

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.47

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ  
МОНТМОРИЛЛОНИТА И ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2023 г. Ю. В. Иони<sup>а, \*</sup>, И. В. Сапков<sup>а, b</sup>, С. И. Ченцов<sup>с</sup>, Е. И. Ефремова<sup>а, d, e</sup>, С. П. Губин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Физический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

<sup>d</sup>МИРЭА – Российский технологический университет. Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>e</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

\*e-mail: Acidladj@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

Предложен новый способ получения композита на основе оксида графена и монтмориллонита. Дана сравнительная характеристика скорости адсорбции для монтмориллонита, оксида графена и композита на их основе. Показано, что композит обладает лучшими адсорбционными свойствами по отношению к метиленовому голубому. Образцы исследованы при помощи ИК- и КР-спектроскопии, СЭМ, РФА, ТГА–ДТА. Полученный композиционный материал может найти широкое применение в качестве сорбентов для органических красителей в водной среде и органических растворителях.

**Ключевые слова:** адсорбционная емкость, композиционный материал

**DOI:** 10.31857/S0044457X2260195X, **EDN:** FMUOZM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с возросшей нагрузкой на экологию, в частности сильными загрязнениями рек и озер, находящихся вблизи крупных промышленных предприятий и городов, проблема очистки бытовых и промышленных стоков является актуальной [1–5]. Рост наукоемких производств приводит к усложнению состава сточных вод, которые могут содержать эмульсии и суспензии частиц и взвесей в субмикронном и наноразмерном диапазоне, органические растворители, масла, что усложняет их очистку в городских очистных сооружениях, работа которых заключается в основном в механических и биологических методах очистки [6–9].

К химическим способам очистки сточных вод относятся методы осаждения и соосаждения, основанные на принципах химической адсорбции [10–12]. В литературе представлен большой объем работ, направленных на разработку адсорбентов нового поколения [13–16] и исследование процессов, сопровождающих адсорбцию [15, 16]. Так, в работе [17] описан механизм получения на-

норазмерного игольчатого порошка бемита (AlOOH) путем его рекристаллизации в докритической водной среде. Синтезированный игольчатый бемит обладает развитой удельной площадью поверхности (136 м<sup>2</sup>/г), что позволяет рекомендовать его в качестве адсорбента для извлечения металлов из сточных вод промышленных предприятий [5, 18], вирусов и бактерий из жидких сред [19, 20]. Следует отметить, что предложенный авторами [17] способ является хоть и интересным с научной точки зрения, но довольно сложным для реализации в промышленности, так как требует последовательной термической и гидротермальной обработки.

Интерес представляют адсорбенты на основе различных глин и глинистых материалов [21–23] за счет их дешевизны, высокой реакционной удельной площади поверхности, гидрофобности, потенциала к обменным процессам, высокого содержания катионов и др. Подобным материалом является монтмориллонит, имеющий структуру сэндвича и состоящий из двух слоев кремнекислородных тетраэдров и одного слоя алюмокисло-

**Таблица 1.** Способ получения и состав образцов

Образец	Способ получения	Состав
1	Окисление коммерческого графита по методу Хаммерса с последующим удалением воды	Оксид графена (GO)
2	Коммерческий	Монтмориллонит (Mt)
3	Смешение суспензий на основе оксида графена (GO) и монтмориллонита (Mt) в соотношении 1 : 1 с последующим удалением воды	Композит на основе GO и Mt
4	Смешение суспензий на основе оксида графена (GO) и монтмориллонита (Mt) в соотношении 10 : 1 с последующим удалением воды	Композит на основе GO и Mt

родных октаэдров с катионами, внедренными в структуру между слоями. В ряде работ [24–26] рассмотрена возможность самостоятельного применения монтмориллонита в качестве адсорбента.

Для решения проблем адсорбции из жидких сред интересна возможность применения композитов на основе монтмориллонита и оксида графена. Высокая адсорбционная емкость оксида графена достигается за счет большой удельной площади поверхности и наличия кислородсодержащих функциональных групп, благодаря которым можно повысить селективную адсорбционную способность [27, 28]. Однако для пленок на основе оксида графена характерны следующие процессы: изменение структуры поверхности с течением времени и слипание монослоев с образованием крупных блоков, что приводит к ухудшению адсорбционной емкости материала.

Цель настоящей работы – разработка нового способа получения композита на основе оксида графена и монтмориллонита и сравнительная характеристика адсорбционной емкости для органических красителей на примере метиленового голубого как для отдельных компонентов (оксид графена, монтмориллонит), так и для композита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Подготовка образцов*

**Получение дисперсии оксида графена (GO) – образец 1.** Получение дисперсии GO проводили путем окисления коммерческого графита производства Sigma Aldrich (фракция 200 мкм) по модифицированному методу Хаммерса с дальнейшей обработкой ультразвуком (22 кГц, 1 Вт/см<sup>3</sup>) в воде в течение 30 мин [29, 30]. В результате получена водная дисперсия GO с концентрацией 5 мг/мл. Дальнейшее удаление воды из водной дисперсии GO приводит к формированию образца 1. В качестве образца 2 использовали очищенный Na-монтмориллонит производства Kunimine Industries Co. Ltd., содержащий почти 100% монтмориллонит.

