

УДК 537.52+54.055

ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Zn-Al

© 2022 г. А. В. Агафонов¹, Н. А. Сироткин¹, В. А. Титов¹, А. В. Хлюстова¹, *¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: kav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Слоистые двойные гидроксиды, содержащие цинк в положении двухзарядного катиона и алюминий в положении трехзарядного катиона в бруситоподобных структурах, синтезировали новым методом с использованием низкотемпературной подводной плазмы. В качестве прекурсоров использовались материалы электродов. Показано, что формируются хорошо окристаллизованные слоистые двойные гидроксиды и примесные фазы. Определено, что именно наличие примесных фаз обуславливает термическую стабильность образцов. Показано, что полученные слоистые структуры имеют высокую удельную поверхность, что позволяет использовать их в качестве наполнителя для полимерных композитов.

Ключевые слова: плазма, раствор, слоистые двойные гидроксиды, алюминий, цинк

DOI: 10.31857/S0002337X2211001X

ВВЕДЕНИЕ

Возможности создания термически стойких и механически прочных полимерных композитов рассматривается на примере полимерной матрицы и слоистых двойных гидроксидов (СДГ) [1, 2]. Вследствие своей характерной структуры – гидрофильных положительно заряженных слоев $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{n+}$ и отрицательно заряженных межслоевых анионов и молекул воды – такие структуры хорошо диспергируются в полимерной матрице. В настоящее время в качестве M^{2+} используются ионы Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , а в качестве M^{3+} – Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . Также встречаются исследования возможности синтеза монометаллических [3–5] и тетраметаллических СДГ [6, 7]. В качестве межслоевых анионов используют хлориды, бикарбонаты, нитраты, сульфаты и органические соединения. Варьируя M^{2+} или межслоевые анионы, можно получать слоистые структуры с заданными характеристиками [8].

Основными методами синтеза слоистых структур являются соосаждение, гидротермальный и золь–гель [9]. Также успешно были применены методы механической активации и плазмы в контакте с жидкостью [10, 11]. Все эти методы используют химические реагенты в качестве прекурсоров, которые иногда являются токсичными. Одним из безреагентных методов получения структур явля-

ется метод лазерной абляции в воде [12]. Другим безреагентным методом является низкотемпературная подводная плазма, возбуждаемая между двумя металлическими электродами в объеме воды [13]. При помещении плазменной зоны в жидкость создаются условия для упрочнения синтезированного материала, т.к. средняя температура жидкости значительно меньше температуры в плазменной зоне.

Целью данной работы было исследование возможности плазмохимического синтеза слоистых двойных гидроксидов Zn-Al в условиях подводной плазмы постоянного тока. Новизна работы по сравнению с ранее опубликованными результатами заключается в использовании металлических электродов в качестве прекурсоров СДГ без использования химических реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез СДГ проводили в стеклянной ячейке. В качестве электродов использовались алюминиевая и цинковая проволоки диаметром 1 мм (ООО “Цветметсплав”), помещенные в керамическую трубку. Длина неизолированной части электродов составляла 3 мм, а расстояние между ними – 2 мм. Трубку погружали в дистиллированную воду. Подводная плазма постоянного тока возбуждалась между электродами в жидкости.

Таблица 1. Условия экспериментов и изменение масс электродов в процессе горения плазмы

Образец	Условия эксперимента	$\Delta m(\text{Al})$, г	$\Delta m(\text{Zn})$, г
1	Al-анод, Zn-катод, $I = 0.25$ А	0.0048	0.0031
2	Al-анод, Zn-катод, $I = 0.8$ А	0.0124	0.0098
3	Zn-анод, Al-катод, $I = 0.25$ А	0.0239	0.0026
4	Zn-анод, Al-катод, $I = 0.8$ А	0.0322	0.0058

Таблица 2. Атомные доли катионов металлов и параметры кристаллической решетки синтезированных структур

Образец	Атомные доли катионов		M^{2+}/M^{3+}	c , Å	G_h , Å
	Zn ²⁺	Al ³⁺			
1	0.147	0.311	0.47	26.40	4.03
2	0.24	0.209	1.15	24.60	3.43
3	0.371	0.11	3.37	22.53	2.73
4	0.347	0.076	4.65	26.40	4.03

Примечание. $c = 3d_{003}$; $G_h = d_{003} - S_w$ ($S_w = 4.77$ Å – толщина бруситоподобного слоя).

