

## СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ И ОКСИДА ГРАФЕНА

© В. А. Жинжило, Е. А. Лебединцева, В. Н. Наумкина, И. Е. Уфлянд\*

Южный федеральный университет,  
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7  
\* E-mail: ieufllyand@sfnedu.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2021 г.  
После доработки 13 июля 2021 г.  
Принята к публикации 13 августа 2021 г.

*Разработан метод получения in situ композиционного материала, содержащего оксид графена с медьсодержащей металлоорганической каркасной структурой, путем взаимодействия 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, оксида графена и сульфата меди. Полученные материалы исследованы методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Композит был использован для извлечения органических красителей конго красного и метиленового синего из их водных растворов. Обнаружено, что скорость адсорбции наибольшая в образцах, содержащих 20% оксида графена, а кристаллическая структура композита не претерпевает изменений в ходе сорбции.*

Ключевые слова: *тримезинат меди(II); оксид графена; металлоорганическая каркасная структура; композит; органические поллютанты; адсорбция*

DOI: 10.31857/S0044461821080065

Для металлоорганических каркасных структур, которые состоят из ионов или кластеров металлов и органических линкеров [1, 2], характерны как трехмерная пористая кристаллическая структура, разнообразие структур каркасов, широкий набор топологий, большой объем пор, множество активных центров, так и хорошая термическая стабильность, магнитные, оптические и другие свойства [3, 4].

Однако ряд недостатков, таких как низкая влагостойкость, структурное разрушение при воздействии высокого давления и температуры, недостаточная светостойкость, а также низкие электропроводность и механическая прочность, ограничивает их широкое использование [5, 6]. Для расширения практического применения металлоорганических каркасных струк-

тур перспективным подходом является создание их композитов с другими материалами, что позволяет получать полифункциональные материалы с улучшенными технологическими свойствами [7, 8]. Такие композиты характеризуются повышенной стабильностью, улучшенной электропроводностью, высокой механической прочностью, химической и термической стойкостью, водостойкостью, электропроводностью и ценными механическими свойствами [9, 10]. Кроме того, важными преимуществами композитов перед металлоорганическими каркасными структурами являются более высокая площадь поверхности и пористость [11, 12].

Поскольку условия синтеза композитов могут значительно влиять на природу взаимодействия меж-

ду металлоорганическими каркасными структурами и оксидом графена, а следовательно, на свойства композита, были разработаны различные стратегии синтеза подобных материалов. Процедура синтеза *in situ* представляет собой приготовление металлоорганических каркасных структур в присутствии оксида графена. Несомненным преимуществом синтеза композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена в соответствии с этой стратегией является их простое и быстрое получение [13, 14]. Окисленные функциональные группы оксида графена действуют как центры роста металлоорганических каркасных структур. Введение оксида графена в металлоорганические каркасные структуры приводит к увеличению площади поверхности, пористости, морфологии и сорбционных характеристик последних.

Цель работы — синтез композита на основе тримезината меди и оксида графена методом *in situ* и изучение свойств полученного материала.

### Экспериментальная часть

В работе использовали коммерчески доступные реактивы: 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту (98%, Acros Organics, кат. номер 105350500), NaOH (технический, АО «Каустик»),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99%+, Acros Organics, кат. номер 197720050). В качестве растворителей использовали этанол, метанол, этилацетат и дихлорметан (все вышеперечисленные реагенты производства ООО «АО Реахим», х.ч.). Все реактивы применяли без предварительной подготовки и очистки.

В качестве исходного материала использовали чешуйчатый графит С-1 (технический, АО «Ленреактив») без дополнительной очистки. Размер частиц графита — 125–1000 мкм, средний размер частиц — 200 мкм. Оксид графена готовили методом Хаммерса [15] в соответствии с разработанной ранее методикой [16].