**Получение композитов на основе оксида графена (GO) и монтмориллонита (Mt) – образцы 3, 4.**

Для получения композитов на основе оксида графена и монтмориллонита были приготовлены однородные водные суспензии каждого компонента в отдельности. Для приготовления суспензии GO использовали дисперсию GO объемом 8 мл с концентрацией 5 мг/мл, предварительно обработанную ультразвуком в течение 30 мин. Для приготовления суспензии на основе Mt к 40 мл дистиллированной воды добавляли 40 мг Mt в случае образца 3 и 4 мг Mt в случае образца 4. Суспензии на основе Mt обрабатывали с помощью ультразвука в течение 30 мин. Последующее смешение компонентов также проводили при помощи УЗ-обработки в течение 10 мин. Полученную гомогенную суспензию помещали на 42 сут в темное помещение без доступа ультрафиолетовых лучей с постоянной температурой 25°C для медленного испарения воды.

В табл. 1 представлен способ получения и фазовый состав образцов, использованных в работе.

### *Исследование образцов*

Идентификация фазового состава полученных образцов была выполнена на установке Bruker D8 Advance, работающей в режиме отражения на CuK<sub>α</sub>-излучении (40 кВ, 40 мА, λ = 1.54056 Å) с шагом сканирования 4 град/мин.

Исследование морфологии поверхности проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40 (Германия). Образцы размещали на держателе, который помещали внутрь камеры с вакуумом ~6–10 мбар. Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных рассеянных электронах составляло 1–10 кВ, апертура 30 мкм.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на приборе JEOL Jem-1011 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образцы наносили на медные сетки, покрытые углеродной пленкой, путем распыления ультразвуком, а затем помещали внутрь камеры с вакуумом ~6–10 мбар.

Для измерения спектров КР использовали портативный раман-спектрометр Инспектр R532 (Россия) в составе микроскопа Olympus CX-41

(Япония). Лазерный пучок (длина волны 532 нм) фокусировался с помощью объектива на образец, помещенный на регулируемом столике. Спектрограф обеспечивал запись спектров КР в диапазоне 150–4000  $\text{см}^{-1}$  при спектральном разрешении 4  $\text{см}^{-1}$ . Снимки были получены с помощью цифровой камеры TourCam 5.1 MP (Китай), встроенной в установку. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$ , шаг сканирования 4  $\text{см}^{-1}$ . Анализ полученных КР- и ИК-спектров проводили на основании литературных и справочных данных. Видимый УФ-спектр регистрировали на спектрофотометре Hitachi U-5100 (Japan) в стандартной кварцевой кювете диаметром 1 см.

Синхронный термический анализ порошков проводили на совмещенном ТГА/ДТА/ДСК-термоанализаторе Netzsch STA 449 TGA/DSC с масс-спектрометрическим детектором в платинородиевых открытых тиглях со скоростью нагрева 10 град/мин в температурном интервале 20–1000°C в токе кондиционированного воздуха (60 мл/мин). В качестве эталона использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### *Исследование адсорбции метиленового голубого*

В мерный стакан помещали 10 мг исследуемого адсорбента (оксид графена, монтмориллонит, композит на их основе (образцы 1–3)), затем добавляли 100 мл 10 ppm водного раствора метиленового голубого. Систему непрерывно перемешивали при скорости 1000 об./мин. В определенный временной интервал отбирали аликвоты по 3 мл. Отобранные пробы центрифугировали (15000 об./мин, 5 мин) для отделения частичек сорбента и далее регистрировали УФ-vis-спектры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, монтмориллонит представляет собой силикатсодержащую структуру слоистого типа, состоящую из центрального октаэдрического слоя оксида алюминия, расположенного между двумя тетраэдрическими слоями оксида кремния. Параметры кристаллической ячейки монтмориллонита:  $a_0 = 0.523$ ,  $b_0 = 0.906$ ,  $c_0 = 0.96$ – $2.05$  нм,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \sim 100^\circ$ ,  $Z = 2$  [24, 25, 31]. Между слоями монтмориллонита внутри структуры происходят изоморфные замещения, которые индуцируют отрицательный заряд, что естественным образом уравнивается присутствием неорганических катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др.) или воды в межслоевом пространстве и приводит к гидрофильному характеру вещества [31].

Оксид графена является нестехиометрическим углеродным материалом со слоистой структурой, обладающим гидрофильными свойствами [32,

33], что позволяет смешивать суспензии Mt и GO до однородного состояния, которое достигается проникновением частиц Mt в слои GO. Ультразвуковая обработка полученной однородной гомогенной суспензии Mt и GO за счет кавитации приводит к координационному взаимодействию между кислородсодержащими функциональными группами GO и Mt. Удаление воды из структуры и с поверхности Mt и GO является сложным физико-химическим процессом. Особенно стоит отметить образование поверхностно-связанной и внутренней кластерной воды в структуре дисперсных материалов, удаление которой сопровождается уменьшением энтальпии испарения воды [34–36].

Правильная последовательность описанных манипуляций позволяет синтезировать композит на основе Mt и GO толщиной не более 30 мкм.