Полярность алюминиевых и цинковых электродов варьировалась. Эксперименты проводились при двух токах плазмы: 0.25 и 0.8 А. Выбор значений тока плазмы объяснялся условиями стабильного горения плазмы: 0.25 А – это минимальное значение, при котором стабильно горит плазма, 0.8 А соответствовало максимальному значению, которое может поддерживать источник питания. После каждого опыта полученные суспензии центрифугировали. Осадки сушили при 100°C в течение 3 ч. Были получены четыре серии образцов (табл. 1).

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (JEM 2100, JEOL). Элементный анализ поверхности изучался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (Thermo Fisher Scientific). Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием дифрактометра D2 PHASER (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.54$ Å, размер шага сканирования 0.02°, точность измерений $\pm 0.02^\circ$) в диапазоне значений 2θ 5°–60°.

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре VERTEX 80v в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 0.2 см⁻¹ в таблетках с KBr.

Термический анализ образцов проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris в непрерывном токе аргона (30 мл/мин) и нагреве от 25 до 900°C со скоростью 10°C/мин.

Удельные поверхности порошков рассчитывали по изотермам адсорбции–десорбции азота при 77 К (NOVAtouch NT LX, аппаратура Quantachrome). Перед измерениями порошки дегазировали в вакууме в течение 2 ч при 150°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Низкотемпературная плазма возбуждается в объеме воды, следовательно, можно предположить, что будут формироваться слоистые структуры типа мейкснерита с ионами OH⁻ в качестве межслоевых анионов [14]. Ранее было показано, что такие структуры могут быть неустойчивы и в процессе сушки гидроксил-ионы могут замещаться карбонат- или нитрат-ионами [15].

ЭДС показала присутствие пиков, относящихся к Al, Zn и O. Сигналы посторонних элементов отсутствуют. В табл. 2 представлены атомные доли катионов металлов, рассчитанные по данным ЭДС. Из соотношений M^{2+}/M^{3+} следует, что в образце 1 содержание трехзарядного катиона выше. Небольшая разница в содержании двух- и трехзарядных катионов фиксируется в образце 2.

ИК-спектры образцов представлены на рис. 1. На всех спектрах присутствует характерная полоса в диапазоне 3200–3600 см⁻¹, связанная с валентными колебаниями группы OH в слоях СДГ и межслоевых молекул воды. Пик при 1630 см⁻¹ приписывается деформационным колебаниям межслоевых молекул воды. Пик при 1384 см⁻¹ подтверждает наличие нитрат-ионов в слоистой структуре. Для образца 1 регистрируется неразрешенный пик с центром при 620 см⁻¹, который относится к модам колебаний O–M–O. Для других образцов пики при 750, 554 и 426 см⁻¹ относятся к колебаниям Zn–O, Zn–Al–OH и Al–O соответственно.

Данные рентгенофазового анализа представлены на рис. 2. На всех рентгенограммах видны характерные пики плоскостей слоистости материала: 003, 006, 015 и 018. Для образца 1 наблюдаются пики, относящиеся к γ -AlOOH. Рентгено-

