

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.47

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

ПОЛУЧЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА
ГРАФЕНА И БОРАТА ЦИНКА КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА
С АНТИПИРЕНОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2023 г. А. С. Иванникова^{a, b}, Ю. В. Иони^a, И. В. Сапков^{a, c}, Л. О. Козлова^a, И. В. Козерожец^{a, *}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2023 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

Описан новый способ получения композита на основе оксида графена и нанопорошка бората цинка путем смешивания суспензий под действием УЗ-обработки с последующим удалением воды. Обработка в сверхкритическом изопропанолe позволяет получить композит на основе восстановленного оксида графена и нанопорошка бората цинка за счет удаления из структуры оксида графена кислородсодержащих функциональных групп, что позволяет добиться равномерного распределения частиц бората цинка на поверхности восстановленного оксида графена.

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, борат цинка, композиционный материал, антипирен, сверхкритический изопропанол

DOI: 10.31857/S0044457X2360007X, EDN: UGEFHG

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в литературе представлено большое количество работ, направленных на поиск новых антипиренов или на улучшение способности к подавлению огня существующими их разновидностями [1–4]. Особенно актуально использование антипиренов в производстве различных полимеров, служащих для обмотки электротехнических изделий и пропитки целлюлозосодержащих материалов [5–7]. При использовании минеральных антипиренов в структуру полимеров вводятся $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гидромагнезит $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хантит $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ и т.д., которые под воздействием температуры разлагаются с поглощением тепла и выделением в атмосферу газов (CO_2 и H_2O), при этом образуется кокс, что приводит к снижению процессов горения. Однако для минеральных антипиренов характерна высокая добавка минеральных веществ в состав компаунда – более 50 мас. % [8–11]. Галогенсодержащие антипирены ингибируют радикальную реакцию деструкции цепи [12]. Фосфор-

содержащие антипирены приводят к формированию кокса [13]. Наиболее перспективно использование галогенсодержащих антипиренов совместно с веществами, усиливающими действие антипиренов, например с боратами цинка, оксидом сурьмы и др. [14–16].

Согласно работам [17–19], оксид графена (ГО) представляет собой двумерный слоистый материал с высоким содержанием в своей структуре кислородсодержащих функциональных групп ($-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ и др.), что делает его интересным для применения в огнезащитной области. Возможность применения оксида графена в качестве субстрата для синтеза и закрепления на его поверхности наночастиц уже хорошо изучена [20]. Так, в работе [21] описано, что всего 3 мас. % металлоорганического каркаса на основе молибдена и оксида графена в борсодержащей ионной жидкости, введенные в эпоксидную смолу, эффективно улучшают пожаробезопасность и механические свойства материала. При внесении в эпоксидную смолу оксида графена, функционализированного

фенилфосфинатом железа (FeHP@GO), наблюдается улучшение предельного кислородного индекса (LOI) на 42.5% и снижение пикового тепловыделения на 46.2% [22]. В работе [23] указано, что добавление фосфата аммония в суспензию ГО и последующее удаление воды до формирования композита приводят к улучшению его огнестойких свойств, что объясняется образованием связей С–Р и С–N при нагреве материала. В работе [24] рассмотрена возможность применения наноразмерного порошка бемита AlOOH игольчатой морфологии, полученного при гидротермальной обработке $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в воде при 160°C , в качестве добавки к оксиду графена. Полученную суспензию AlOOH/GO наносили на меламиновую пену с последующим ее сжиганием, это привело к улучшению огнезащитных свойств материала и сохранению его конструкционной целостности после сжигания [24].

Оксид графена применяют в качестве прекурсора для получения графена/восстановленного оксида графена (ВОГ) [25–27]. Предыдущие исследования [28, 29] показали, что ВОГ обладает улучшенными характеристиками огнестойкости по сравнению с другими материалами на основе углерода, поэтому его применение в качестве матрицы для получения композитов, обладающих антипиреновыми свойствами, является актуальной задачей.