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов 1–4. На дифрактограмме образца 1 присутствует рефлекс, соответствующий GO, в области  $2\theta = 11.58^\circ$  с рассчитанным по формуле Брэгга ( $\lambda = 2\sin\theta$ ) межслоевым расстоянием 7.64 Å. Согласно [37], рефлекс для образца 2 в области  $2\theta = 7.47^\circ$  соответствует  $d(001)$  и указывает на расстояние  $\sim 11.83$  Å между слоями Mt, которые могут быть заполнены, в том числе молекулами воды. Рефлексы в более широких областях  $2\theta = 28.50^\circ$  являются отражением рефлекса 001 и совпадают для образцов 2–4. Для образцов 3 и 4 характерно уширение рефлексов при  $2\theta = 7.76^\circ$  и  $7.35^\circ$ , что указывает на активное включение молекул воды в структуру синтезированного композита. Для образца 3 характерно отсутствие рефлексов, соответствующих фазе GO, что указывает на разупорядочение структуры GO при совместном соосаждении Mt и GO и вероятное проникновение монослоев GO между слоями Mt, что приводит к уширению рефлексов Mt на дифрактограммах. В случае образца 4 на дифрактограмме фиксируется рефлекс GO в области  $2\theta = 14^\circ$  при формировании композита на основе оксида графена и монтмориллонита в соотношении 10 : 1, что свидетельствует о формировании плотной слоистой структуры GO на поверхности частиц Mt с уменьшенным межслоевым расстоянием для GO, составляющим 7 Å. На основании рентгенофазового анализа (РФА) образец 3 выбран как наиболее перспективный для проведения исследований адсорбционной емкости по органическим красителям.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 2а) подтверждают результаты РФА. ИК-спектр оксида графена (образец 1) содержит полосы: в области 1036  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям C–O, при 1219  $\text{см}^{-1}$  – валентным колебаниям связей C–O–C, при 1362  $\text{см}^{-1}$  – колебаниям C–OH, при 1610  $\text{см}^{-1}$  – валентным колебаниям C=C, при

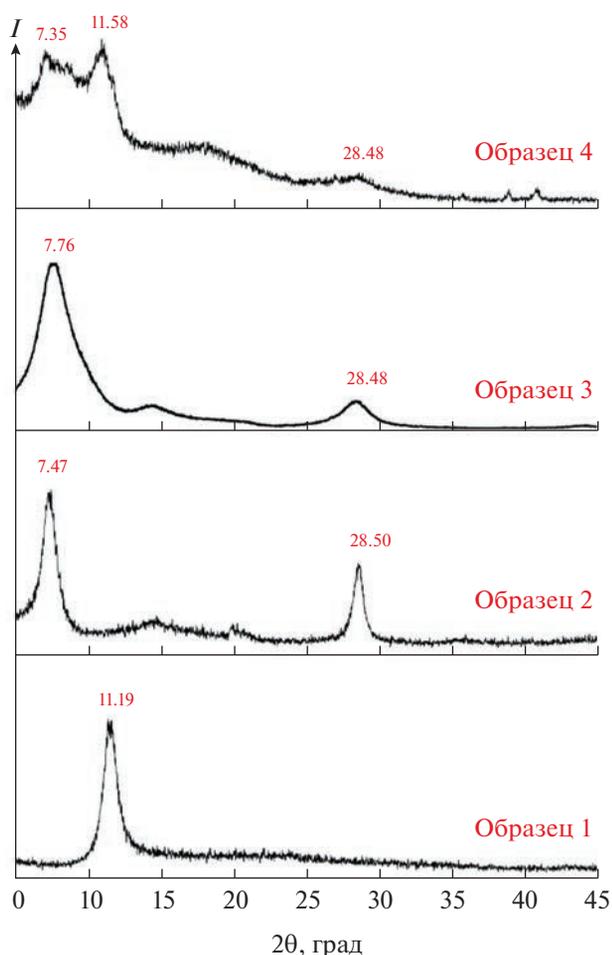


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов оксида графена, коммерческого монтмориллонита и композитов на их основе (образцы 1–4).

1722  $\text{cm}^{-1}$  – валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$ , присутствующим на краях листов GO в виде карбоксильных групп, а также в лактонных группировках на базальной плоскости GO, широкую полосу в диапазоне 3000–3500  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующую валентным колебаниям  $\text{O}-\text{H}$ , в том числе от колебаний адсорбированных молекул воды [32, 38, 39]. В спектре образца 2 (Mt) присутствуют рефлексы при 520  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ ; при 600, 976 и 1119  $\text{cm}^{-1}$  – валентным колебаниям связей  $\text{Si}-\text{O}$ , при 905  $\text{cm}^{-1}$  – валентным колебаниям  $\text{Al}-\text{OH}$ , при 1637 и 3618  $\text{cm}^{-1}$  – валентным колебаниям  $\text{OH}$ -групп, в том числе с учетом колебаний адсорбированных молекул воды [24, 34–36]. В ИК-спектре образца 3 присутствуют полосы, характерные как для структуры GO, так и Mt. Спектры образцов 3 и 4 практически полностью совпадают, для удобства рассмотрения приведен ИК-спектр образца 3.