Синтез композита состоял из двух этапов. На первом этапе получали растворимую форму 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты в виде натриевой соли. К водному раствору, содержащему 0.09 моль гидроксида натрия (в 50 мл воды), добавляли при нагревании до 80°C 0.03 моль кислоты, процесс контролировали по значению рН раствора, осуществляя его в пределах 5.5–6.0. На втором этапе к полученному раствору тримезината натрия добавляли водную суспензию оксида графена и водный раствор 0.03 моль сульфата меди. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе, обрабатывали последовательно в спирте, затем в сухом этилацетате и дихлорметане,

выдерживая в каждом растворителе по 8 ч. В конце процедуры осадок центрифугировали, промывали сухим дихлорметаном и сушили 10 ч в динамическом вакууме при 120°C. Оксид графена вводили в состав композита в количестве 5, 10 и 20% от массы рассчитанного тримезината меди. После синтеза материал тщательно сушили с заменой воды в структуре композита дихлорметаном и последующим удалением растворителя.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на приборе Phywe XR 4.0 (Phywe,  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  нм, скорость сканирования — 2 град·мин<sup>-1</sup>, размер шага — 0.02°). Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (FTIR) получали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR (Perkin Elmer) с использованием таблеток KBr и программного обеспечения для анализа данных SoftSpectra (Shelton, CT). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на приборе ZEISS Crossbeam 340 (Carl Zeiss) с ускоряющим напряжением 3 кВ. Детектирование вторичных электронов проводилось с помощью детектора Everhart-Thornley detector (SE2) при изменении кратности увеличения от 1.92 до 50 000 раз. Распределение химических элементов на поверхности образцов определяли методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) на микроанализаторе Oxford X-max 80 (Oxford Instruments) с энергией электронного зонда  $\leq 10$  кэВ.

В качестве адсорбатов были выбраны красители метиленовый синий и конго красный (Sigma-Aldrich, кат. номера 556416 и B24310.14). Концентрация исходного водного раствора составляла 200 мг·л<sup>-1</sup>. Рабочие растворы были получены путем разбавления исходного раствора красителя дистиллированной водой (дистиллятор Liston A 1104) до требуемых рабочих концентраций.

Для исследований адсорбции использовался периодический метод [17]. Исследуемый раствор красителя объемом 200 мл помещали в стакан, термостатировали при 283, 293 и 308 К на магнитной мешалке, регулируя скорость вращения так, чтобы перемешивание было эффективным, но воздух в жидкую фазу не втягивался. В момент достижения заданной температуры вводили сорбент. Каждые 15 мин отбирали 10 мл суспензии сорбента в растворе красителя и центрифугировали; концентрацию остаточного красителя определяли в фильтрате с помощью УФ-видимого спектрофотометра Cary 50 (Varian) при  $\lambda_{\text{max}} = 492$  (конго красный) и 664 нм (метиленовый синий) соответственно [18]. Во всех случаях были получены высокие значения коэффициента детерминации  $R^2$  (0.837–0.991).

Величину адсорбции рассчитывали по следующим уравнениям:

$$q_t = (c_0 - c_t)V/m, \quad (1)$$

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m, \quad (2)$$

где  $q_t$  и  $q_e$  — количества ( $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ ) красителя, адсорбированного на сорбенте в момент времени  $t$  и в состоянии равновесия соответственно;  $c_0$ ,  $c_t$  и  $c_e$  — концентрации красителя в растворе ( $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ) на начальном этапе, в момент времени  $t$  и в состоянии равновесия соответственно;  $m$  (г) и  $V$  (л) — количество сорбента и объем раствора красителя соответственно.

Степень адсорбции  $A$  (%) (коэффициент извлечения адсорбата) рассчитывали по формуле

$$A = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\%. \quad (3)$$

Свободная энергия Гиббса ( $\Delta G$ ), стандартные энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ ) были рассчитаны из изотерм адсорбции при различных температурах. Расчет термодинамических характеристик может быть произведен аналитически с использованием уравнений

$$\Delta H = \frac{\ln \frac{K_1}{K_2} RT_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы равновесия адсорбции при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

## Обсуждение результатов

Содержание элементов в полученном оксиде графена, определенное рентгеновским энергодисперсионным анализом и методом сжигания, составило (%):  $66.5 \pm 0.1$  (углерод), 31.8 (кислород) и 1.72 (водород).

