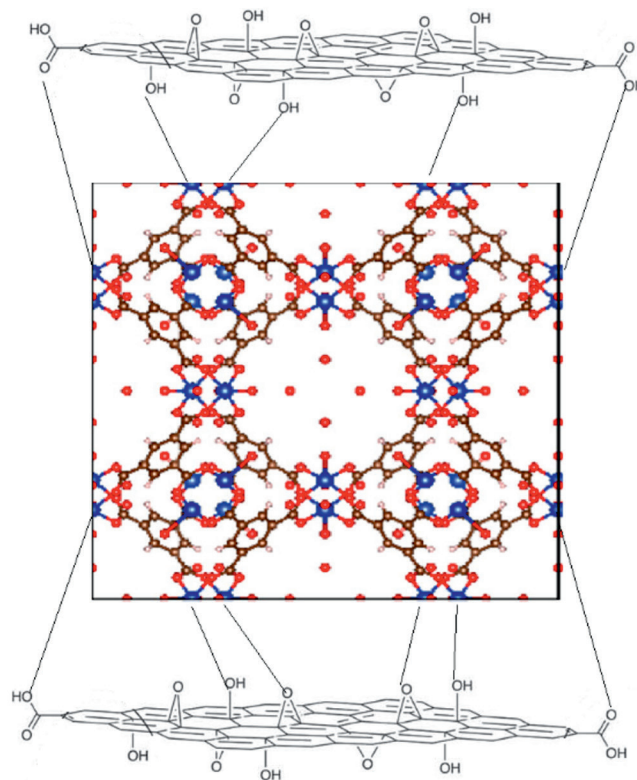


Рис. 2. Схематичное представление расположения металлоорганической каркасной структуры между слоями оксида графена в композите НКУСТ-1/оксид графена: атомы Cu обозначены синим цветом, O — красным, C — коричневым, H — розовым.

онных взаимодействий избыточных ионов металлов [39]. Взаимодействие металлоорганических каркасных структур с оксидом графена изменяет электронную и пространственную структуру адсорбционных центров в композитах, что позволяет значительно повысить энергию связывания их с гостевыми молекулами. Важно, что нанокомпозиты металлоорганических каркасных структур и оксида графена могут быть целенаправленно преобразованы в наноматериалы с заданной структурой, это демонстрирует их уникальные преимущества и большой потенциал практического применения.

Цель обзора — обобщение данных о методах получения, свойствах и строении нанокомпозитов оксида графена и металлоорганических каркасных структур.

### Методы синтеза нанокомпозитов *in situ*

Поскольку условия синтеза оказывают значительное влияние на характеристики и свойства композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена, были разработаны различные стра-



тегии синтеза таких композитов [40]. Наибольшее распространение получила процедура синтеза *in situ*, в соответствии с которой металлоорганические каркасные структуры получают непосредственно в присутствии оксида графена. В этой процедуре прекурсоры металлоорганических каркасных структур и оксида графена смешивают при комнатной температуре перед нагреванием раствора в сольвотермальных (гидротермальных) условиях или условиях кипения, необходимых для синтеза металлоорганических каркасных структур. Несомненное преимущество этой стратегии синтеза — простота и быстрота [12, 16, 18, 21, 22]. Окисленные функциональные группы оксида графена действуют как центры роста металлоорганических каркасных структур. Путем варьирования содержания оксида графена в композите можно регулировать площадь поверхности, пористость, морфологию и технологические характеристики металлоорганических каркасных структур, а также достичь более высоких выходов конечных композитов.

Среди типичных примеров отметим получение композита терефталат никеля/оксид графена путем химического осаждения каркасной структуры на оксиде графена [41]. В другом примере метод *in situ* синтеза композитов HKUST-1/оксид графена, используемых в качестве адсорбентов для адсорбции и разделения  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , модифицируют применением смешанных растворителей при 323 К (рис. 3) [2]. Синтез проводится смешением раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  в воде с раствором лиганда в смеси этанола и диметилформаида. Добавление диметилформаида позволяет осуществить низкотемпературную кристаллизацию HKUST-1 за счет ускорения процесса зародышеобразования.

Композиты MIL-100 (Fe)/оксид графена с размером частиц около 0.1 мкм получены гидротермальным методом с использованием порошка Fe и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты [6]. Нанокмозиты NENU/оксид графена с различным количеством оксида графена синтезированы в этаноле при комнатной температуре [7]. Композит Ni-MOF-74/оксид графена также успешно получен методом *in situ* [17]; он характеризуется трехмерной архитектурой, в которой нанокристаллы Ni-MOF-74 размером 30 нм с однородным распределением по размерам располагаются между листами оксида графена. Использование микропористых наночастиц Ni-MOF-74 привело к образованию дополнительных пор в нанокмозитах. Включение оксида графена уменьшает эффект агрегации композита и создает дополнительные пористые пространства для хранения гостевых молекул; последнее способствует увеличению адсорбционной емкости металлоорганической каркасной структуры.

Взаимодействием высокопористого фумарата алюминия AlF с оксидом графена и восстановленным оксидом графена синтезированы нанокмозиты AlF/оксид графена (восстановленный оксид графена) [20]. Площадь поверхности исходного фумарата ( $973.39 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) снижается после образования композитов на основе оксида графена ( $917.79 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и восстановленного оксида графена ( $951.88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Композиты оксида графена с другим фумаратным каркасом MIL-88A (Fe) получены гидротермальным синтезом с контролем массовых соотношений компонентов [18]. Оптимальное содержание оксида графена в композите MIL-88A (Fe)/оксид графена составляет 9.0 мас%; при этом композиты имеют максимальную площадь поверхности  $408.9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  благодаря образующимся микропорам. Для сравнения: площади

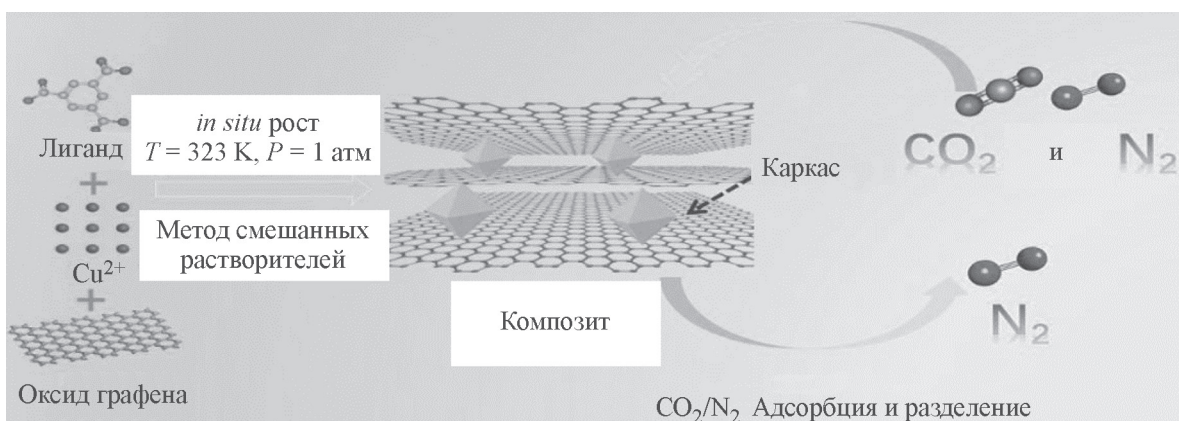


Рис. 3. Схема синтеза композитов HKUST-1/оксид графена [2] методом смешанных растворителей.\*

\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2021, © 2020 Elsevier.

поверхности оксида графена, MIL-88A (Fe) и композитов с содержанием 1, 5 и 11 мас% оксида графена составляют 12.8, 15.9, 80.6, 239.9 и 240.5 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> соответственно.

Оксид графена оказывает существенное влияние на направление роста металлоорганических каркасных структур. Так, Cu-содержащий HKUST-1 и Zn-содержащий MOF-5 с кубической структурой растут как в параллельном, так и в перпендикулярном направлениях относительно ориентации листов оксида графена. В случае Fe(III)-содержащего MIL-100 на основе 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты с более сложным химическим строением (по сравнению с HKUST-1 и MOF-5) композит с бездефектной кристаллической структурой не был получен из-за ограничения его роста листами оксида графена.