Спектроскопия КР дополняет данные РФА и ИК-спектроскопии при исследовании углеродсодержащих материалов. Спектр КР образца 1 (рис. 2б) характеризуется наличием ярко выраженных полос D (1358  $\text{cm}^{-1}$ ) и G (1589  $\text{cm}^{-1}$ ). Как известно, D-полоса отображает степень разупорядоченности кристаллической структуры и понижение симметрии при искажении кристаллической решетки [39]. G-полоса обусловлена плоскостными тангенциальными валентными колебаниями атомов углерода в плоскости и наблюдается в спектре КР для всех углеродных материалов с  $sp^2$ -связями. Неориентированный КР-спектр чистого монтмориллонита (образец 2) на лазерном излучении 532 нм подавляется флуоресценцией. Полосы G и D в спектре образца 3 совпадают с таковыми в спектре исходного образца 1, что свидетельствует о неизменности оксида графена в синтезированных композитах. КР-спектры образцов 3 и 4, содержащие различное количество монтмориллонита, совпадают.

Для исследования термической стабильности до 1000 °C для GO (образец 1) и композита на основе GO и Mt (образец 3) проведены исследования методом совмещенного ТГА/ДТА/ДСК-анализа с масс-спектрометрическим исследованием выделяемых газообразных продуктов. На рис. 3 представлены кривые ДТА/ТГ/ДСК образца 1 с экзотермическими эффектами: в диапазоне 100–280 °C с максимумом при 178 °C, которому соответствует удаление функциональных кислородсодержащих групп [32] с потерей массы 30.7%; в диапазоне 420–700 °C с максимумом при 563 °C, соответствующий окислительному пиролизу углеродного каркаса GO с потерей массы 50.67%. Вывод об удалении функциональных кислородсодержащих групп на всем промежутке нагрева до 1000 °C подтверждается данными масс-спектрометрии – наблюдается значительное выделение газообразного вещества с молекулярной массой 44 г/моль ( $\text{CO}_2$ ). Для образца 3 (рис. 4) на кривых ТГА/ДТА/ДСК присутствуют три широких экзотермических эффекта. Эффект в диапазоне 120–300 °C с максимумом при 201 °C связан с удалением функциональных кислородсодержащих групп [32] и поверхностно-связанных молекул воды из структуры композита [34–36] с потерей массы 14.7%, о чем свидетельствует присутствие на кривых ионного тока удаления газообразных веществ с молекулярной массой 44 г/моль ( $\text{CO}_2$ ) и 18 г/моль ( $\text{H}_2\text{O}$ ) рефлексов при 173 и 201 °C. Эффект в диапазоне 500–650 °C с максимумом при 585 °C отвечает окислительному пиролизу углеродного каркаса GO с потерей массы 14.36%, что находит отражение на кривой ионного тока удаления газообразного вещества с молекулярной массой 44 г/моль ( $\text{CO}_2$ ). Эффект в диапазоне температур 850–950 °C с максимумом при 899 °C со-

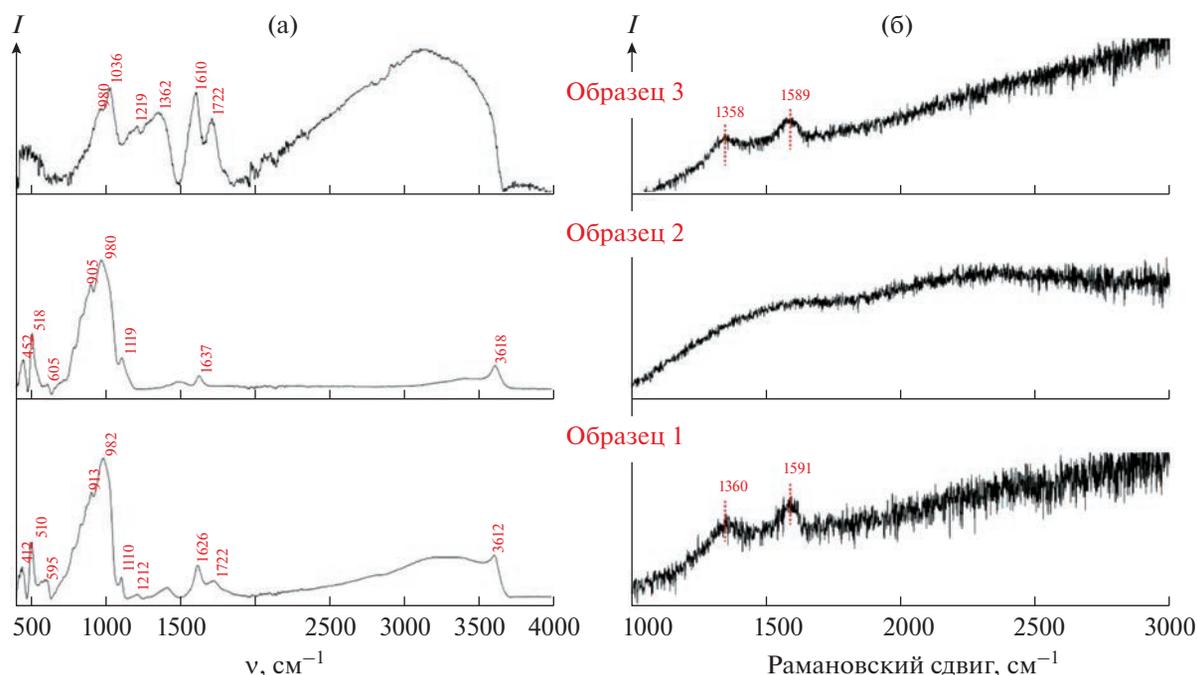


Рис. 2. ИК- и КР-спектры образцов 1–3.