Соединения, входящие в группу боратов, в том числе бораты кальция, магния и цинка, являются перспективными материалами в различных отраслях промышленности за счет термической стабильности, химической инертности, низкого коэффициента теплового расширения, низкой плотности и механической прочности [30, 31]. Введение бората кальция с полифосфатом аммония в огнезащитное покрытие приводит к формированию сетчатой структуры фосфобората кальция, что увеличивает прочность образующегося пенококкса [32]. Гидратированный и безводный бораты цинка являются добавками к полимерным композициям для замедления и подавления процессов дымообразования за счет способности выделять поверхность сорбированную и структурную воду в широком интервале температур при нагревании [33].

Таким образом, современные исследования [34–36] демонстрируют потенциальную возможность применения оксида графена и его восстановленной формы с различными наполнителями в качестве как самостоятельных антипиренов, так и матриц для веществ с хорошо изученными антипиреновыми свойствами.

Целью данного исследования является разработка способа получения нового композита на основе бората цинка и оксида графена как перспективного антипирена, а также исследование обработки полученного композита в сверхкритическом изопропанолe с целью восстановления оксида гра-

фена с сохранением наноструктурированного бората цинка на поверхности графена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исходных компонентов

Получение оксида графена проводили путем окисления коммерческого графита (Sigma Aldrich, фракция 200 мкм) по модифицированному методу Хаммерса [37].

Борат цинка был получен по методике, представленной в работе [33].

Получение композита на основе оксида графена и бората цинка (образец $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/GO}$). Для получения композита на основе оксида графена и бората цинка изначально были приготовлены водные суспензии каждого компонента по отдельности. С этой целью 100 мг бората цинка $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ помещали в 20 мл воды и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. Навеску 50 мг оксида графена помещали в 30 мл воды и перемешивали до образования стабильного коллоидного раствора. Далее дисперсию оксида графена добавляли к суспензии порошка и обрабатывали ультразвуком на ледяной бане до полной флокуляции. Твердый осадок отделяли от жидкой фазы на центрифуге (6000 об/мин, 10 мин), промывали 3 раза водой и 2 раза ацетоном, высушивали на воздухе. В результате был получен мелкодисперсный порошок композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/GO}$ коричневого цвета.

Получение композита на основе восстановленного оксида графена и бората цинка (образец $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ВГО}$). К 40 мг порошка $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/GO}$ в кварцевой кювете приливали 5.7 мл изопропилового спирта и помещали в автоклав, который выдерживали в электрической печи СНОЛ при температуре 280°C в течение 24 ч. Затем автоклав вскрывали, полученный композит черного цвета промывали 3 раза ацетоном и 3 раза пропанолом-2 с последующим высушиванием на воздухе при 25°C .

Схема синтеза композитов $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/GO}$ и $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ВГО}$ представлена на рис. 1.

Исследование образцов

Идентификацию фазового состава полученных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance, работающем в режиме отражения на CuK_α -излучении (40 кВ, 40 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) с шагом сканирования 4 град/мин.

Исследование морфологии поверхности выполняли на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40 с вакуумом порядка 10^{-6} мбар при ускоряющем напряжении 1–10 кВ.

Для измерения спектров комбинационного рассеяния света использовали портативный раман-спектрометр Инспектр R532 в составе микроскопа