В работе [13] металлоорганическая каркасная структура MIL-88B (Fe) на основе 1,4-бензолдикарбоновой кислоты была успешно закреплена на оксиде графена с использованием синтеза *in situ*, что, вероятно, связано с большей скоростью образования композита по сравнению с чистым MIL-100 (Fe). На основе структурного анализа образующегося композита предложен возможный механизм роста MIL-88B (Fe), покрытого восстановленным оксидом графена. На первом этапе металлические центры MIL-88B связываются с атомами кислорода эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных групп оксида графена, что приводит к росту кристаллов на слоях графена. Водородная связь между OH-группой оксида графена и атомами кислорода октаэдров Fe<sub>3</sub>O MIL-88B (Fe) может усиливать взаимодействие слоев оксида графена с кристаллом MIL-88B (Fe). Использование триэтиламина позволяет уменьшить время синтеза MIL-88B (Fe) и способствует более быстрой кристаллизации с сохранением кристаллической структуры металлоорганического каркаса в присутствии небольшого количества расслоенного оксида графена (5%).

Высококристаллические наноразмерные металлоорганические каркасные структуры (терефталат никеля) были связаны с оксидом графена с использованием метода сольвотермального синтеза, который проводится в специальных автоклавах, способных выдерживать высокие давления и температуры [42]. Аналогичным образом синтезирован нанокompозит терефталат меди@оксид графена [43].

Композиты MOF-53 (Fe)/восстановленный оксид графена и оксид графена@MIL-53 (Cr) получены *in situ* из оксида графена, 1,4-бензолдикарбоновой кислоты и FeCl<sub>3</sub> или Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> соответственно [12, 16]. Композит UiO-66-(OH)<sub>2</sub>/оксид графена синтезирован

гидротермальным методом с использованием функционализированных металлоорганических каркасных структур на основе циркония и оксида графена [44]. Композит UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>/оксид графена получен *in situ* выращиванием UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> на нанолитах оксида графена [45].

На примере нанокompозитов ZIF-8 и оксида графена, синтезированных простым смешением исходных реагентов при комнатной температуре, показана важная роль подложек оксида графена для выращивания наноразмерных металлоорганических каркасных структур, обусловленная увеличением дисперсионных сил [23]. Селективный рост наночастиц ZIF-8 на кислородных функциональных группах поверхности оксида графена достигнут и в случае супергидрофобных/суперолеофильных композитов высокофторированного оксида графена@ZIF-8 (рис. 4) [22]. Результатом такого роста является локальное зародышеобразование и получение нанокристаллов ZIF-8, интеркалированных между слоями высокофторированного оксида графена, с контролируемым размером. В итоге это приводит к самосборке уникальной микро-мезопористой архитектуры, в которой микропоры создаются нанокристаллами ZIF-8, а функционализированные мезопоры возникают из случайно организованных слоев высокофторированного оксида графена, разделенных наностолбиками ZIF-8.

Нанокompозиты ZIF-8/оксид графена с двумерной структурой получены взаимодействием оксида графена с Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и 2-метилимидазолом при комнатной температуре. Полученные композиты использованы в качестве заправки для роста ультратонкой мембраны ZIF-8 на пористой подложке из анодного оксида алюминия [21]. Нанокompозит —

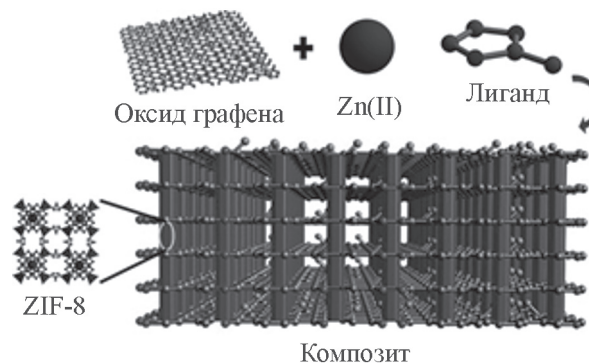


Рис. 4. Схема образования и структура высокофторированного оксида графена@ZIF-8 [22].\*

\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2021, © 2015 John Wiley and Sons.

восстановленный оксид графена/ZIF-8 с иерархической архитектурой — успешно изготовлен с использованием восстановленного оксида графена в качестве темплата для роста ZIF-8 *in situ* [24].

Путем иммобилизации композитного материала в виде тонкой пленки на стеклоуглеродном электроде получены сенсоры для электрохимического зондирования на основе композита оксид графена/терефталат меди [46]. Аналогичным образом композит ZIF-67 и восстановленный оксид графена, синтезированный простым гидротермальным методом, наносился в виде тонкой пленки на встречно-штыревые золотые электроды [25].

Эффективной стратегией формирования композитов *in situ* является выполнение стадии ковалентного или нековалентного предварительного присоединения политопного лиганда к оксиду графена. Такая стратегия позволяет добиться сильных взаимодействий двух материалов и способствует предпочтительной ориентации роста кристаллов. Направленный рост кристаллов позволяет получать нанокompозиты с заранее заданной морфологией и новыми свойствами, что может расширить их области применения [47–49].

Разработан метод получения композитов NH<sub>2</sub>-MIL-53/восстановленный оксид графена с использованием сфер из полистирола [50]. Сущность метода заключается в предварительном связывании сфер полистирола листами оксида графена за счет

электростатических взаимодействий с последующим восстановлением оксида графена гидразином и его взаимодействием с производным бензойной кислоты. Обработка полученного продукта диметилформамидом для удаления полистирола позволяет получать нанокompозиты, содержащие полые сферы.

Композиты — Mn-содержащие металлоорганические каркасные структуры/восстановленный оксид графена — успешно синтезированы путем нековалентных взаимодействий 1,4-бензолдикарбоновой кислоты с листами оксида графена, содержащими функциональные группы. Они служили эффективными центрами зародышеобразования и играли роль структурно-направляющих темплатов при синтезе и формировании металлоорганических каркасных структур [51].

Легирование металлом металлоорганических каркасных структур улучшает адсорбционные свойства последних по отношению к органическим красителям за счет увеличения площади поверхности и количества адсорбционных центров композитов. Примером может служить композитный адсорбент — легированный марганцем UiO-66/аминированный оксид графена, синтезированный сольвотермальным методом (рис. 5) [9].

Композиты ZIF-8/оксид графена были легко модифицированы введением аминогрупп с использованием раствора гидроксида аммония [52]. Затем модифицированный образец вводили в матрицу из

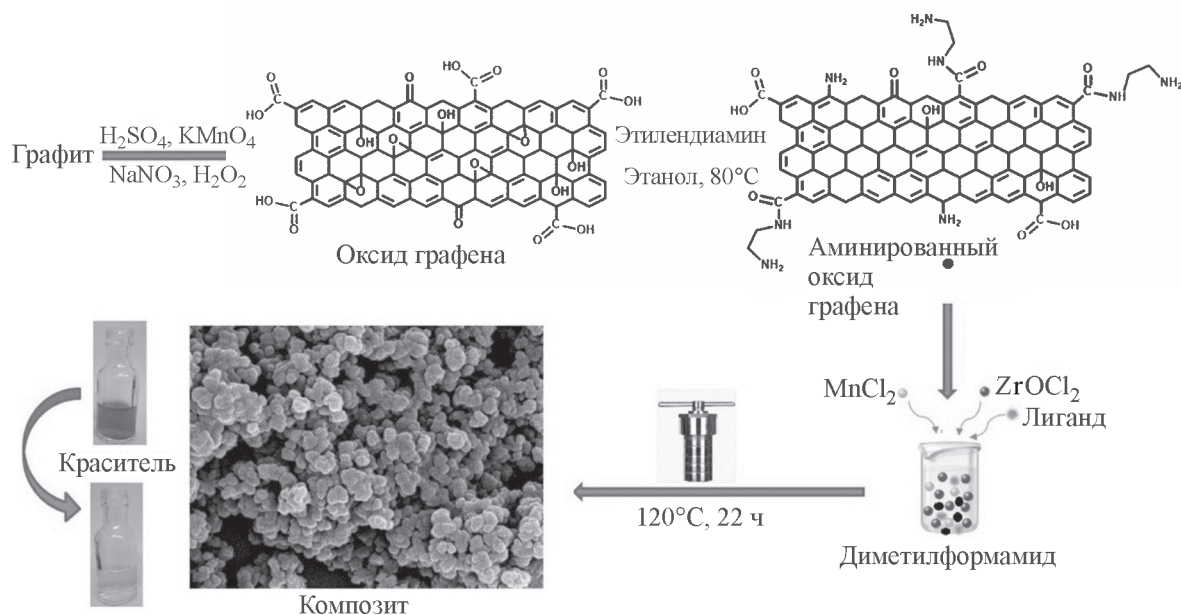


Рис. 5. Схема синтеза композита — легированный марганцем UiO-66/аминированный оксид графена [9].\*

\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2021, © 2021 Elsevier.