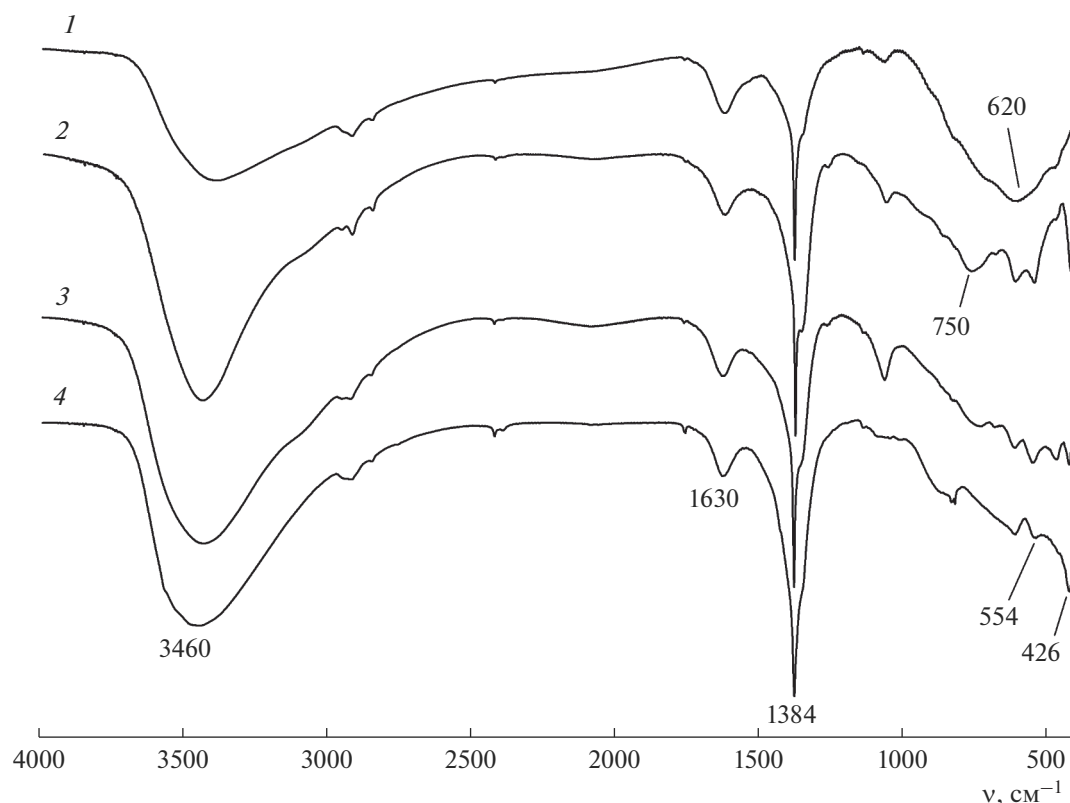


Рис. 1. ИК-спектры полученных образцов.

граммы всех образцов имеют пики ZnO. Наличие пиков ZnO можно объяснить тем, что в условиях плазменной обработки обеспечивается необходимая энергия для формирования оксида. В этом случае катион металла располагается в октаэдрической оксидной структуре, как в структуре цинковой обманки или вюрцита. В этом состоянии он более устойчив, чем октаэдрическая структура в бруситоподобных слоях. Наличие рефлексов, связанных с оксидом цинка, зафиксировано также в ряде работ [16–20]. Кроме того, все рентгенограммы имеют пик при $2\theta = 56.7^\circ$, относящийся к $\text{Zn}(\text{OH})_2$. На рентгенограммах образцов 1, 2 и 4 присутствуют два пика: при $2\theta = 10^\circ$ и 11.8° , что указывает на возможность получения двух фаз СДГ с различной ориентацией нитрат-ионов в качестве межслоевых анионов [19].

Рассчитанные параметры решетки слоистых структур и межслоевое расстояние представлены в табл. 2. Вариации параметра c могут быть связаны с разным содержанием межслоевой воды или разными межслойными анионами. Также параметр c показывает силу электростатического взаимодействия между межслоевым анионом и положительно заряженными слоями. В образце 3 это взаимодействие слабее, чем в образцах 2 и 4. Согласно Кавани и др. [21], базальное расстояние