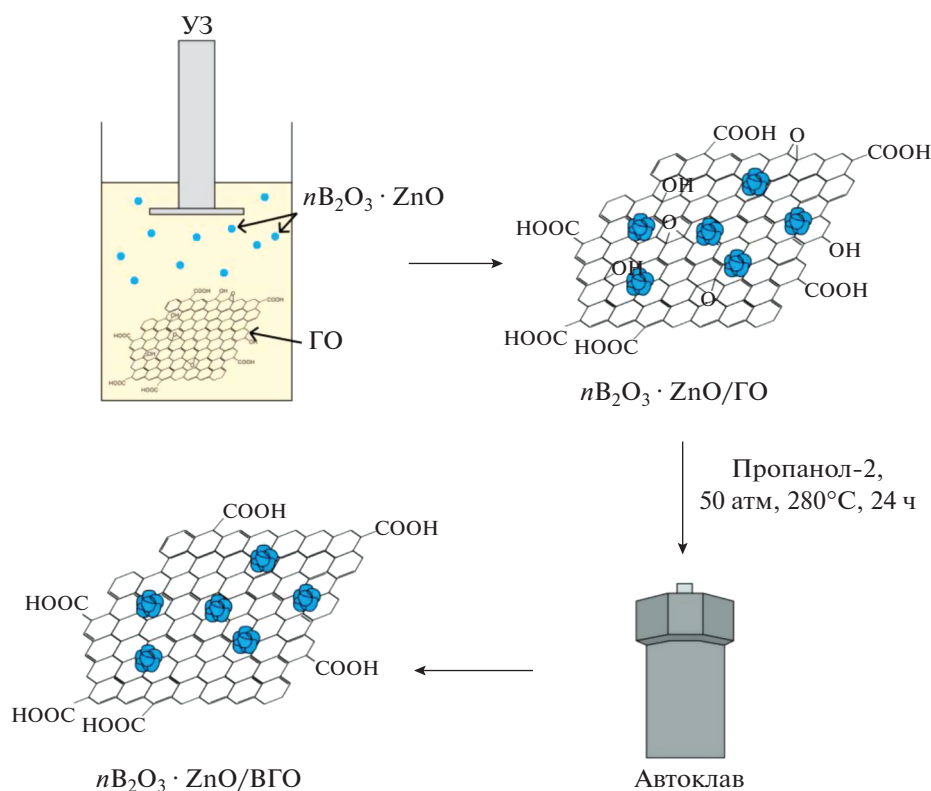


Рис. 1. Схема синтеза композитов $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ и $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$.

Olympus CX-41. Спектры записывали в диапазоне $150\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении 4 см^{-1} . Снимки были получены с помощью цифровой камеры (TourCam 5.1 MP), встроенной в установку.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, шаг сканирования 4 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Борат цинка $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, синтезированный по методике [33], представляет собой агрегированные сферические наночастицы со средним диаметром $40 \pm 3\text{ нм}$ и является кристаллогидратом борного ангидрида и оксида цинка нестехиометрического состава. Борат цинка $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ имеет кристаллическую решетку с гексагональной сингонией типа вюрцит и плохо растворяется в воде ($<0.1\text{ г}/100\text{ г}$ воды).

Фазовый состав исходных компонентов $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, оксида графена и композитов, полученных на их основе, исследовали методом РФА. На рис. 2 представлены дифрактограммы ГО (1), $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ (2) и композитов на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ (3), $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$ (4). На дифрактограмме оксида графена (рис. 2, кривая 1) присут-

ствует рефлекс, соответствующий фазе оксида графита в области $2\theta = 9.78^\circ$ с рассчитанным по формуле Брэгга ($\lambda = 2\sin\theta$) межслоевым расстоянием 7.24 \AA . На всех дифрактограммах (рис. 2, кривые 2–4) присутствуют рефлексы, соответствующие фазе бората цинка (ICDD, PDF 01-083-14-24 и PDF 00-004-0631). Стоит отметить отсутствие в композите $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ (рис. 2, кривая 3) рефлекса, соответствующего фазе оксида графита. Подобное явление описано в работах [34, 38], однако его трактовка до настоящего времени отсутствовала. Обработка композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ в сверхкритическом изопропанолe приводит к удалению кислородсодержащих функциональных групп и восстановлению оксида графена до графена с сохранением рефлексов, соответствующих фазе бората цинка.

Данные ИК-спектроскопии представлены на рис. 3. Исходный оксид графена (рис. 3, кривая 1) содержит характерные полосы в области 1034 и 1220 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{C}\text{--}\text{O}$ в алкоксидных и эпокси-группах соответственно. Колебания в области 1417 см^{-1} относятся к колебаниям гидроксильных групп $\text{C}\text{--}\text{OH}$. Также к колебаниям гидроксильных групп адсорбированных молекул воды относится и уширенная полоса в интервале $3000\text{--}3450\text{ см}^{-1}$. Полосы при 1631 и 1733 см^{-1} соответствуют колебаниям $\text{C}=\text{O}$,