полиэфирсульфона при различном соотношении используемых компонентов для получения мембран из полых волокон, используемых для ультрафильтрации методом инверсии фаз.

Морщинистые трехмерные микросферические композиты — металлоорганические каркасные структуры@восстановленный оксид графена с супергидрофобными и суперолеофильными свойствами — получены предварительным введением наночастиц металлоорганических каркасных структур между нанолитами оксида графена с последующей самосборкой во время высокотемпературного восстановления (рис. 6) [53]. Микросферические композиты характеризуются уникальной микро/нано-пространственной структурой, состоящей из нанолитов восстановленного оксида графена, интеркалированных хорошо диспергированными наночастицами металлоорганических каркасных структур.

#### Пост-синтетический метод в синтезе нанокомпозитов

Пост-синтетический метод синтеза композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена заключается в непосредственном смешивании оксида графена с предварительно полученной металлоорганической каркасной структурой при комнатной температуре [26]. Электростатические взаимодействия поверхности оксида графена с металлоорганическими каркасными структурами с разными зарядами приводят к процессу самосборки [54]. Когда оба реагента имеют одинаковый поверхностный заряд, возникает электростатическое отталкивание; однако и в этом случае наблюдается адсорбция оксида графена на металлоорганических каркасных структурах благодаря преодолению электростатического

отталкивания за счет других типов взаимодействий, таких как  $\pi$ - $\pi$ - и кислотно-основные взаимодействия. Изучение адсорбции оксида графена на различных металлоорганических каркасных структурах показало, что процесс частично необратим, возможно, из-за перестройки листов оксида графена внутри композитов.

Нанокомпозиты — оксид графена/Ag-содержащая металлоорганическая каркасная структура — получены путем декорирования оксида графена Ag-содержащей металлоорганической каркасной структурой [55]. Наночастицы Ag-содержащей металлоорганической каркасной структуры равномерно диспергировались на поверхности нанолитов оксида графена без какой-либо агломерации. Композит MIL-LIC-1 (Eu)/оксид графена получен путем добавления дисперсии оксид графена/H<sub>2</sub>O в различных пропорциях к хорошо диспергированной смеси MIL-LIC-1 (Eu)/H<sub>2</sub>O [26].

Также заслуживают внимания бинарные металлоорганические каркасные структуры UiO-66/MIL-101 (Fe) [10] и Ni/HKUST-1 [56], полученные по сольвотермальной технологии. Они были модифицированы карбоксилированным оксидом графена (оксид графена-COOH) или различными количествами оксида графена (0, 0.5, 1.75 и 5%) соответственно. Подобные модификации привели к улучшению термостойкости композитов. Так, было обнаружено, что композит UiO-66/MIL-101 (Fe)-оксид графена-COOH имеет общую потерю массы 52.7%, показывая более высокую термическую стабильность, чем бинарный каркас UiO-66/MIL-101 (Fe), общая потеря масса которого составила 56.5%.

Электрохимическое восстановление предварительно полученного композита — Se-допированной металлоорганической каркасной структуры и оксида графена — позволило получить материал на осно-

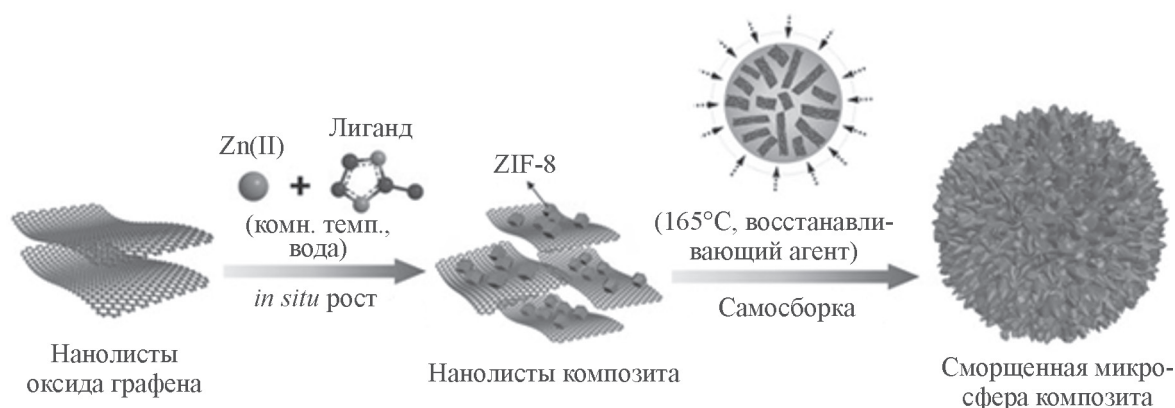


Рис. 6. Формирование и структура морщинистых микросфер ZIF-8@восстановленный оксид графена [53].\*

\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2021, © 2019 John Wiley and Sons.



ве восстановленного оксида графена, который был использован в качестве чувствительного электрохимического сенсора для быстрого определения бисфенола А [57].

Пост-синтетический метод редко используется для получения композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена из-за слабых взаимодействий двух компонентов. В то же время смешивание уже подготовленных частиц металлоорганических каркасных структур с листами оксида графена, по-видимому, приводит к различным типам относительного расположения этих двух компонентов. К сожалению, полученные к настоящему времени экспериментальные данные не позволяют провести сравнительный анализ методов синтеза *in situ* и пост-синтеза и, следовательно, требуют дальнейшего изучения.

### Альтернативные методы синтеза

*Сольвотермальный синтез* является основным методом получения металлоорганических каркасных структур. Однако использование прямого нагрева требует затраты большого количества энергии и продолжительного времени реакции, что препятствует промышленному применению металлоорганических каркасных структур [58]. Поэтому для промышленного внедрения композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена важен их быстрый синтез, протекающий при пониженных температурах. Чтобы сократить время и потребление энергии для промышленных приложений, были предложены альтернативные подходы, включая непрерывную микрожидкостную технологию, сонохимические, электрохимические и механохимические методы.

Примером использования *микрожидкостной технологии* получения нанокomпозитов является быстрый и непрерывный микроволновой синтез композита терефталат меди@восстановленный оксид графена [59]. Влияние условий синтеза (концентрация оксида графена, молярное соотношение металл/линкер и время микроволнового облучения) на свойства композитного материала можно контролировать с помощью метода поверхности отклика (дизайн Бокса–Бенкена).

*Сонохимический метод* основан на проведении химической реакции под действием ультразвука, увеличивающего локальное давление и температуру в сотни раз. Такой прием приводит к разрушению частиц исходных реагентов, освобождению их поверхности от адсорбционных и сольватных оболочек и образованию там нескомпенсированных физических и химических связей.

Так, ультразвуковая обработка была использована для получения композитов терефталата никеля и оксида графена при низкой температуре ( $\leq 100^\circ\text{C}$ ) в шаровой мельнице при проведении реакции твердое тело–жидкость [60, 61]. Композит терефталат никеля@оксид графена был получен под воздействием низкочастотных мощных ультразвуковых (20 кГц) волн для уменьшения времени реакции и увеличения выхода продукта [62]. Композиционные материалы — оксид графена/In-содержащая металлоорганическая каркасная структура — приготовлены из 1,4-бензолдикарбоновой (или 2-амино-1,4-бензолдикарбоновой кислоты), оксида графена и тетрагидрата хлорида индия путем измельчения в шаровой мельнице с помощью микроволн [63]. Ультразвуковой обработкой реагентов получен также НКУСТ-1, иммобилизованный на оксиде графена [64]. Композиты  $\text{UiO-66-NH}_2$ /оксид графена на основе циркония получены путем ультразвукового диспергирования различных количеств оксида графена в растворенной смеси  $\text{ZrCl}_4/2$ -амино-1,4-бензолдикарбоновая кислота [65]. Для синтеза композитов НКУСТ-1@оксид графена предложен метод ультразвуковой гидротермальной и этанольной активации [66]. Нанокomпозит — восстановленный оксид графена/ZIF-8 — успешно синтезирован путем многократного рециклинга с повторным использованием непрореагировавших реагентов в маточном растворе [67]. Такой экологичный подход снижает стоимость синтеза.

Основные преимущества сонохимического метода — высокая производительность, обеспечение хорошей однородности реакционной смеси через смешение исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, возможность контроля стехиометрии в синтезируемых композитах, а также отсутствие необходимости высокой температуры для реализации процесса.