Частицы оксида графена представляют собой агрегаты в виде стопок протяженных наноллистов толщиной менее 100 нм, на границах которых визуализируются дефекты и складки (рис. 1, *a*).

Идентификацию синтезированного оксида графена проводили методом РФА (рис. 2, *a*). Дифрактограмма образца имеет отчетливый пик в области  $11.4^\circ$ , соответствующий оксиду графена, с соответствующим большим  $d$ -расстоянием 0.998 нм и удовлетворительно совпадает с описанием в [19, 20]. Согласно [21], сильноокисленный оксид графена характеризуется  $d$ -пространством около 1 нм, что позволяет предположить получение в данной работе сильноокисленного оксида графена. На рентгенограмме полученного оксида графена отмечен слабовыраженный пик  $\sim 25.1^\circ$ , который может свидетельствовать о присутствии небольшого количества неокисленного графита. Эти частицы имеют более упорядоченную структуру и являются центрами ориентации искаженного оксида графена (минимизируя его потенциальную энергию) [22, 23]. На спектре поглощения оксида графена в видимой и ультрафиолетовой области из водной суспензии в области 235 нм проявляется пик, который соответствует  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам присутствующих  $sp^2$ -связей C—C (рис. 2, *b*).

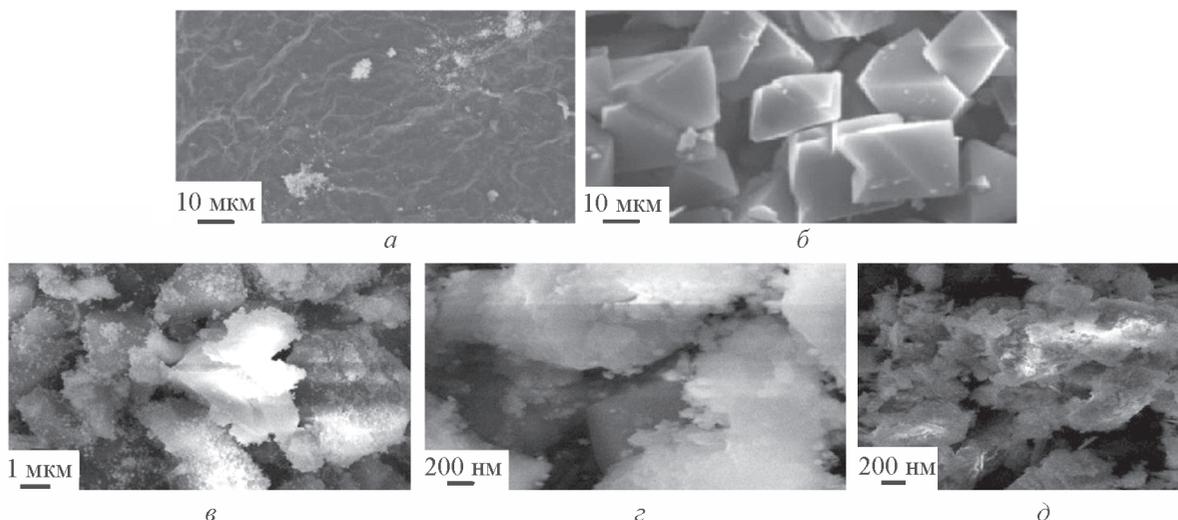


Рис. 1. Изображение образцов композита и исходных компонентов, полученное методом сканирующей электронной микроскопии.

*a* — оксид графена; *b* — тримезинат меди; *в*–*д* — композиты тримезината меди с 5, 10 и 20% оксида графена соответственно.