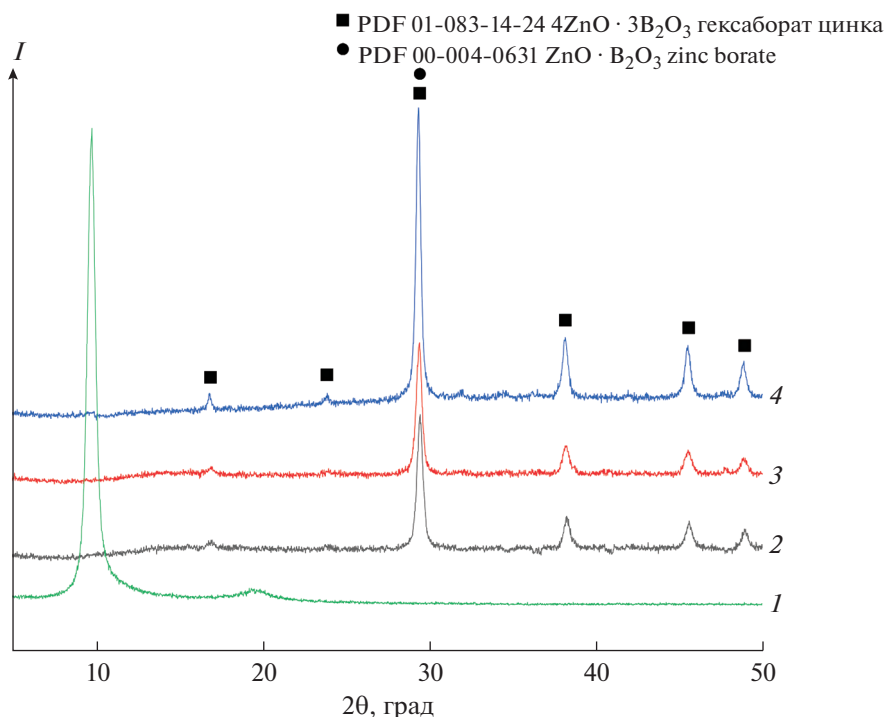


Рис. 2. Дифрактограммы оксида графена (1), бората цинка (2), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ (3), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$ (4).

присутствующим в оксиде графена на краях листов в виде карбоксильных и лактонных групп на базальной плоскости, а также деформационным колебаниям $-\text{OH}$ -групп [39, 40]. В спектрах композитов, как и в спектре исходного бората цинка (рис. 3, кривые 2–4), наблюдаются полностью совпадающие интенсивные полосы в области ~ 710 , ~ 897 и $\sim 1078 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к характеристичным валентным колебаниям связей $\text{B}-\text{O}$ [41]. Образец композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ (рис. 3, кривая 3) также содержит уширенную полосу колебаний OH -групп в области $3000\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$ и его обертона в области $\sim 1395 \text{ см}^{-1}$, что доказывает наличие оксида графена в полученном композите, несмотря на отсутствие рефлекса на дифрактограмме (рис. 2, кривая 3). Координация наночастиц $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ с оксидом графена происходит за счет поверхностного взаимодействия с кислородсодержащими группами, на это указывает возникновение полос валентных связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ в замещенном ароматическом кольце в области $1450\text{--}1850 \text{ см}^{-1}$ и усиление двух характерных полос при 2916 и 2957 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям групп $\text{C}-\text{H}$. После обработки композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ в сверхкритическом флюиде изопропанола в ИК-спектре (рис. 3, кривая 4) образца $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$ сохраняются колебания, соответствующие наночастицам бората цинка, и исчезают колебания, относящиеся

к адсорбированной воде и поверхностным гидроксильным группам оксида графена.