Отметим также использование *эмульсионного метода* для получения композитов терефталат циркония/оксид графена [68]. Суть метода заключается в том, что твердые частицы Zr-содержащей металлоорганической каркасной структуры и оксида графена, собирающиеся на границе раздела масло|вода, эффективно стабилизируют капли масла, диспергированного в водной фазе. После удаления воды и масла с помощью сублимационной сушки из эмульсий Пикеринга были получены целевые нанокomпозиты. В другом примере 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид был использован для образования амидных связей между группами карбоновых кислот оксида графена и аминогруппами лиганда металлоорганических каркасных структур

[69]. Добавление предварительно сформированных MIL-88B-NH<sub>2</sub> и MIL-101-NH<sub>2</sub> происходит после смешивания листов оксида графена со связывающим агентом. В эмульсионном методе оксид графена действовал не только как стабилизатор для эмульсии Пикеринга, способствуя образованию композитов, но заметно изменял морфологию и поверхностную пористость композитов, а также повышал их водостойкость.

### Свойства и структура нанокомпозитов

При формировании композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена кислородсодержащие функциональные группы в оксиде графена могут вступать во взаимодействие с ионами металлов в металлоорганических каркасных структурах [70]. Обычно считается, что новое поровое пространство будет создано на границе раздела между компонентами композита за счет увеличения дисперсионных сил, подавления агрегации и контроля структуры, морфологии и размера металлоорганической каркасной структуры [71–74]. Приведенные выше исследования подтвердили важную роль добавки оксида графена в повышении пористости, стабильности и регенерируемости металлоорганической каркасной структуры. В частности, комбинация оксида графена с металлоорганической каркасной структурой может улучшить стабильность композита в воде за счет связывания кислородсодержащих функциональных групп (—ОН, —СООН, —СОС и —С=О) оксида графена с металлическими центрами в структуре металлоорганической каркасной структуры через координационные связи, которые предотвращают адсорбцию воды за счет создания гидрофобного барьера с углеродными кольцами [75].

Важным фактором, влияющим на свойства образующихся нанокомпозитов, является синергический эффект [27, 59, 70, 76, 77]. Конкуренция связыва-

ния катионов металла оксигенированными группами оксида графена и атомами кислорода лиганда металлоорганической каркасной структуры приводит к снижению величины этого эффекта. Объем пор композита UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>/оксид графена ниже, чем у UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, из-за закрытия части порового объема UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> молекулами оксида графена (табл. 2) [45]. Хотя площадь поверхности композита UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>/оксид графена значительно уменьшена по сравнению с UiO-66, это значение может оставаться на относительно высоком уровне, достаточном для диффузии целевого сорбата, что еще более важно, введение карбоксильных групп и оксида графена в UiO-66 позволяет получить дополнительные активные центры адсорбции.

Композит MIL-100 (Fe)/оксид графена образует сэндвич-подобную структуру, в которой сохраняется кристаллическая структура MIL-100 (Fe) [6]. Присоединение слоев оксида графена к MIL-100 (Fe) приводит к уменьшению площади поверхности с 1690 до 1602 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и объема пор с 0.996 до 0.770 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> с добавлением 5% (мас./мас.) оксида графена, как показано в табл. 3, из-за покрытия MIL-100 (Fe) листами оксида графена. Микропоры занимали 72% от общего объема пор, и средний диаметр пор 2.36 нм, рассчитанный методом Баррета–Джойнера–Халенды, соответствовал двум типам ячеек (25 и 29 Å). Значения характеристик поверхности и пор, рассчитанные в предположении физической смеси оксида графена и MIL-100 (Fe), показали, что с увеличением содержания оксида графена площадь поверхности и объем пор будут уменьшаться во всех трех композитах. Последующее увеличение содержания оксида графена до 15 и 25% приводит к еще большему уменьшению площади поверхности и объема пор. По сравнению с MIL-100 (Fe) средний диаметр пор композита с 5% оксида графена уменьшился на 18.4%, а количество микропор увеличилось с 72 до 88%. Композиты показали также лучшую термическую стабильность,

Таблица 2

Структурные характеристики UiO-66, композита UiO-66/оксид графена, UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> и композита UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>/оксид графена [45]\*

Материал	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Средний размер пор, нм	Общий объем пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>
UiO-66	834.8	1.76	0.366
UiO-66/оксид графена	788.1	1.82	0.359
UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	422.9	4.00	0.529
UiO-66-(COOH) <sub>2</sub> /оксид графена	369.6	5.04	0.312

\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2021 Elsevier.

Таблица 3

Экспериментальные и рассчитанные значения параметров пористых структур [6]\*

Образец	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Общий объем пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	Объем микропор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	Средний диаметр пор, нм	Рассчитанная площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Рассчитанный общий объем пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	Рассчитанный объем микропор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>
MIL-100(Fe)	1690	0.99	0.72	2.36	—	—	—
5% оксид графена/ MIL-100 (Fe)	1602	0.77	0.68	1.92	1605	0.95	0.69
15% оксид графена/ MIL-100 (Fe)	1221	0.73	0.56	2.38	1436	0.85	0.61
25% оксид графена/ MIL-100 (Fe)	1021	0.66	0.43	2.56	1267	0.75	0.54

чем MIL-100 (Fe), в частности, температура разложения увеличилась с 280 до 350°C.

Изображения поверхности металлоорганической каркасной структуры композитов UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>/оксид графена, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показали характерную ламинарную структуру с небольшими складками оксида графена (рис. 7) [45]. Зарождение и рост кристаллов металлоорганической каркасной структуры на нанолитах оксида графена протекает благодаря сильной координационной способности фенольных

и карбоксильных групп на листах оксида графена к ионам Zr<sup>4+</sup>. Как и ожидалось, однородные кристаллы UiO-66 и UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> были выращены *in situ* на поверхности слоев оксида графена, что свидетельствует об успешном синтезе композитов UiO-66/оксид графена и UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>/оксид графена. Кристаллические зерна композита UiO-66/аминированный оксид графена, легированного марганцем (Mn-UiO-66@аминированный оксид графена), имеют неправильную октаэдрическую форму и завернуты в аминированный оксид графена, что свидетельствует

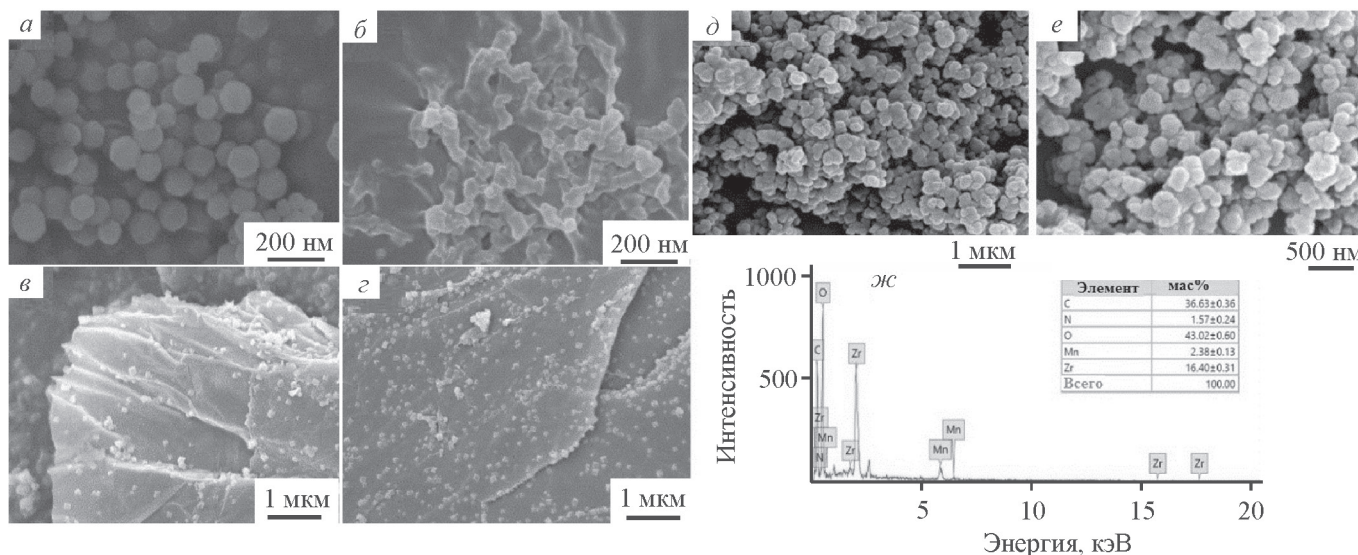


Рис. 7. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: а — UiO-66; б — UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>; в — UiO-66/оксид графена; г — UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>/оксид графена [45];\*\* д, е — Mn-UiO-66@аминированный оксид графена; ж — данные энергодисперсионной спектроскопии Mn-UiO-66@аминированный оксид графена [9].\*\*\*

\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2017 Springer Nature.