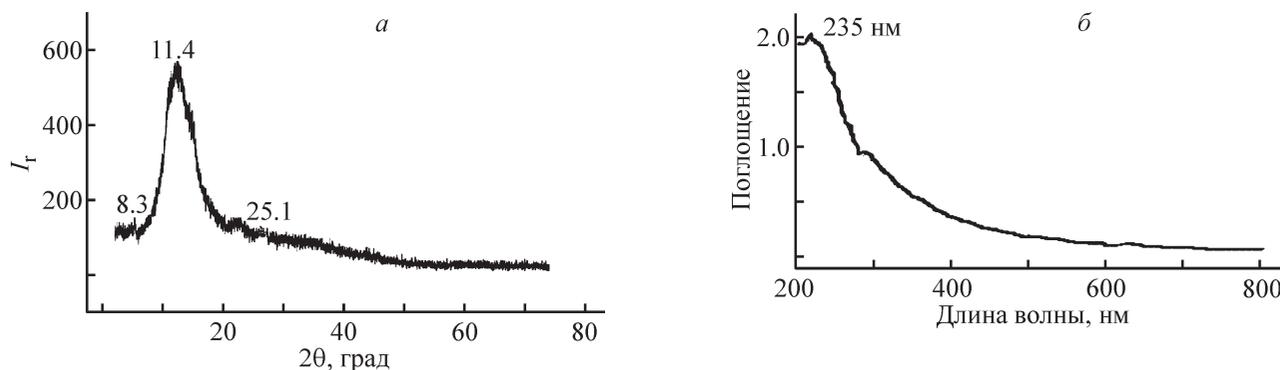


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и спектр поглощения (б) в УФ- и видимой области образца оксида графена.

В ИК-спектре регистрируется пик в области  $3400\text{ см}^{-1}$ , который может быть отнесен к валентным колебаниям гидроксогрупп адсорбированной воды; интенсивная полоса в области  $1730\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям карбоксильных групп и эпоксидных атомов углерода. Полоса поглощения в области  $1640\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям гидроксогрупп. Интенсивные полосы поглощения при  $1222$  и  $1050\text{ см}^{-1}$  также могут характеризовать образование эпоксидных группировок. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований лабораторных и коммерческих препаратов оксида графена [19, 20].

Композиты имеют уникальную слоистую структуру, в которой блоки оксида графена разделяются металлоорганическими каркасами. В ИК-спектре присутствует интенсивная полоса в области  $3400\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии адсорбированной воды.

Композит не образует такой плотной структуры, как исходный координационный полимер (рис. 1, б), а имеет слоистое строение независимо от количества введенного оксида графена (рис. 1, в–д). Листы оксида графена непосредственно примыкают к кристаллам тримезината меди, формируя единую систему. Дифрактограммы композитов имеют одинаковый вид, не зависящий от содержания оксида графена, и совпадают с ранее опубликованными результатами [24].

Была изучена способность полученного композита, содержащего 5, 10 и 20% оксида графена, к адсорбции органических красителей из их водных растворов. В качестве объектов исследования выбраны метиленовый синий и конго красный, относящиеся к анионным и катионным красителям соответственно и являющиеся загрязнителями техногенного генеза [25]. Адсорбция красителей на композите быстро растет в начальный период времени контакта,