Рамановская спектроскопия является одним из основных методов при исследовании углеродсодержащих материалов. Раман-спектр исходного оксида графена (рис. 4, кривая 1) характеризуется присутствием полос D (1346 см^{-1}) и G (1579 см^{-1}). D -полоса показывает степень неупорядоченности кристаллической структуры из-за понижения симметрии при искажении кристаллической решетки в оксиде графена [42]. Возникновение полосы G обусловлено плоскостными тангенциальными колебаниями sp^2 -гибридизованных атомов углерода. В образцах композитов $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ и $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$ (рис. 4, кривые 2, 3) обе полосы соотносятся с исходным ГО, и, следовательно, максимумы полосы D составляют 1348 и 1341 см^{-1} , полосы G — 1571 и 1579 см^{-1} . Несмотря на совпадение полос D и G , соотношение их интенсивностей (I_G/I_D) различается и составляет 0.89 для исходного оксида графена, 0.88 для композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ и 0.72 для композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$. Уменьшение соотношения интенсивности полос происходит благодаря фрагментации sp^2 -доменов при восстановлении ГО путем обработки в сверхкритическом изопропаноле [43, 44].

Изучение морфологии композитов проводили методом СЭМ. После добавления частиц бората цинка к оксиду графена наблюдается появление

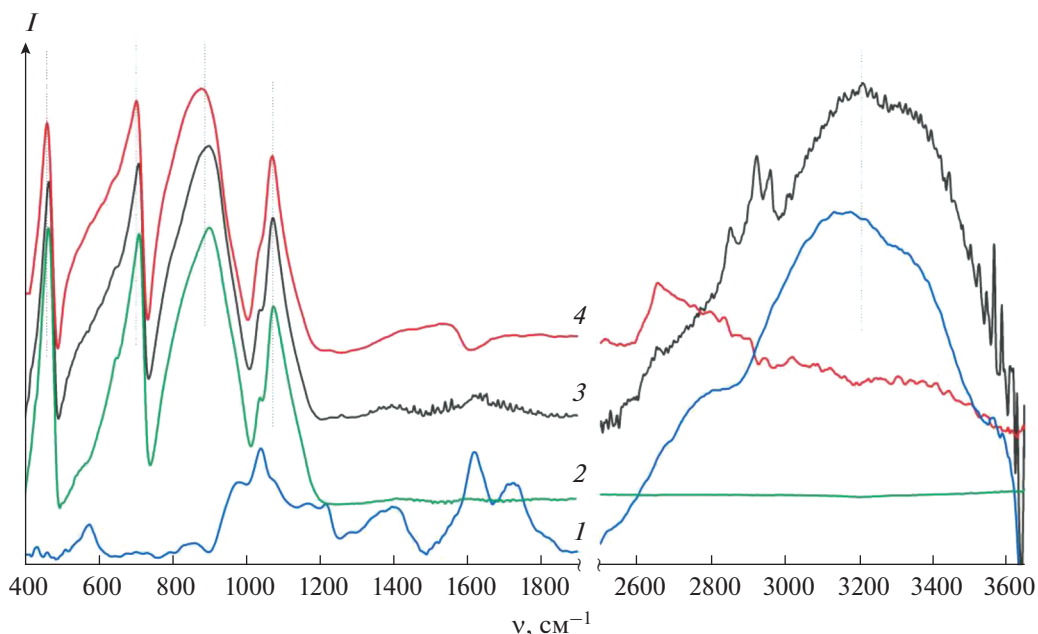


Рис. 3. ИК-спектры оксида графена (1), бората цинка (2), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ (3), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{VGO}$ (4).

агломератов наночастиц различной формы и размера, находящихся как на поверхности, так и внутри, между листами оксида графена (рис. 5а, 5б). Листы оксида графена отчетливо показаны на микрофотографии (рис. 5а, 5б). После восстановления в сверхкритических условиях наблюдается некоторое изменение структуры композита (рис. 5в, 5г). Пленка восстановленного оксида графена становится более тонкой и дисперсной. Наночастицы бората цинка после удаления поверхностных групп ГО и за счет повышенной проницаемости сверхкритического флюида между графеновыми слоями становятся менее агломерированными и дисперсно рассеиваются на поверхности ВГО (рис. 5в, 5г).