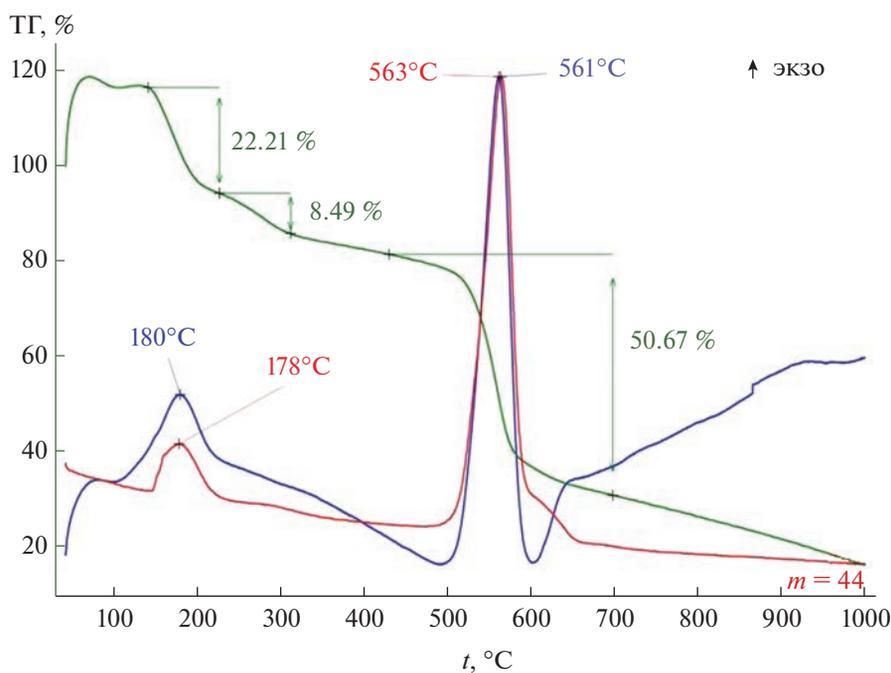


Рис. 3. Кривые ДТА/ТГ/ДСК образца 1.

ответствует разрушению углеродного каркаса композита GO и Mt с потерей массы 7.01%, что также находит отражение на кривой ионного тока удаления газообразного вещества с молекулярной массой 44 г/моль ( $\text{CO}_2$ ). При этом особое

внимание стоит обратить на наличие эффекта при 645 $^{\circ}\text{C}$  на кривой ионного тока удаления газообразного вещества с молекулярной массой 18 г/моль ( $\text{H}_2\text{O}$ ), который указывает на удаление из структуры композита образца 3 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,

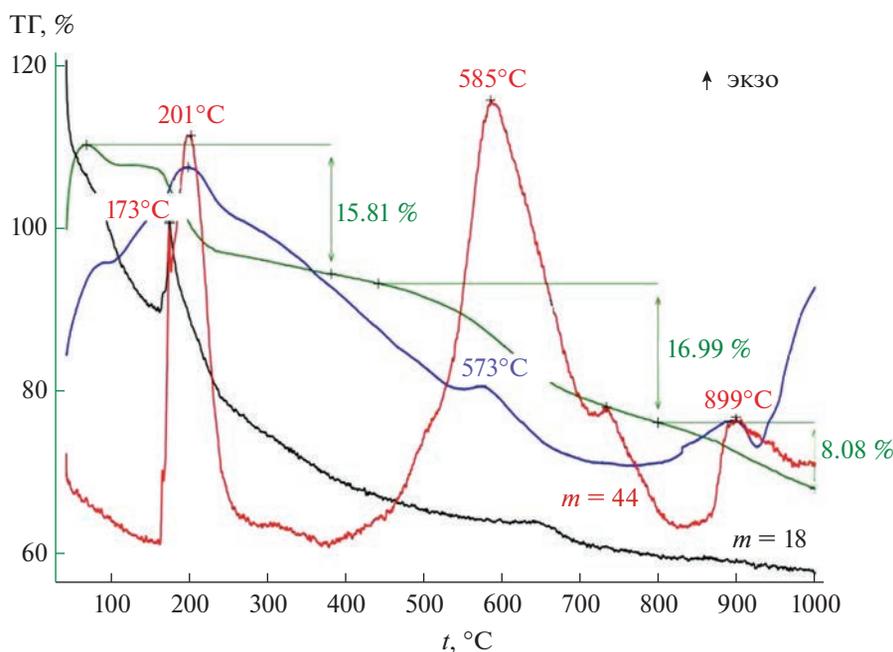


Рис. 4. Кривые ДТА/ТГ/ДСК образца 3.