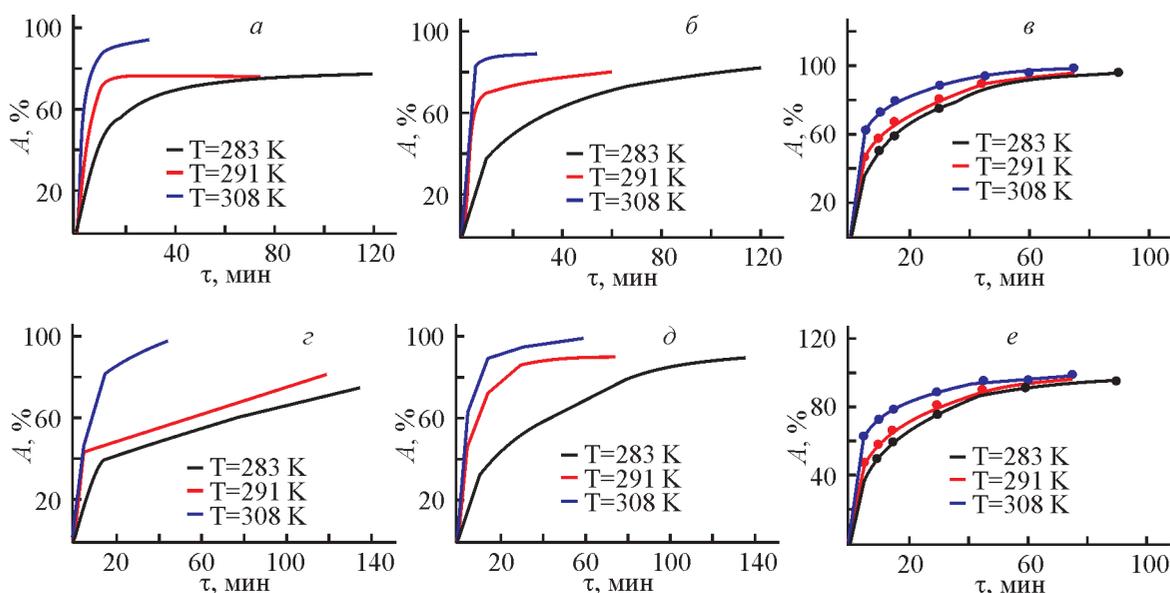


Рис. 3. Зависимость степени адсорбции конго красного (а–в) и метиленового синего (г–е) от времени при различных температурах композитом, содержащим тримезинат меди и 5 (а, г), 10 (б, д) и 20% (в, е) оксида графена.

## Термодинамические константы процесса адсорбции конго красного и метиленового синего на композите оксида графена и металлоорганической каркасной структуры

| Краситель         | T, К | Содержание оксида графена в композите 5% |  |                                       | Содержание оксида графена в композите 10% |  |                                       | Содержание оксида графена в композите 20% |  |                                       |
|-------------------|------|--|--|---------------------------------------|---|--|---------------------------------------|---|--|---------------------------------------|
|                   |      | $\Delta H$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup>   | $\Delta G$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup> | $\Delta S$ ,<br>Дж·моль <sup>-1</sup> | $\Delta H$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup>    | $\Delta G$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup> | $\Delta S$ ,<br>Дж·моль <sup>-1</sup> | $\Delta H$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup>    | $\Delta G$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup> | $\Delta S$ ,<br>Дж·моль <sup>-1</sup> |
| Конго красный     | 283  | -15.6                                    | -75.5                                  | 211.6                                 | -20.4                                     | -89.5                                  | 244.2                                 | -25.3                                     | -102.4                                 | 272.4                                 |
|                   | 291  | -17.2                                    | -82.3                                  | 220.7                                 | -23.2                                     | -96.7                                  | 252.6                                 | -29.6                                     | -115.2                                 | 291.1                                 |
|                   | 308  | -22.3                                    | -97.2                                  | 243.2                                 | -26.6                                     | -107.4                                 | 262.3                                 | -34.3                                     | -128.4                                 | 305.0                                 |
| Метиленовый синий | 283  | -10.3                                    | -86.7                                  | 270.0                                 | -12.4                                     | -98.2                                  | 303.2                                 | -17.5                                     | -112.6                                 | 336.0                                 |
|                   | 291  | -22.4                                    | -92.4                                  | 240.5                                 | -29.3                                     | -109.7                                 | 276.3                                 | -23.5                                     | -119.4                                 | 329.5                                 |
|                   | 308  | -66.2                                    | -101.4                                 | 114.3                                 | -74.6                                     | -107.4                                 | 106.5                                 | -29.2                                     | -120.3                                 | 295.8                                 |

а затем замедляется (рис. 3). Быстрая диффузия к внешней поверхности сопровождается диффузией в поры матрицы со значительной скоростью, что в итоге приводит к быстрому достижению равновесия. Адсорбция конго красного на композите выше по сравнению с метиленовым синим.