Таким образом, причина отсутствия рефлекса оксида графена на дифрактограмме (рис. 2, кривая 3) связана с сильной разупорядоченностью слоев оксида графена. ГО содержит в своей структуре кислородсодержащие функциональные группы, что позволяет применять поверхность оксида графена в качестве подложки или макролиганда для наночастиц бората цинка. При этом происходит стабилизация наночастиц на протяженных листах оксида графена за счет уменьшения поверхностной энергии, что, в свою очередь, приводит к разупорядочению слоев оксида графена (рис. 1). Удаление кислородсодержащих функциональных групп при обработке в сверхкритическом изопропанолу является причиной превращения оксида графена в восстановленный оксид графена/графен, который является более химически инертным и термоустойчивым по сравнению с исходным веществом [45]. Поверхность восстановлен-

ного оксида графена также способна выступать в качестве носителя для наночастиц, при этом получаемый материал приобретает новые свойства: более высокую температуру плавления и электронную проводимость [46]. При переходе изопропилового спирта в состояние сверхкритического флюида путем одновременного увеличения темпе-

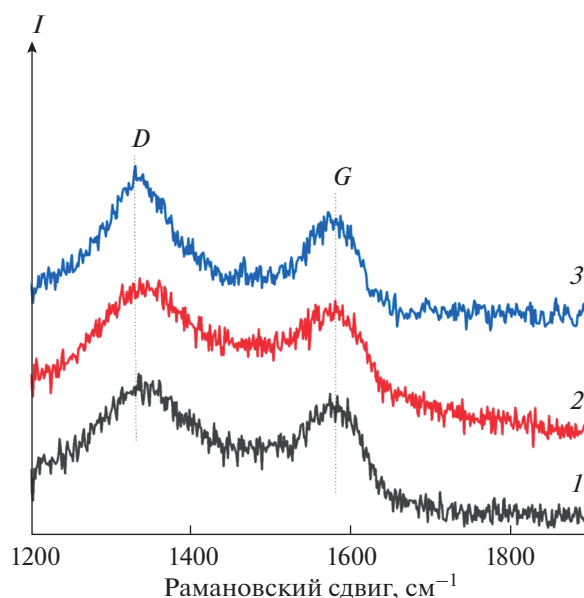


Рис. 4. Раман-спектры оксида графена (1), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ (2), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{VGO}$ (3).