\*\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2020 Elsevier.

\*\*\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2021 Elsevier.



о хорошем диспергировании аминированного оксида графена [9]. Энергодисперсионная спектроскопия показала низкое содержание Mn, подтверждая, что легирование иона металла в каркас затруднено.

Морфология частиц композита  $\text{UiO-66-(OH)}_2$ /оксид графена значительно отличается от типичной морфологии агломерационного куба  $\text{UiO-66}$  (рис. 8) [44]. Эти частицы становятся меньше, что позволяет увидеть расслоение. Присутствие оксида графена и гидроксильных групп увеличивает неоднородность материала, что приводит к другому микросостоянию и размеру частиц композита  $\text{UiO-66-(OH)}_2$ /оксид графена.

Частицы  $\text{UiO-66/MIL-101 (Fe)}$  характеризуются неоднородной формой, а частицы композита  $\text{UiO-66/MIL-101 (Fe)/оксид графена-COOH}$  агломерированы и имеют преимущественно сферическую форму [10].

Показано [21], что наночастицы ZIF-8 растут по обеим сторонам от поверхности наночастичек оксида графена, в результате чего образуются наночастицы ZIF-8/оксид графена/ZIF-8 с сэндвич-подобной структурой. Такая же структура установлена в композитах  $\text{MIL-100 (Fe)/оксид графена}$ , где тонкие слои оксида графена являются разделителями, а частицы  $\text{MIL-100 (Fe)}$  — наполнителями, прикрепленными к листам оксида графена [6]. Увеличение содержания оксида графена от 5 до 25% мешает росту кристаллов  $\text{MIL-100 (Fe)}$ . Эти изменения более заметны для  $\text{MIL-100 (Fe)/25\% оксида графена}$ , где частицы  $\text{MIL-100 (Fe)}$  частично покрыты листами оксида графена. Рост нанокристаллов ZIF-8 в композитах начинается от края листов оксида графена, и форма металлоорганической каркасной структуры

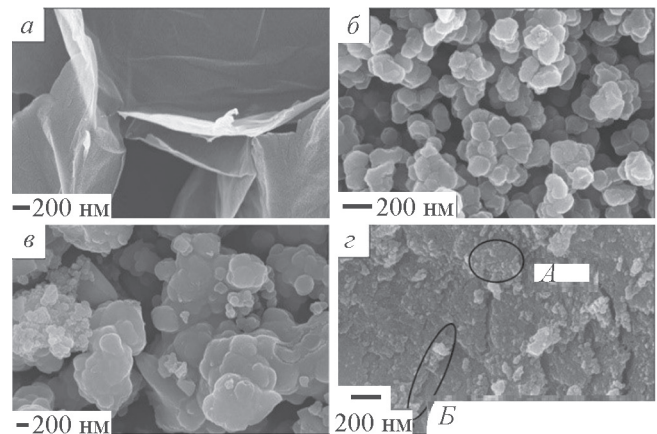


Рис. 8. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: *a* — оксид графена, *б* —  $\text{UiO-66}$ , *в* —  $\text{UiO-66-(OH)}_2$ , *г* — композит  $\text{UiO-66-(OH)}_2$ /оксид графена.

Области *A* и *B* — металлоорганическая каркасная структура и пластинчатый оксид графена соответственно [44].\*

не изменяется при введении оксида графена [23]. Количество центров зарождения кристаллов ZIF-8 увеличивается в композитах с увеличением содержания металлоорганической каркасной структуры, что приводит к покрытию поверхности и особенно краев плоскости оксида графена. Между подложкой и металлоорганической каркасной структурой образуются новые поры, участвующие в процессе адсорбции небольших молекул. Накопление металлоорганических каркасных структур на оксиде графена можно объяснить многослойным ростом нанокристаллов ZIF-8.

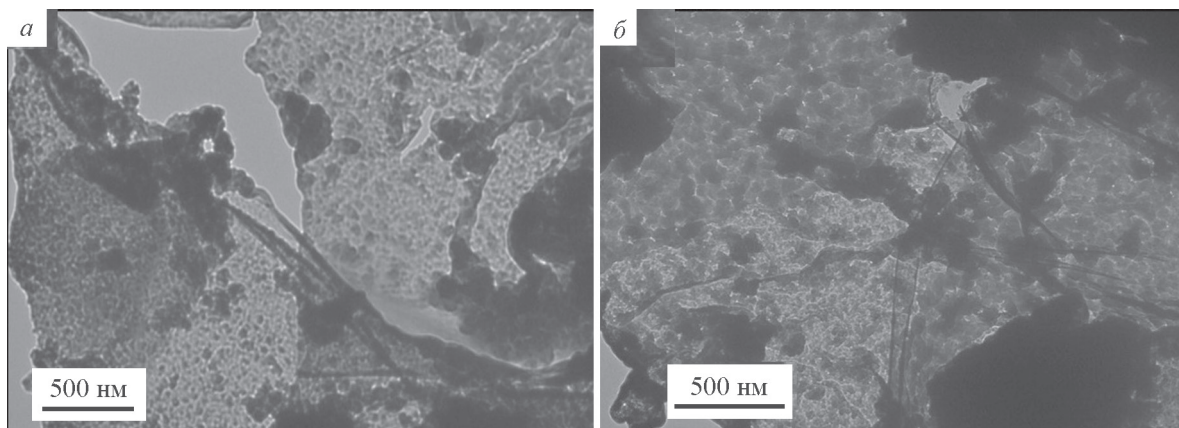


Рис. 9. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, нанокompозитов, синтезированных при различных соотношениях масс терефталата никеля и оксида графена: *a* — 1:1; *б* — 3:1 [42].\*\*

\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2020 Elsevier.

\*\* Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2021 Elsevier.



Октаэдрические наночастицы фумарата алюминия равномерно распределены по поверхности хлопьев оксида графена или восстановленного оксида графена в нанокompозитах и характеризуются почти таким же распределением по размерам, как и чистый фумарат алюминия [20].

Присутствие оксида графена в композитах терефталат никеля/оксид графена приводит к образованию хорошо диспергированных наноструктурированных частиц терефталата никеля, которые декорируются поверх слоев оксида графена (рис. 9) [42].

Показано также успешное связывание наноразмерного терефталата меди с графеновыми слоями оксида графена в композитах терефталат меди/оксид графена [43]. Размеры частиц терефталата меди составляют несколько микрометров, в то время как присутствие графеновых слоев в платформе оксида графена приводит к появлению в композите хорошо диспергированных и наноразмерных частиц терефталата меди с большей площадью поверхности. Образование множества пор между металлоорганической каркасной структурой и подложками способствует адсорбции небольших молекул.

### Заключение

Интеграция металлоорганических каркасных структур и оксида графена может быть реализована с помощью различных стратегий получения нанокompозитов металлоорганических каркасных структур. Оксид графена действует как каркас для направления роста частиц металлоорганических каркасных структур, что позволяет целенаправленно получать материалы на основе металлоорганических каркасных структур для конкретных приложений.

Среди реальных и потенциальных направлений применения композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена следует отметить такие как катализаторы [78], смазочные материалы [79], суперконденсаторы [12, 49, 80, 81], материалы для фотодинамической терапии [69] и т. д. Такие композиты перспективны благодаря достижению синергических эффектов, приводящих к принципиально новым свойствам и позволяющим значительно расширить возможности применения композитов с высокими технологическими показателями. Более того, композиты металлоорганическая каркасная структура/оксид графена могут быть использованы в качестве полифункциональных материалов. Несмотря на значительные успехи в исследовании компози-

тов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена, их развитие все еще находится в зачаточном состоянии и многие проблемы еще предстоит решить.

В частности, для промышленного использования исследованных композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена должна быть решена проблема их стабильности. Химическая и термическая стабильность имеет важное значение для получения возможности повторного использования композитов; механическая стабильность требуется для придания определенной формы композитам при их целенаправленном применении.

Требуется также масштабирование методик получения композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена. До сих пор такие композиты производились только в лабораторных условиях с использованием малопродуктивных и трудоемких процедур. Так, разработка одnoreакторного синтеза может упростить процесс получения композитов и сократить энергозатраты, такие как разделение и очистка промежуточных продуктов, и может открыть новые возможности их промышленного применения.