в слоистых структурах с гидроксил-ионом в качестве межслоевого аниона составляет 7.55 Å. Это близко к нашему значению 7.51 Å. Следовательно, в условиях подводной плазмы возможно получение СДГ Zn-Al с OH^- в качестве межслоевого аниона. С учетом размера гидроксильного иона (диаметр составляет 3.04 Å) [22] и межслоевого расстояния (G_h) расположение аниона будет горизонтальным. Для образцов 1 и 4 базальные расстояния равны 8.8 Å. Такие значения соответствуют слоистым структурам с нитрат-ионами в качестве межслоевых анионов (8.79 Å) [21]. Это согласуется с данными ИК-спектров. Для этих образцов можно предположить вертикальное расположение нитрат-ионов (диаметр 4 Å) [22]. Базальное расстояние для образца 2 составляет 8.2 Å. Данное значение меньше, чем для нитрат-содержащих слоистых структур. Вероятнее всего, в данной структуре одновременно содержатся гидроксил- и карбонат-ионы, так как карбонат-ион может легко заместить гидроксил-ион [23]. Можно предположить, что для образцов 1, 2 и 4 в процессе сушки ион гидроксила замещается нитрат-ионом из-за нестабильности групп OH^- при контакте с воздухом. Вероятно, это может быть связано с низким содержанием ZnO.

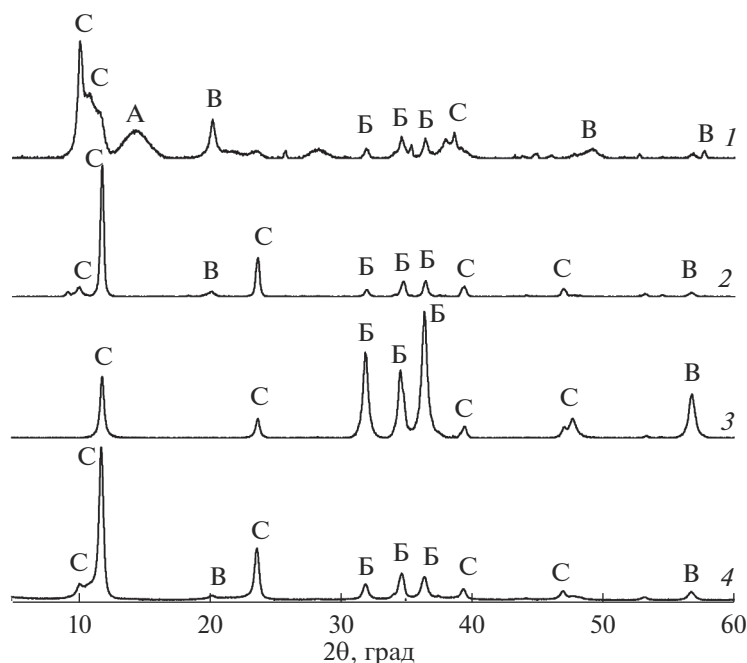


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных образцов: С – СДГ, А – γ -AlOOH, Б – ZnO, В – Zn(OH)₂.

Для получения информации о структуре образцов использовался метод электронной микроскопии. Для всех образцов регистрировались пластинчатые частицы гексагональной формы (рис. 3). Также присутствуют частицы других форм. Дифракция выделенных областей показала, что СДГ Zn-Al хорошо окристаллизованы: пятна могут быть индексированы в гексагональной структуре: плоскости (110) и (111) (рис. 3и). На рис. 3к видна четкая кристаллическая структура ZnO шестиугольной формы, что подтверждает наличие примеси. Для образцов 3 и 4 на изображениях дифракции выделенных областей видны диффузные кольца, обусловленные присутствием ZnO, а также яркие пятна, обусловленные СДГ Zn-Al, имеющие вид искаженных шестиугольников (рис. 3л, 3м).

Образцы были подвергнуты термическому анализу для определения их стабильности. Кривые ТГ и ДТА для всех образцов представлены на рис. 4. Все кривые имеют минимум эндоэффекта при температуре ниже 100°C, который соответствует потере физически сорбированной воды. Для образца 2 присутствует эндоэффект при 200°C, который можно отнести к разложению межслоевого бикарбонат-иона. Эндоэффект при 200–300°C соответствует удалению структурной (химически сорбированной) воды и разложению межслойных нитрат-ионов. Изменение массы образцов при температуре выше 300°C относится к дегидратации металл-гидроксидных слоев. Данные термического анализа чистых СДГ Zn-Al показали, что они имеют одну стадию разложения от 50 до 600°C с потерей

массы до 36% и без возможности перестройки при охлаждении [24]. Поэтому такие структуры считаются термически нестабильными. Наличие примесей оксида цинка увеличивает число стадий разложения, повышая их термическую стабильность [16, 17, 19, 20].