представленных одиночными сильно связанными ОН-группами, расположенными хаотично в структуре образца [34–36].

На рис. 5 представлены СЭМ- и ПЭМ-изображения образца 3. При обработке ультразвуком гомогенной суспензии на основе GO и Mt происходит разрушение исходных слоистых компонентов вплоть до наноразмерного диапазона, о чем свидетельствует ПЭМ-изображение (рис. 5а). После совместного осаждения GO и Mt на СЭМ-изображении видны закристаллизованные частицы Mt размером 200 нм–3 мкм, покрытые листами GO (рис. 5б, 5в). Следует отметить, что взаимодействие между GO и Mt достаточно сильное, так как не наблюдается разрушения структуры при последующей обработке ультразвуком. Такое взаимодействие можно объяснить возникающими ван-дер-ваальсовыми силами и образованием координационных связей между поверхностью GO и Mt.

Для исследования адсорбционной емкости органических красителей как отдельными компонентами – оксидом графена (образец 1) и монтмориллонитом (образец 2), так и композитом на их основе (образец 3) была выбрана сорбция метиленового голубого из водного раствора (рис. 6).

Как известно [27, 40–42], оксид графена и материалы на его основе являются хорошими сорбентами для катионных красителей за счет поверхности, богатой кислородсодержащими функциональными группами. На рис. 6 показано, что оксид графена (образец 1) способен удалять до 90% красителя метиленового голубого с концентрацией 10 ppm в течение 5 мин интенсивного пе-

ремешивания. Однако полного удаления красителя из водной системы при интенсивном перемешивании в течение 60 мин не происходит. Монтмориллонит (образец 2) проявляет аналогичную сорбционную способность по отношению к метиленовому голубому. Согласно полученным данным и представленным сорбционными кривым (рис. 6), композит на основе GO и Mt (образец 3) обладает более высокой сорбирующей способностью по отношению к метиленовому голубому, чем ранее исследованные образцы 1 и 2. Более 90% красителя композит удаляет менее чем за 2.5 мин интенсивного перемешивания метиленового голубого в водном растворе, и в течение 45 мин образец 3 полностью его адсорбирует из раствора. Стоит отметить, что синтезированный композит имеет очевидное преимущество перед коммерческим Mt, который является сильно гидрофильным веществом, и после сорбции необходимо центрифугирование для удаления сорбента. Синтезированный композит на основе GO и Mt (образец 3) обладает меньшей диспергируемостью в воде за счет частичного закрытия кислородсодержащих групп, что позволяет отделить раствор после сорбции простым фильтрованием.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый способ получения композита на основе оксида графена и монтмориллонита, способного выступать в качестве эффективно-го сорбента для удаления из водного раствора ме-