Более глубокое понимание взаимодействия металлоорганических каркасных структур с оксидом графена необходимо для успешной сборки и улучшения свойств получаемых нанокompозитов. Природа межфазной границы не только влияет на процесс сборки (включая зарождение, рост и ориентацию), но также играет важную роль в характеристиках композита. Можно ожидать, что углубленные исследования этих межфазных взаимодействий позволят установить взаимосвязь между структурой и свойствами и, таким образом, разработать следующее поколение высокоэффективных композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена.

В основе синтеза большинства композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена лежат обычные сольво- или гидротермальные методы, которые требуют высоких температуры и давления в автоклавах с тефлоновым покрытием. Для крупномасштабного производства композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена требуются значительно более мягкие условия с целью обеспечения безопасности и низкого энергопотребления.

Хотя многие проблемы все еще существуют, быстрое развитие химии композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена в последние годы свидетельствует о перспективности этого типа материалов с функциональными свойствами.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

И. Е. Уфлянд — сбор и анализ результатов исследований синтеза нанокмполитов методами *in situ* и пост-синтеза; В. Н. Наумкина — обобщение литературных данных об альтернативных методах синтеза нанокмполитов; В. А. Жинжило — сбор и анализ результатов исследований строения и свойств нанокмполитов.

### Информация об авторах

Уфлянд Игорь Ефимович, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7164-8168>  
Наумкина Виктория Николаевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4103-9388>  
Жинжило Владимир Анатольевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

### Список литературы

- [1] *Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E.* Design and synthesis of coordination polymers with chelated units and their application in nanomaterials science // *RSC Adv.* 2017. V. 7. N 67. P. 42242–42288. <https://doi.org/10.1039/c7ra05302a>
- [2] *Shang S., Tao Z., Yang C., Hanif A., Li L., Tsang D. C. W., Gu Q., Shang J.* Facile synthesis of CuBTC and its graphene oxide composites as efficient adsorbents for CO<sub>2</sub> capture // *Chem. Eng. J.* 2020. N 393. ID 124666. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124666>
- [3] *Жинжило В. А., Лебединцева Е. А., Наумкина В. Н., Уфлянд И. Е.* Изучение свойств композиционного материала на основе медьсодержащей металлоорганической каркасной структуры и оксида графена // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. № 8. С. 1009–1015. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080065> [*Zhinzhilo V. A., Lebedintseva E. A., Naumkina V. N., Uflyand I. E.* Properties of a composite material based on a copper-containing metal-organic framework and graphene oxide // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 8. P. 1059–1065. <https://doi.org/10.1134/S107042722108005X>].
- [4] *Dzhardimalieva G. I., Baimuratova R. K., Knerelman E. I., Davydova G. I., Kudaibergenov S. E., Kharissova O. V., Zhinzhilo V. A., Uflyand I. E.* Synthesis of Copper(II) Trimesinate coordination polymer and its use as a sorbent for organic dyes and a precursor for nanostructured material // *Polymers.* 2020. V. 12. N 5. ID 1024. <https://doi.org/10.3390/polym12051024>
- [5] *Moisés Cedeño Morales E., Méndez-Rojas M. A., Torres-Martínez L. M., Garay-Rodríguez L. F., López I., Uflyand I. E., Kharisov B. I.* Ultrafast synthesis of HKUST-1 nanoparticles by solvothermal method: Properties and possible applications // *Polyhedron.* 2021. N 210. ID 115517. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115517>
- [6] *Luo S., Wang J.* MOF/graphene oxide composite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solution // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. N 6. P. 5521–5528. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0932-z>
- [7] *Mahmoodi N. M., Oveisi M., Asadi E.* Synthesis of NENU metal-organic framework-graphene oxide nanocomposites and their pollutant removal ability from water using ultrasound // *J. Clean. Prod.* 2019. N 211. P. 198–212. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.136>
- [8] *Taima-Mancera I., Rocío-Bautista P., Pasán J., Ayala J., Ruiz-Pérez C., Afonso A., Lago A., Pino V.* Influence of ligand functionalization of UiO-66-based metal-organic frameworks when used as sorbents in dispersive solid-phase analytical microextraction for different aqueous organic pollutants // *Molecules.* 2018. V. 23. ID 2869. <https://doi.org/10.3390/molecules23112869>
- [9] *Eltaweil A. S., Elshishini H. M., Ghatass Z. F., Elsubruiti G. M.* Ultra-high adsorption capacity and selective removal of Congo red over aminated graphene oxide modified Mn-doped UiO-66 MOF // *Powder Technol.* 2021. N 379. P. 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.10.084>
- [10] *Eltaweil A. S., Abd El-Monaem E. M., El-Subruiti G. M., Abd El-Latif M. M., Omer A. M.* Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions // *RSC Adv.* 2020. V. 10. N 32. P. 19008–19019. <https://doi.org/10.1039/D0RA02424D>
- [11] *Chen G., Luo J., Cai M., Qin L., Wang Y., Gao L., Huang P., Yu Y., Ding Y., Dong X., Yin X., Ni J.* Investigation of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5) as an Antitumor Drug Oridonin Sustained Release Carrier // *Molecules.* 2019. V. 24. N 18. ID 3369. <https://doi.org/10.3390/molecules24183369>
- [12] *Wang Y., Zhang W., Wu X., Luo C., Liang T., Yan G.* Metal-organic framework nanoparticles decorated with graphene: A high-performance electromagnetic wave absorber // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. N 416. P. 226–230. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.093>
- [13] *Islam D. A., Barman K., Jasimuddin S., Acharya H.* Ag-Nanoparticle-anchored rGO-coated MIL-88B(Fe) hybrids as robust electrocatalysts for the highly efficient oxygen evolution reaction at neutral pH // *ChemElectroChem.* 2017. V. 4. N 12. P. 3110–3118. <https://doi.org/10.1002/celec.201700883>