Анализ изотерм сорбции–десорбции молекулярного азота показал, что полученные структуры мезопористые с цилиндрическими порами (образцы 1 и 4) и клиновидные с открытыми щелевидными порами (образцы 2 и 3) [25]. Удельные поверхности, рассчитанные методами БЭТ и БДХ, приведены в табл. 3. Более высокая удельная поверхность для образца 1 может быть связана с присутствием других фаз (γ -AlOOH и ZnO) вместе с СДГ. Значения $S_{\text{БЭТ}}$ выше, чем для структур, полученных гидротермальным методом с использованием аминов [19].

Согласно данным, представленным в табл. 1, в процессе воздействия плазмы происходит распыление электродов. Увеличение тока плазмы приводит к росту скорости распыления электродов. Изменение полярности электродного материала также влияет на скорость распыления. Материал анода распыляется больше, что можно объяснить сопутствующим процессом анодного окисления электродов. В опытах с алюминиевым анодом отношения скоростей распыления анода и катода составляют 1.55 и 1.27 для 0.25 и 0.8 А соответственно. В экспериментах с цинковым анодом отношения составили 9.2 и 5.55 для 0.25 и 0.8 А соответственно. В этом случае основную роль в

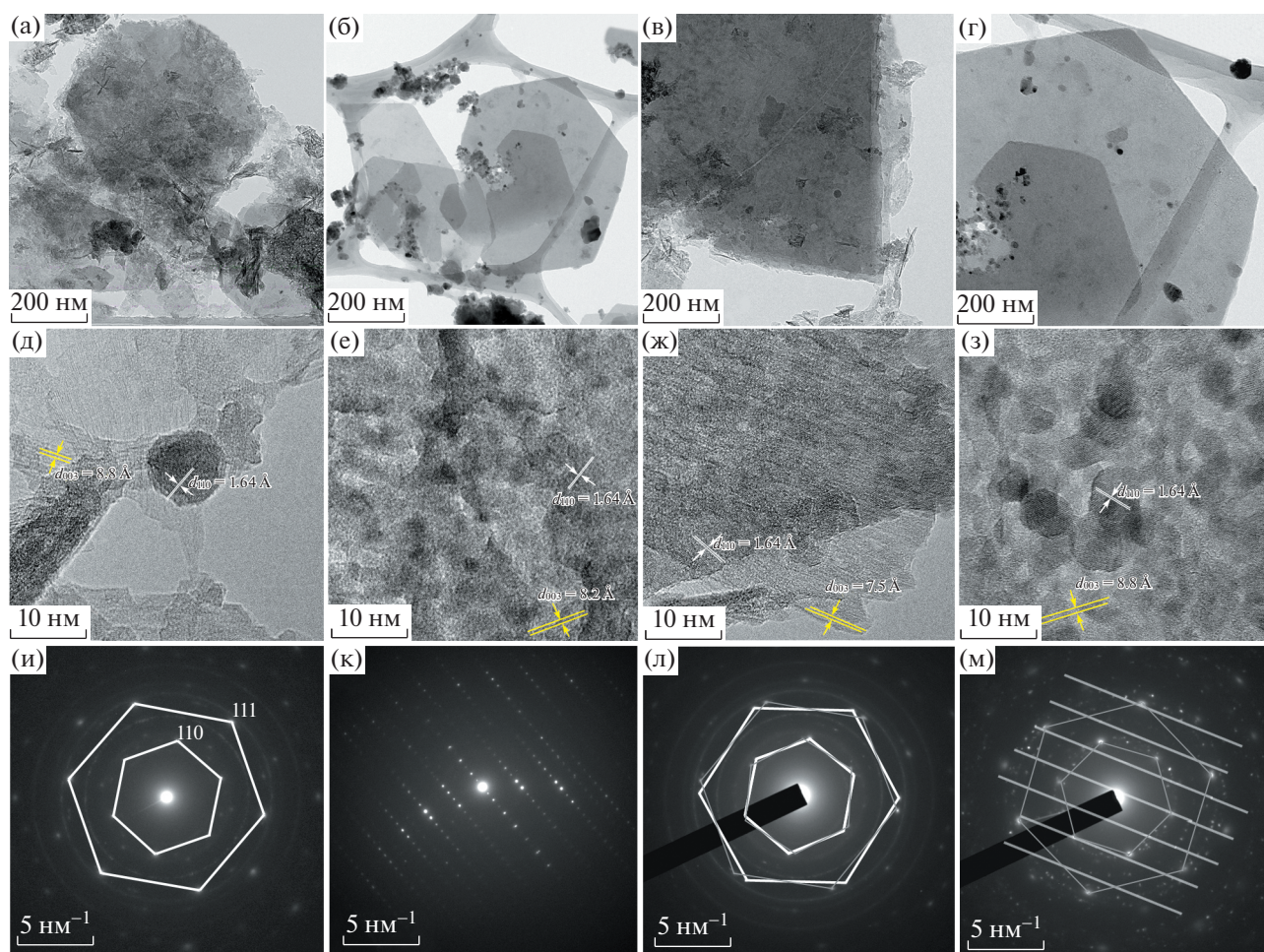


Рис. 3. ПЭМ-снимки (а–з) и изображения дифракции выделенных областей (и–м) образцов 1 (а, д, и), 2 (б, е, к), 3 (в, ж, л), 4 (г, з, м).