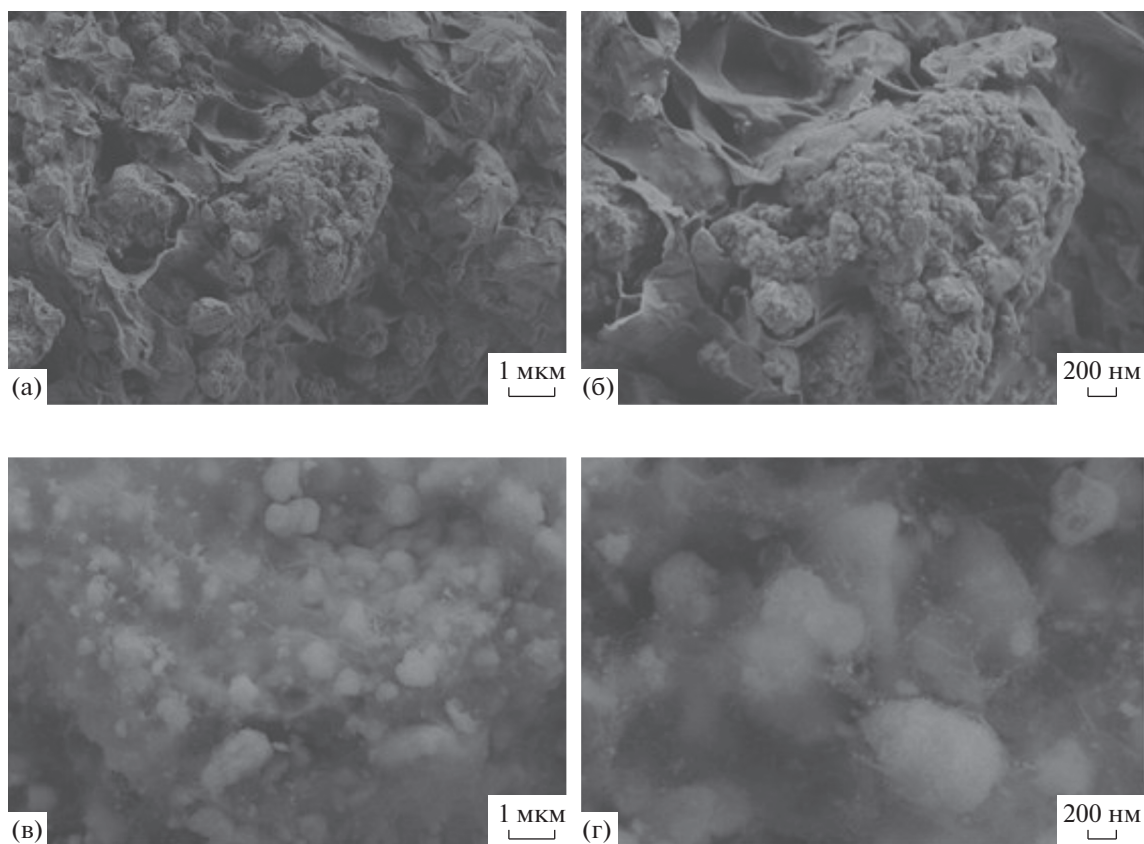


Рис. 5. СЭМ-изображения композитов на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ (а, б) и $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$ (в, г).

ратуры и давления до сверхкритической точки выделяется атомарный водород, который способен взаимодействовать с функциональными группами в оксиде графена, восстанавливая его поверхность [47]. Как показано в работах [48, 49], обработка в сверхкритических флюидах приводит к исчезновению кислородсодержащих функциональных групп с поверхности оксида графена с сохранением наночастиц в составе композита за счет возникновения между наночастицами и ВГО электростатического взаимодействия и π – π -связывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем смешивания суспензий под действием УЗ-обработки получен композит на основе бората цинка и оксида графена. Методами ИК-спектроскопии и СЭМ показано, что наночастицы бората цинка сохраняют исходный размер, форму и стабилизированы на поверхности ГО за счет взаимодействия с кислородсодержащими функциональными группами. Обработка композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ в сверхкритическом изопропанол-е приводит к восстановлению оксида графена и получению нового композита, что позволяет добиться равномерного распределения частиц бората цинка на поверхности восстановленного ок-

сида графена. Синтезированные композиты могут применяться для получения новых функциональных материалов и покрытий, обладающих огнеупорными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методом РФА проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; для проведения СЭМ использовали оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00110).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Yin P. // Case. Stud. Constr. Mater. 2023. V. 18. P. e01748. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01748>