Композит показывает удовлетворительную сорбционную активность по отношению к обоим красителям, однако скорость процесса существенно зависит от массовой доли введенного оксида графена. Скорость адсорбции наибольшая в образцах, содержащих 20% оксида графена. Процесс адсорбции композита, содержащего 5 и 10% оксида графена, зависит от температуры, а следовательно, представляло интерес изучить термодинамику данного процесса.

Увеличение значения энтропии свидетельствует о самопроизвольной адсорбции, в то время как увеличение энтальпии адсорбции указывает на вынужденность протекания процесса (см. таблицу). Последнее может быть объяснено тем, что молекулы воды занимают открытые участки металла в архитектуре композита, создавая конкуренцию для адсорбции основных групп Льюиса [ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ] в случае метиленового синего как катионного красителя. В силу этого адсорбционная активность по отношению к конго красному выше, чем к метиленовому синему. Адсорбция красителей на композитах, содержащих 5 и 10% оксида графена, существенно зависит от температуры, в то время как на композите, содержащем 20% оксида графена, такая зависимость проявляется в меньшей степени. Значения свободной энергии Гиббса уменьшаются с ростом температуры; это означает, что повышение температуры способствует самопроизвольному протеканию процесса адсорбции.

Экспериментально установленные величины  $\Delta G$  также могут быть использованы для определения вида адсорбции. При значениях  $\Delta G$  0÷-20 кДж·моль<sup>-1</sup> наи-

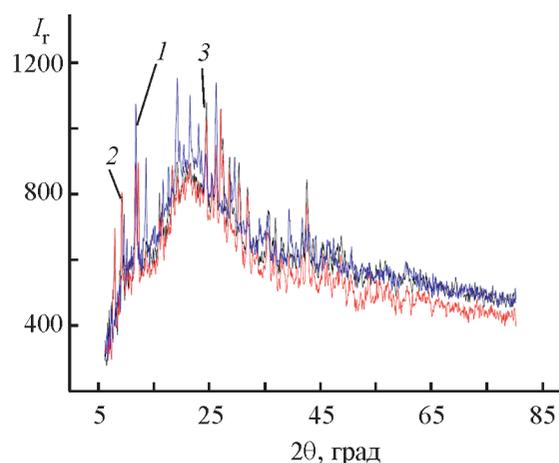


Рис. 4. Диффрактограммы исходного композита, содержащего тримезинат меди и 10% оксида графена (1), и композита после контакта с раствором конго красного (2) и метиленового синего (3).

более вероятно протекание физической адсорбции, в то время как при значениях  $-80 \div -400$  кДж·моль<sup>-1</sup> протекает процесс хемосорбции. Для метиленового синего более выражена хемосорбция, связанная с тем, что оксид графена, имея в структуре достаточное количество карбоксильных групп, химически связывает метиленовый синий, в то время как физическая сорбция красителя ограничена [26].

Продукт адсорбции композитом соответствующего красителя был исследован методом РФА. Изменений в кристаллической структуре композита в ходе сорбции не наблюдалось (рис. 4).

## Выводы

Разработанный одностадийный метод получения *in situ* композитов на основе медьсодержащей металлоорганической каркасной структуры и оксида графе-

на является экономичным и может быть использован для крупномасштабного производства. Композиты имеют уникальную слоистую структуру, в которой блоки оксида графена разделяются металлоорганическими каркасами. Исследование адсорбционных свойств полученных композитов по отношению к органическим красителям (конго красный и метиленовый синий) показало, что адсорбция в значительной степени зависит от содержания оксида графена в композитах. Процесс адсорбции не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру исходного композита. Полученный композиционный материал может быть востребован в качестве сорбента для твердофазной экстракции органических красителей.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

В. А. Жинжило и И. Е. Уфлянд — синтез композита и изучение его состава и строения; Е. А. Лебединцева и В. Н. Наумкина — изучение адсорбции красителей на синтезированном композите.