процессе распыления может играть температура плавления (440°C для Zn и 660°C для Al). В низкотемпературной плазме увеличение тока не влияет на температуру плазмы [26]. Визуальные наблюдения за поведением плазмы показали, что зона плазмы подвижна, поэтому в нашем случае правильно учитывать время контакта напыляемых материалов с плазмой. Скорость распыления электродов при токе 0.8 А выше, чем при 0.25 А. Это

соответствует меньшему времени контакта материала с плазмой. Неравновесная плазма в зоне контакта с металлическим электродом вызывает распыление материала электрода. Благодаря большому градиенту температур в растворе (~340 К) и зоне плазмы (1600–2000 К) распыляемый материал втягивается в зону плазмы, где происходит его атомизация и окисление. По данным РФА, образуется γ -AlOOH, который является предшествен-

Таблица 3. Характеристики поверхности синтезированных образцов

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{БДХ}$, м ² /г	$S_{микр}$, м ² /г	$S_{экс}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм
1	143.34	152.32	34.42	108.92	0.186	3.83
2	40.15	33.66	1.67	38.47	0.065	4.28
3	126.87	103.04	32.41	94.46	0.158	3.82
4	82.04	82.12	15.82	66.21	0.112	4.28

Примечание. $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность, определенная методом Брунауэра–Эммета–Теллера; $S_{БДХ}$ – удельная поверхность, определенная методом Баррета–Джойнера–Халенды; $S_{микр}$ – площадь микропор; $S_{экс}$ – площадь внешней поверхности; $V_{пор}$ – объем пор; $D_{пор}$ – средний диаметр пор.