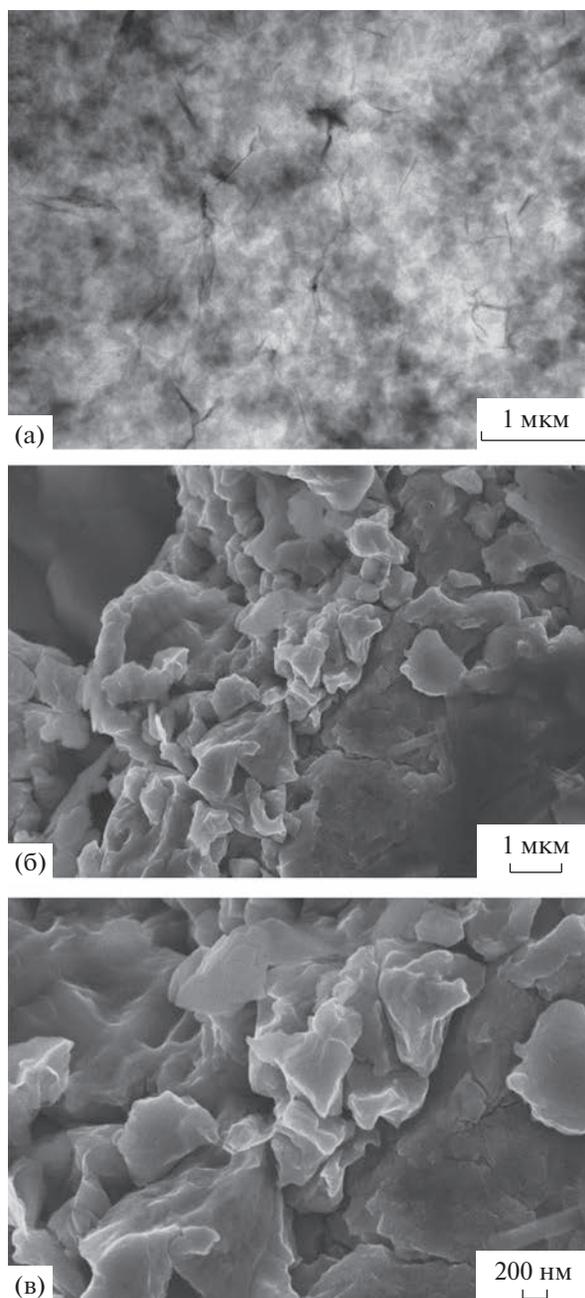


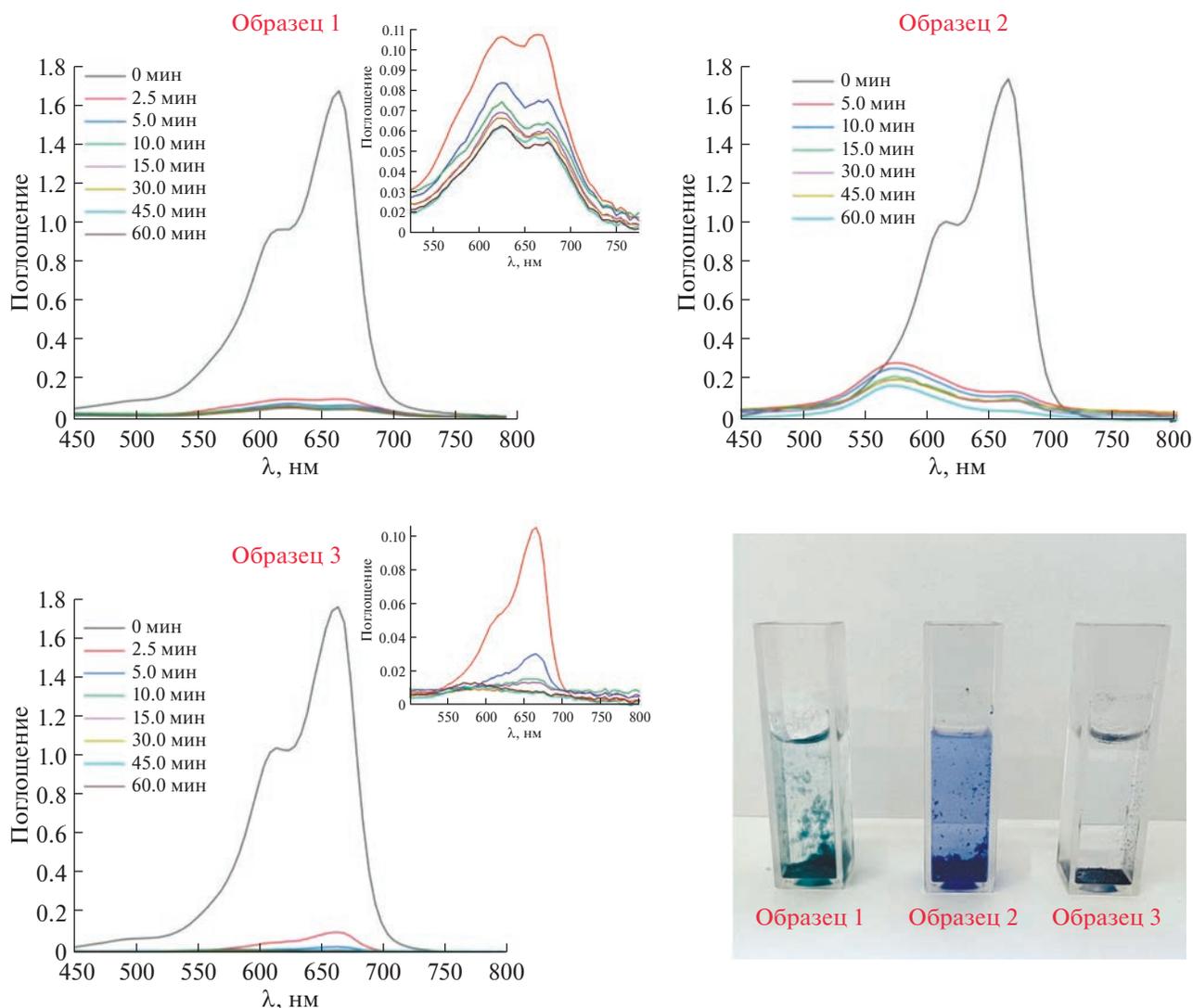
Рис. 5. СЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (б, в) образца 3.

тиленового голубого. Композит изучен методами РФА, ИК- и КР-спектроскопии, СЭМ, указывающими на присутствие в структуре композита связей между монтмориллонитом и оксидом графена. Приведенные кривые ДТА/ТГ/ДСК показывают удаление внутренней межслоевой воды и кислородсодержащих групп в широком диапазоне температур при нагревании до 1000°C. Выполнено сравнительное исследование адсорбции метиленового голубого (10 ppm) в присутствии образца композита, а также исходных компонентов.

Показано, что скорость адсорбции красителя на композите на основе ГО и Мт выше, чем на образцах оксида графена или монтмориллонита, что может быть использовано при разработке новых материалов и покрытий для сорбции вредных веществ в различных отраслях промышленности.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят А.Ф. Короткова за помощь в проведении синтетических экспериментов. Исследо-



**Рис. 6.** Результаты исследования сорбции метиленового голубого GO (образец 1), Мт (образец 2), композитом на их основе (образец 3) и фотография результатов эксперимента.