- [14] Govarathanan M., Mythili R., Kim W., Alfarraj S., Alharbi S. A. Facile fabrication of (2D/2D) MoS<sub>2</sub>@MIL-88(Fe) interface-driven catalyst for efficient degradation of organic pollutants under visible light irradiation // *J. Hazard. Mater.* 2021. N 414. ID 125522. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125522>
- [15] Zhou X., Huang W., Liu J., Wang H., Li Z. Quenched breathing effect, enhanced CO<sub>2</sub> uptake and improved CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of MIL-53(Cr)/graphene oxide composites // *Chem. Eng. Sci.* 2017. N 167. P. 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.050>
- [16] Li W., Chuah C. Y., Yang Y., Bae T.-H. Nanocomposites formed by in situ growth of NiDOBDC nanoparticles on graphene oxide sheets for enhanced CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> storage // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. N 265. P. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.036>
- [17] Xu W.-T., Ma L., Ke F., Peng F.-M., Xu G.-S., Shen Y.-H., Zhu J.-F., Qiu L.-G., Yuan Y.-P. Metal-organic frameworks MIL-88A hexagonal microrods as a new photocatalyst for efficient decolorization of methylene blue dye // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 3792–3798. <https://doi.org/10.1039/C3DT52574K>
- [18] Liu N., Huang W., Zhang X., Tang L., Wang L., Wang Y., Wu M. Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A (Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB // *Appl. Catal. B.* 2018. N 221. P. 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.020>
- [19] Cai X., Lin J., Pang M. Facile Synthesis of Highly Uniform Fe-MIL-88B Particles // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. N 7. P. 3565–3568. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00313>
- [20] Azhdari R., Mojtaba S., Alireza S., Bahrani S. Decorated graphene with aluminum fumarate metal organic framework as a superior non-toxic agent for efficient removal of Congo Red dye from wastewater // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 6. ID 103437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103437>
- [21] Hu Y., Wei J., Liang Y., Zhang H., Zhang X., Shen W., Wang H. Zeolitic imidazolate framework/graphene oxide hybrid nanosheets as seeds for the growth of ultrathin molecular sieving membranes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 6. P. 2048–2052. <https://doi.org/10.1002/anie.201509213>
- [22] Jayaramulu K., Datta K. K., Rösler C., Petr M., Otyepka M., Zboril R., Fischer R. A. Biomimetic superhydrophobic/superoleophilic highly fluorinated graphene oxide and ZIF-8 composites for oil–water separation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 3. P. 1178–1182. <https://doi.org/10.1002/anie.201507692>
- [23] Abdi J., Vossoughi M., Mahmoodi N. M., Alemzadeh I. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal // *Chem. Eng. J.* 2017. N 326. P. 1145–1158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.054>
- [24] Yu G., Xia J., Zhang F., Wang Z. Hierarchical and hybrid RGO/ZIF-8 nanocomposite as electrochemical sensor for ultrasensitive determination of dopamine // *J. Electroanal. Chem.* 2017. N 801. P. 496–502. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.038>
- [25] Garg N., Kumar M., Kumari N., Deep A., Sharma A. L. Chemoresistive room-temperature sensing of ammonia using zeolite imidazole framework and reduced graphene oxide (ZIF-67/RGO) composite // *ACS Omega.* 2020. V. 5. N 42. P. 27492–27501. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03981>
- [26] Cai J., Lu J.-Y., Chen Q.-Y., Qu L.-L., Lu Y.-Q., Gao G.-F. Eu-Based MOF/graphene oxide composite: A novel photocatalyst for the oxidation of benzyl alcohol using water as oxygen source // *New J. Chem.* 2017. V. 41. N 10. P. 3882–3886. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00501F>
- [27] Liu X., Sun T., Hu J., Wang S. Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: Preparations, functionalities and applications // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. N 10. P. 3584–3616. <https://doi.org/10.1039/C5TA09924B>
- [28] Somayajulu Rallapalli P. B., Raj M. C., Patil D. V., Prasanth K. P., Somani R. S., Bajaj H. C. Activated carbon@MIL-101(Cr): A potential metal-organic framework composite material for hydrogen storage // *Int. J. Energy Res.* 2013. V. 37. N 7. P. 746–753. <https://doi.org/10.1002/er.1933>
- [29] Robati D., Mirza B., Rajabi M., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V. K. Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase // *Chem. Eng. J.* 2016. N 284. P. 687–697. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.131>
- [30] Strzelczyk R., Giusca C. E., Perrozzi F., Fioravanti G., Ottaviano L., Kazakova O. Role of substrate on interaction of water molecules with graphene oxide and reduced graphene oxide // *Carbon.* 2017. N 122. P. 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.035>
- [31] Ha H., Ellison C. Polymer/graphene oxide (GO) thermoset composites with GO as a crosslinker // *J. Korean. J. Chem. Eng.* 2018. V. 35. N 2. P. 303–317. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0250-7>
- [32] Pei S., Wei Q., Huang K., Cheng H. M., Ren W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation // *Nat. Commun.* 2018. N 9. ID 145. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
- [33] Liu W., Speranza G. Tuning the oxygen content of reduced graphene oxide and effects on its properties // *ACS Omega* 2021. V. 6. N 9. P. 6195–6205. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05578>



- [34] *Krishnan S. K., Singh E., Singh P., Meyyappan M., Nalwa H. S.* A review on graphene-based nanocomposites for electrochemical and fluorescent biosensors // *RSC Adv.* 2019. V. 9. N 16. P. 8778–8881. <https://doi.org/10.1039/C8RA09577A>
- [35] *Wan Y., Xu W., Ren X., Wang Y., Dong B., Wang L.* Microporous frameworks as promising platforms for antibacterial strategies against oral diseases // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020. N 8. ID 628. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00628>
- [36] *Wan Y., Wang J., Huang F., Xue Y., Cai N., Liu J., Chen W., Yu F.* Synergistic effect of adsorption coupled with catalysis based on graphene-supported MOF hybrid aerogel for promoted removal of dyes // *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 60. P. 34552–34559. <https://doi.org/10.1039/C8RA05873C>
- [37] *Eris S., Daşdelen Z., Yildiz Y., Sen F.* Nanostructured polyaniline-rGO decorated platinum catalyst with enhanced activity and durability for methanol oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy* 2018. V. 43. N 3. P. 1337–1343. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.051>
- [38] *Bu F., Feng X., Jiang T., Shakir I., Xu Y.* One versatile route to three-dimensional graphene wrapped metal cyanide aerogels for enhanced sodium ion storage // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. N 35. P. 8358–8363. <https://doi.org/10.1002/chem.201700742>
- [39] *Fan M., Liao D., Aly Aboud M. F., Shakir I., Xu Y.* A Universal strategy toward ultrasmall hollow nanostructures with remarkable electrochemical performance // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. N 21. P. 8247–8254. <https://doi.org/10.1002/anie.202000352>
- [40] *Muschi M., Serre C.* Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites // *Coord. Chem. Rev.* 2019. N 387. P. 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.017>
- [41] *Gao J., He P., Yang T., Wang X., Zhou L., He Q., Jia L., Deng H., Zhang H., Jia B., He X.* Short rod-like Ni-MOF anchored on graphene oxide nanosheets: A promising voltammetric platform for highly sensitive determination of p-chloronitrobenzene // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 861. ID 113954. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113954>
- [42] *Ahsan M. A., Jabbari V., Islam M. T., Castro E., Kim H., Curry M. L., Valles-Rosales D. J., Noveron J. C.* Nanoscale nickel metal organic framework decorated over graphene oxide and carbon nanotubes for water remediation // *Sci. Total Environ.* 2020. N 698. ID 134214. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134214>
- [43] *Ahsan M. A., Jabbari V., Islam M. T., Turley R. S., Dominguez N., Kim H., Castro E., Hernandez-Viezcas J. A., Curry M. L., Lopez J., Gardea-Torresdey J. L., Noveron J. C.* Sustainable synthesis and remarkable adsorption capacity of MOF/graphene oxide and MOF/CNT based hybrid nanocomposites for the removal of Bisphenol A from water // *Sci. Total Environ.* 2019. N 673. ID 306–317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.219>
- [44] *Sun Y., Chen M., Liu H., Zhu Y., Wang D., Yan M.* Adsorptive removal of dye and antibiotic from water with functionalized zirconium-based metal organic framework and graphene oxide composite nanomaterial UiO-66-(OH)<sub>2</sub>/GO // *Appl. Surf. Sci.* 2020. N 525. ID 146614. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146614>
- [45] *Wang K., Wu J., Zhu M., Zheng Y., Tao X.* Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>/GO metal-organic framework composites // *J. Solid State Chem.* 2020. N 284. ID 121200. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121200>
- [46] *Suma B. P., Pandurangappa M.* Graphene oxide/copper terephthalate composite as a sensing platform for nitrite quantification and its application to environmental samples // *J. Solid State Electrochem.* 2020. V. 24. N 1. P. 69–79. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04454-8>
- [47] *Benzaqui M., Pillai R. S., Sabetghadam A., Benoit V., Normand P., Marrot J., Menguy N., Montero D., Shepard W., Tissot A., Martineau-Corcus C., Sicard C., Mihaylov M., Carn F., Beurroies I., Llewellyn P. L., De Weireld G., Hadjiivanov K., Gascon J., Kapteijn F., Maurin G., Steunou N., Serre C.* Revisiting the aluminum trimesate-based MOF (MIL-96): From structure determination to the processing of mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> capture // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. N 24. P. 10326–10338. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03203>
- [48] *Seoane B., Castellanos S., Dikhtiarenko A., Kapteijn F., Gascon J.* Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* 2016. N 307. Part 2. P. 147–187. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.008>
- [49] *Kumar P., Vellingiri K., Kim K. H., Brown R. J. C., Manos M. J.* Modern progress in metal-organic frameworks and their composites for diverse applications // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. N 253. P. 251–265. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.003>
- [50] *Yang Y., Wang W., Li H., Jin X., Wang H., Zhang L., Zhang Y.* NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) nanocrystals anchored on the surface of RGO hollow spheres and its visible light degradation of methylene blue // *Mater. Lett.* 2017. N 197. P. 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.041>
- [51] *He S., Li Z., Ma L., Wang J., Yang S.* Graphene oxide-templated growth of MOFs with enhanced lithium-storage properties // *New J. Chem.* 2017. V. 41. N 23. P. 14209–14216. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02846F>
- [52] *Ahmad N., Samavati A., Nordin N. A. H. M., Jaafar J., Ismail A. F., Malek N. A. N. N.* Enhanced performance and antibacterial properties of amine-functionalized