2. Dong J., Li G., Gao J. et al. // *Sci. Total. Environ.* 2022. V. 848. P. 157695.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157695>
3. Ling S., Lu C., Fu M. et al. // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 373. P. 133970.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133970>
4. Chai K., Xu S. // *Adv. Powder. Technol.* 2022. V. 33. P. 103776.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103776>
5. Pan J., Wu M., Chu H. et al. // *Macromol. Mater. Eng.* 2022. V. 307. P. 2200259.
<https://doi.org/10.1002/mame.202200259>
6. Zhang C., He H., Li Q. et al. // *Polym. Int.* V. 71. P. 1193.
<https://doi.org/10.1002/pi.6399>
7. Miao Z., Yan D., Wang X. et al. // *Chin. Chem. Lett.* 2021. V. 33. P. 4026.
<https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.12.003>
8. Ozyhar T., Tschannen C., Thoemen H. et al. // *Fire. And. Materials.* 2022. V. 46. P. 595.
<https://doi.org/10.1002/fam.3009>
9. Tong C., Zhang S., Zhong T. et al. // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 413. P. 129440.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129440>
10. Yang K., Li X. // *Holzforschung.* 2019. V. 73. P. 599.
<https://doi.org/10.1515/hf-2018-0167>
11. M. Zia-ul-Mustafa, Faiz A., Sami U. et al. // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 102. P. 201.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.014>
12. Guo L., Lv Z., Zhu T. et al. // *Sci. Total. Environ.* 2023. V. 858. P. 159746.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159746>
13. Xu Z., Zhan J., Xu Z. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 8783.
<https://doi.org/10.3390/molecules27248783>
14. Liu J., Zeng L., Ai L. et al. // *Vinyl. Addit. Technol.* 2022. V. 28. P. 591.
<https://doi.org/10.1002/vnl.21909>
15. Xu Y., Zhou R., Mu J. et al. // *Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 2022. V. 640. P. 128400.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128400>
16. Atay H.Y., Celik E. // *Polym. Compos.* 2016. V. 24. P. 419.
<https://doi.org/10.1177/096739111602400605>
17. Li Y., Hao Z., Cao H. et al. // *Opt Laser Technol.* 2023. V. 160. P. 109054.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.109054>
18. Tu M., Jia L., Kong X. et al. // *J. Colloid. Interface. Sci.* 2023. V. 635. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.126>
19. Sahoo S., Bhuyan M., Sahoo D. // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 935. P. 168097.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168097>
20. Ma Q., Liu M., Cui F. et al. // *Carbon.* 2023. V. 204. P. 336.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.066>
21. Li J., Wu W., Duan R. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 611. P. 155736.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155736>
22. Chen O., Liu L., Zhang A. et al. // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 454. P. 140424.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140424>
23. Zheng H., Liu H., Duan H. // *Mater. Lett.* 2023. V. 330. P. 133351.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133351>
24. Yang F., Zhao H., Wang Y. et al. // *Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2022. V. 648. P. 129326.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129326>
25. Chua C.K., Pumera M. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 291.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>
26. Agarwal V., Per B. Zetterlund. // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 405. P. 127018.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>
27. Koreshkova A.N., Gupta V., Peristyy A. et al. // *Talanta.* 2019. V. 205. P. 120081.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.081>
28. Sang B., Li Zw., Li Xh. et al. // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 8271.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-0124-0>
29. Qian X., Song L., Yu B. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 6822.
<https://doi.org/10.1039/C3TA10416H>
30. Pishch I.V., Rotman T.I., Romanenko Z.A. et al. // *Glass. Ceram.* 1987. V. 44. P. 174.
<https://doi.org/10.1007/BF00701660>
31. Rajpoot Y., Sharma V., Basak S. et al. // *J. Nat. Fibers.* 2022. V. 19. P. 5663.
<https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1889431>
32. Liu Z., Li Z., Zhao X. et al. // *Polymers.* 2018. V. 10. P. 625.
<https://doi.org/10.3390/polym10060625>
33. Kozerozhets I.V., Avdeeva V.V., Buzanov G.A. et al. // *Inorganics.* 2022. V. 10. P. 212.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10110212>
34. Zhang Z., Wu W., Zhang M. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 425. P. 896.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.101>
35. Zuo L., Fan W., Zhang Y. et al. // *Compos. Sci. Technol.* 2017. V. 139. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.12.008>
36. Leng Q., Li J., Wang Y. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 4568.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ06253J>
37. Ioni Y.V., Chentsov S.I., Sapkov I.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1711.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601076>
38. Yu P., Wang H., Bao R. et al. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 1557.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02254>
39. Eigler S., Dotzer C., Hof F. et al. // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 9490.
<https://doi.org/10.1002/chem.201300387>

40. *Aliyev E., Filiz V., Khan M.M. et al.* // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 1180.
<https://doi.org/10.3390/nano9081180>
41. *Zheng Y., Qu Y., Tian Y. et al.* // *Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2009. V. 349. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.07.039>
42. *López-Díaz D., López Holgado M., García-Fierro J. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2017. V. 121. P. 20489.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06236>
43. *Perumbilavil S., Sankar P., T. Priya Rose T.P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. P. 051104.
<https://doi.org/10.1063/1.4928124>
44. *Farah S., Farkas A., Madarász J. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 142. P. 331.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09719-3>
45. *Liu C., Wu W., Shi Y. et al.* // *Compos. B. Eng.* 2020. V. 203. P. 108486.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108486>
46. *Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Buslaeva E.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 950.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621060115>
47. *Tkachev S.V., Buslaeva E.Y., Naumkin A.V. et al.* // *J. Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 796.
<https://doi.org/10.1134/S0020168512080158>
48. *Ioni Y.V., Kraevsky S.V., Groshkova Y.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 35. P. 718.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.042>
49. *Ioni Y.V., Voronov V.V., Naumkin A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 709.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615060066>