### Информация об авторах

Жинжило Владимир Анатольевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

Лебединцева Елизавета Алексеевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4613-7243>

Наумкина Виктория Николаевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4103-9388>

Уфлянд Игорь Ефимович, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

### Список литературы

- [1] *Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E.* Chemistry of polymeric metal chelates. Cham: Springer, 2018. P. 633–759.
- [2] *Бутова В. В., Солдатов М. А., Гуда А. А., Ломаченко К. А., Lamberti C.* Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 3. С. 280–307 [*Butova V. V., Soldatov M. A., Guda A. A., Lomachenko K. A., Lamberti C.* Metal-organic frameworks: Structure, properties, methods of synthesis and characterization // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. N 3. P. 280–307. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>].
- [3] *Цивадзе А. Ю., Аксютин О. Е., Ишков А. Г., Князева М. К., Соловцова О. В., Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Школин А. В., Хозина Е. В., Грачев В. А.* Металл-органические каркасные структуры как адсорбенты для аккумуляции природного газа // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925–978 [*Tsvadze A. Yu., Aksyutin O. E., Ishkov A. G., Knyazeva M. K., Solovtsova O. V., Men'shchikov I. E., Fomkin A. A., Shkolin A. V., Khozina E. V., Grachev V. A.* Metal-organic framework structures: Adsorbents for natural gas storage // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. N 9. P. 925–978. <https://doi.org/10.1070/RCR4873>].
- [4] *Ahamad M. N., Khan M. S., Shahid M., Ahmad M.* Metal organic frameworks decorated with free carboxylic acid groups: Topology, metal capture and dye adsorption properties // Dalton Trans. 2020. V. 49. N 41. P. 14690–14705. <https://doi.org/10.1039/D0DT02949A>
- [5] *Ветлицына-Новикова К. С., Бутова В. В., Панкин И. А., Шаповалов В. В., Солдатов А. В.* Металл-органические координационные полимеры на основе циркония UiO-66, UiO-66-NDC и MOF-801. Влияние линкера на эффективность сорбции водорода // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 9. С. 3–9 [*Vetlitsyna-Novikova K. S., Butova V. V., Pankin I. A., Shapovalov V. V., Soldatov A. V.* Zirconium-based metal-organic frameworks UiO-66, UiO-66-NDC and MOF-801. Linker effect on hydrogen sorption efficiency // J. Synch. Investig. 2019. V. 13. N 5. P. 787–792. <https://doi.org/10.1134/S1027451019050173>].
- [6] *Yuan S., Feng L., Wang K., Pang J., Bosch M., Lollar C., Sun Y., Qin J., Yang X., Zhang P., Wang Q., Zou L., Zhang Y., Zhang L., Fang Y., Li J., Zhou H. C.* Stable metal-organic frameworks: Design, synthesis, and applications // Adv. Mater. 2018. V. 30. N 37. ID 1704303. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>
- [7] *Chen L., Zhang X., Cheng X., Xie Z., Kuang Q., Zheng L.* The function of metal-organic frameworks in the application of MOF-based composites // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. N 7. P. 2628–2647. <https://doi.org/10.1039/D0NA00184H>
- [8] *Al Amery N., Abid H. R., Al-Saadi S., Wang S., Liu S.* Facile directions for synthesis, modification and activation of MOFs // Mater. Today Chem. 2020. N 17. ID 100343. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100343>
- [9] *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>
- [10] *Jayaramulu K., Horn M., Schneemann A., Saini H., Bakandritsos A., Ranc V., Petr M., Stavila V.,*