- ZIF-8-decorated GO for ultrafiltration membrane // *Separ. Purif. Technol.* 2020. N 239. ID 116554. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116554>
- [53] Gu J., Fan H., Li C., Caro J., Meng H. Robust superhydrophobic/superoleophilic wrinkled microspherical MOF@rGO composites for efficient oil–water separation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. N 16. P. 5297–5301. <https://doi.org/10.1002/anie.201814487>
- [54] Li J., Wu Q., Wang X., Chai Z., Shi W., Hou J., Hayat T., Alsaedi A., Wang X. Heteroaggregation behavior of graphene oxide on Zr-based metal–organic frameworks in aqueous solutions: A combined experimental and theoretical study // *J. Mater. Chem. A* 2017. V. 5. N 38. P. 20398–20406. <https://doi.org/10.1039/C7TA06462D>
- [55] Firouzjaei M. D., Shamsabadi A. A., Sharifian Gh. M., Rahimpour A., Soroush M. A Novel nanocomposite with superior antibacterial activity: a silver-based metal organic framework embellished with graphene oxide // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. V. 5. N 11. ID 1701365. <https://doi.org/10.1002/admi.201701365>
- [56] Chen M., Chen J., Liu Y., Liu J., Li L., Yang B., Ma L. Enhanced adsorption of thiophene with the GO-modified bimetallic organic framework Ni-MOF-199 // *Colloids Surf. A.* 2019. N 578. ID 123553. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.019>
- [57] Wang X., Shi Y., Shan J., Zhou H., Li M. Electrochemical sensor for determination of bisphenol A based on MOF-reduced graphene oxide composites coupled with cetyltrimethylammonium bromide signal amplification // *Ionics.* 2020. V. 26. N 6. P. 3135–3146. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03260-6>
- [58] Khan N. A., Hasan Z., Jhung S. H. Beyond pristine metal-organic frameworks: Preparation and application of nanostructured, nanosized, and analogous MOFs // *Coord. Chem. Rev.* 2018. N 376. P. 20–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.07.016>
- [59] Dastbaz A., Karimi-Sabet J., Moosavian M. A. Intensification of hydrogen adsorption by novel Cu-BDC@rGO composite material synthesized in a microwave-assisted circular micro-channel // *Chem. Eng. Process. Process. Intensification.* 2019. N 135. P. 245–257. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.11.004>
- [60] Zhao S., Chen D., Wei F., Chen N., Liang Z., Luo Y. Removal of Congo red dye from aqueous solution with nickel-based metal-organic framework/graphene oxide composites prepared by ultrasonic wave-assisted ball milling // *Ultrason. Sonochem.* 2017. N 39. P. 845–852. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.06.013>
- [61] Zhao S., Chen D., Wei F., Chen N., Liang Z., Luo Y. Synthesis of graphene oxide/metal-organic frameworks hybrid materials for enhanced removal of Methylene blue in acidic and alkaline solutions // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2018. V. 93. N 3. P. 698–709. <https://doi.org/10.1002/jctb.5419>
- [62] Dastbaz A., Karimi-Sabet J., Moosavian M. A. Sonochemical synthesis of novel decorated graphene nanosheets with amine functional Cu-terephthalate MOF for hydrogen adsorption: Effect of ultrasound and graphene content // *Int. J. Hydrogen Energy* 2019. V. 44. N 48. P. 26444–26458. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.116>
- [63] Wei F., Ren Q., Liang Z., Chen D. Synthesis of graphene oxide/metal-organic frameworks composite materials for removal of congo red from wastewater // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. N 19. P. 5755–5762. <https://doi.org/10.1002/slct.201900363>
- [64] Firouzjaei M. D., Afkhami F. A., Esfahani M. R., Turner C. H., Nejati S. Experimental and molecular dynamics study on dye removal from water by a graphene oxide-copper-metal organic framework nanocomposite // *J. Water Process Eng.* 2020. N 34. ID 101180. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101180>
- [65] Bu J., Yuan L., Ren Y., Lv Y., Meng Y., Peng X. Enhanced removal of eriochrome black T in wastewater by zirconium-based MOF/graphene oxide // *Canad. J. Chem.* 2020. V. 98. N 2. P. 90–97. <https://doi.org/10.1139/cjc-2019-0368>
- [66] Yexin D., Meng L., Fang L., Ming X., Yongqiang W., Chaocheng Z. Graphene oxide wrapped copper-benzene-1,3,5-tricarboxylate metal organic framework as efficient absorbent for gaseous toluene under ambient conditions // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2019. V. 26. N 3. P. 2477–2491. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3657-8>
- [67] Jamil N., Othman N. H., Mohd Zaini M. H., Alias N. H., Shahrudin M. Z., Lau W. J., Ismail A. F., Md Nordin N. A. H. Green one-pot synthesis and characterisation of hybrid reduced graphene oxide/zeolitic imidazole framework-8 (rGO/ZIF-8) // *J. Iran. Chem. Soc.* 2021. V. 18. N 2. P. 363–373. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02032-8>
- [68] Zhang F., Liu L., Tan X., Sang X., Zhang J., Liu C., Zhang B., Han B., Yang G. Pickering emulsions stabilized by a metal-organic framework (MOF) and graphene oxide (GO) for producing MOF/GO composites // *Soft Matter.* 2017. V. 13. N 40. P. 7365–7370. <https://doi.org/10.1039/C7SM01567D>
- [69] Meng J., Chen X., Tian Y., Li Z., Zheng Q. Nanoscale metal–organic frameworks decorated with graphene oxide for magnetic resonance imaging guided photothermal therapy // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. N 69. P. 17521–17530. <https://doi.org/10.1002/chem.201702573>
- [70] Zheng Y., Zheng S., Xue H., Pang H. Metal-organic frameworks/graphene-based materials: preparations and applications // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. N 47. ID 1804950. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804950>

- [71] Anastasiou S., Bhoria N., Pokhrel J., Reddy K. S. K., Srinivasakannan C., Wang K., Karanikolos G. N. Metal-organic framework/graphene oxide composite fillers in mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation // *Mater. Chem. Phys.* 2018. N 212. P. 513–522.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.064>
- [72] Pokhrel J., Bhoria N., Anastasiou S., Tsoufis T., Gournis D., Romanos G., Karanikolos G. N. CO<sub>2</sub> adsorption behavior of amine-functionalized ZIF-8, graphene oxide, and ZIF-8/graphene oxide composites under dry and wet conditions // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. N 267. P. 53–67.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.012>
- [73] Jabbari V., Veleta J. M., Zarei-Chaleshtori M., Gardea-Torresdey J., Villagrán D. Green synthesis of magnetic MOF@GO and MOF@CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants // *Chem. Eng. J.* 2016. N 304. P. 774–783.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.034>
- [74] Cheng G., Wang Z. G., Denagamage S., Zheng S. Y. Graphene-templated synthesis of magnetic metal organic framework nanocomposites for selective enrichment of biomolecules // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. N 16. P. 10234–10242.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b02209>
- [75] Szcześniak B., Choma J., Jaroniec M. Gas adsorption properties of hybrid graphene-MOF materials // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. N 514. P. 801–813.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.049>
- [76] Zhou H., Zhang J., Ji D., Yuan A., Shen X. Effect of catalyst loading on hydrogen storage capacity of ZIF-8/graphene oxide doped with Pt or Pd via spillover // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. N 229. P. 68–75.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.007>
- [77] Wang Q., Yang Y., Gao F., Ni J., Zhang Y., Lin Z. Graphene oxide directed one-step synthesis of flowerlike graphene@HKUST-1 for enzyme-free detection of hydrogen peroxide in biological samples // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. N 47. P. 32477–32487.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b11965>
- [78] Huang K., Xu Y. Enhancing the catalytic behaviour of HKUST-1 by graphene oxide for phenol oxidation // *Environ. Technol.* 2021. V. 42. N 5. P. 694–704.  
<https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1643410>
- [79] Mu L., Cao D., Zhuang W., Yu Q., Cai M., Shi Y. Stable dispersed zeolitic imidazolate framework/graphene oxide nanocomposites in ionic liquids resulting in high lubricating performance // *Adv. Mater. Interfaces.* 2020. V. 7. N 9. ID 1902194.  
<https://doi.org/10.1002/admi.201902194>
- [80] Fleker O., Borenstein A., Lavi R., Benisvy L., Ruthstein S., Aurbach D. Preparation and properties of metal organic framework/activated carbon composite materials // *Langmuir.* 2016. V. 32. N 19. P. 4935–4944.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00528>
- [81] Xu X., Shi W., Li P., Ye S., Ye C., Ye H., Lu T., Zheng A., Zhu J., Xu L., Zhong M., Cao X. Facile fabrication of three-dimensional graphene and metal-organic framework composites and their derivatives for flexible all-solid-state supercapacitors // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. N 14. P. 6058–6065.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01947>
-