вания методом рентгенофазового анализа выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Для проведения сканирующей электронной микроскопии 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. Luo P., Liu W., Zhu D. et al. // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* 2022. V. 655. № 130216. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130216>
2. Alkenani A., Saleh T.A. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 367. № 120291. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120291>
3. Mustafa B., Mehmood T., Wang Z. et al. // *Chemosphere.* 2022. V. 308. № 136333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136333>
4. Lakshmy K.S., Lal D., Nair A. et al. // *Polymers.* 2022. V. 14. № 1604. <https://doi.org/10.3390/polym14081604>
5. Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // *Inorg. Mater.* 2022. V. 55. № 9. P. 929. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090139>

6. *Tarasova A.N.* // J. Int. Pharm. Res. 2020. V. 12. P. 1169.  
<https://doi.org/10.31838/ijpr/2020.SP2.142>
7. *Makisha N.* // Membranes. 2022. V. 12. № 9. P. 819.  
<https://doi.org/10.3390/membranes12090819>
8. *Kiselev A., Magaril E., Panepinto D. et al.* // Sustainability. 2022. V. 13. № 12885.  
<https://doi.org/10.3390/su132212885>
9. *Ali M.E.A., Shahat A., Ayoub T.I. et al.* // Biointerface Res. Appl. Chem. 2022. V. 12. № 6. P. 7556.  
<https://doi.org/10.33263/BRIAC126.75567572>
10. *Butusova O.A.* // J. Int. Pharm. Res. 2020. V. 12. P. 1156.  
<https://doi.org/10.31838/ijpr/2020.SP2.140>
11. *Raj S., Singh H., Bhattacharya J.* // Sci. Total Environ. 2023. V. 857. № 159464.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159464>
12. *Chow M.K., Jee C.E., Yeap S.P.* // Results in Engineering. 2022. V. 16. № 100682.  
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100682>
13. *Bulychev N.A.* // Nanosci. Technol. 2021. V. 12. № 3. P. 91.  
<https://doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2021038033>
14. *Memetova A., Tyagi I., Singh P. et al.* // J. Clean. Prod. 2022. V. 379. № 134770.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134770>
15. *Liu R., Gao S., Peng Q. et al.* // Fuel. 2022. V. 330. № 125567.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125567>
16. *Jahan N., Roy H., Reaz A.H. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 6. № 100239.  
<https://doi.org/10.1016/j.cesce.2022.100239>
17. *Kozerozhets I., Panasyuk G., Semenov A. et al.* // Powder Technol. 2023. V. 413. № 118030.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118030>
18. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 920.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090127>
19. *Senkina E.I., Buyakov A.S., Kazantsev S.O. et al.* // Coatings. 2022. V. 12. № 1107.  
<https://doi.org/10.3390/coatings12081107>
20. *Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomoiev A.S. et al.* // Cellulose. 2018. V. 25. № 8. P. 4487.  
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1895-z>
21. *Zhang A., Liu J., Yang Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 451. P. 138762.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138762>
22. *Nkwoada A., Oyedika G., Oguzie E. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 143. P. 109768.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109768>
23. *Yang H., Li M., Pan L. et al.* // Environ. Res. 2023. V. 216. № 114423.  
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114423>
24. *Akpotu S.O., Diagbaya P.N., Lawal I.A. et al.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 216. № 114423.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139771>
25. *Nehra S., Dhillon A., Sharma R. et al.* // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2022. V. 18. № 100690.  
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100690>
26. *Song J., Zhang S., Li G. et al.* // J. Hazard. Mater. 2020. V. 391.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121692>
27. *Molla A., Li Y., Mandal B. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 464. P. 170.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003>
28. *Reynosa-Martínez A.C., Tovar G.N., Gallegos W.R. et al.* // J. Hazard. Mater. 2020. V. 384.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121440>
29. *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>
30. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 6.  
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
31. *Zhang X., Yi H., Bai H. et al.* // RSC Advances. 2017. V. 7. № 66. P. 41471.  
<https://doi.org/10.1039/c7ra07816a>
32. *Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Gubin S.P. et al.* // Nanotechnol. Russ. 2020. V. 15. P. 163.  
<https://doi.org/10.1134/S1995078020020111>
33. *Yang Z., Yuan Z., Shang Z. et al.* // Appl. Clay Sci. 2020. V. 197. P. 105781.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105781>
34. *Kozerozhets I., Panasyuk G., Semenov E. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 6. P. 7522.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.296>
35. *Kozerozhets I., Panasyuk G., Semenov E. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 18. P. 28961.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.067>
36. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1384.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090090>
37. *Block K.A., Trusiak A., Katz A. et al.* // Appl. Clay Sci. 2015. V. 107. P. 173.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.021>
38. *Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Buslaeva E.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 950.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621060115>
39. *Yang S., Chen Q., Shi M. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 4. P. 770.  
<https://doi.org/10.3390/nano10040770>
40. *Danková Z., Mockovčiková A., Dolinská S.* // Desalination Water Treat. 2014. V. 52. P. 28.  
<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.814006>
41. *Kuzenkova A.S., Romanchuk A.Y., Trigub A.L. et al.* // Carbon. 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003>
42. *Yan H., Tao X., Yang Z. et al.* // J. Hazard. Mater. 2014. V. 268. P. 191.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.015>