- Narayana C., Scheibe B., Kment Š., Otyepka M., Motta N., Dubal D., Zbořil R., Fischer R.A. Covalent graphene-MOF hybrids for high-performance asymmetric supercapacitors // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. N 4. ID 2004560.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202004560>
- [11] Арсланов В. В., Калинина М. А., Ермакова Е. В., Райтман О. А., Горбунова Ю. Г., Аксютин О. Е., Ишков А. Г., Грачев В. А., Цивадзе А. Ю. Гибридные материалы на основе производных графена и порфириновых металл-органических каркасов // *Успехи химии.* 2019. Т. 88. № 8. С. 775–799 [Arslanov V. V., Kalinina M. A., Ermakova E. V., Raitman O. A., Grachev V. A., Tsivadze A. Y., Gorbunova Y. G., Aksyutin O. E., Ishkov A. G. Hybrid materials based on graphene derivatives and porphyrin metal-organic frameworks // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. N 8. P. 775–799.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4878>].
- [12] Todaro M., Buscarino G., Sciortino L., Alessi A., Messina F., Taddei M., Ranocchiaro M., Cannas M., Gelardi F. M. Decomposition process of carboxylate MOF HKUST-1 unveiled at the atomic scale level // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. N 23. P. 12879–12889. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03237>
- [13] 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>
- [14] 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>
- [15] Hummers Jr. W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. N 6. P. 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- [16] Novikova A. A., Burlakova V. E., Varavka V. N., Uflyand I. E., Drogan E. G., Irkha V. A. Influence of glycerol dispersions of graphene oxide on the friction of rough steel surfaces // *J. Mol. Liq.* 2019. N 284. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.111>
- [17] Neff H., Laborde H. M., Lima A. M. N. Periodic protein adsorption at the gold/biotin aqueous solution interface: Evidence of kinetics with time delay // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. ID 36232.  
<https://doi.org/10.1038/srep36232>
- [18] Dzhardimalieva G., Baimuratova R., Knerelman E., Davydova G., Kudaibergenov S., Kharissova O., Zhinzhilo V., Uflyand I. 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>
- [19] Lian P., Zhu X., Liang S., Li Z., Yang W., Wang H. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. N 12. P. 3909–3914. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.025>
- [20] Manoratne C. H., Rosa S. R. D., Kottegoda I. R. M. XRD-HTA, UV Visible, FTIR and SEM interpretation of reduced graphene oxide synthesized from high purity vein graphite // *Mater. Sci. Res. India.* 2017. V. 14. N 1. P. 19–30.  
<http://dx.doi.org/10.13005/msri/140104>
- [21] Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 45. P. 22328–22338. <https://doi.org/10.1021/jp0641132>
- [22] Kim S., Zhou S., Hu Y., Acik M., Chabal Y. J., Berger C., de Heer W., Bongiorno A., Riedo E. Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films // *Nature Mater.* 2012. N 11. P. 544–549. <https://doi.org/10.1038/nmat3316>
- [23] Gupta B., Kumar N., Titovich K. A., Kolesnikov V. I., Sidashov A. V., Dash S. Lubrication properties of chemically aged reduced graphene-oxide additives // *Surf. Interfaces.* 2017. N 7. P. 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.02.005>
- [24] Domán A., Klébert S., Madarász J., Sáfrán G., Wang Y., László K. Graphene oxide protected copper benzene-1,3,5-tricarboxylate for clean energy gas adsorption // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. N 6. ID 1182. <https://doi.org/10.3390/nano10061182>
- [25] Lafi R., Montasser I., Hafiane A. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration // *Adsorption Sci. Technol.* 2019. V. 37. N 1–2. P. 160–181. <https://doi.org/10.1177/0263617418819227>
- [26] Nanthamathee C., Dechatiwongse P. Kinetic and thermodynamic studies of neutral dye removal from water using zirconium metal-organic framework analogues // *Mater. Chem. Phys.* 2021. N 258. ID 123924. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123924>