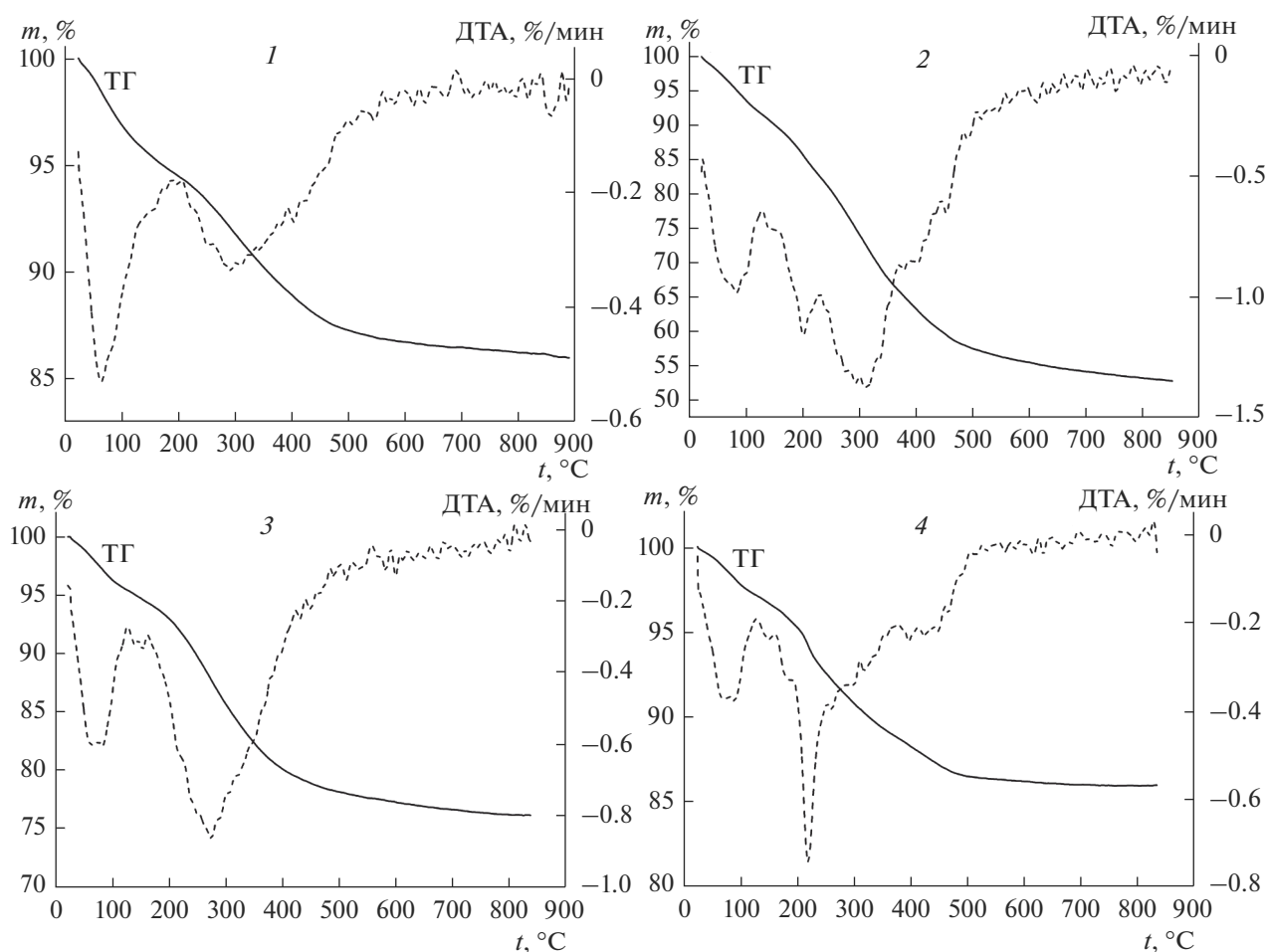


Рис. 4. ТГ- и ДТА-кривые образцов 1–4.

ником оксидных алюминиевых структур. Распыленные атомы Zn сорбируются на поверхности бемита. Включение цинка в слоистую структуру γ -AlOOH предотвращает его превращение в γ -Al₂O₃ [27]. Слоистые структуры формируются с гидроксильными ионами в качестве межслоевых анионов, поскольку плазма не контактирует с воздухом. В процессе сушки нитрат- и карбонат-ионы образуются из воздуха и, замещая гидроксильные ионы, образуют более стабильные СДГ-структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез СДГ на основе Zn-Al возможен с использованием низкотемпературной плазмы в объеме воды. Продукт не требует очистки, т.к. при его получении не использовались химические реактивы. Плазмохимический синтез формирует слоистые структуры типа мейкснерита, но в процессе сушки гидроксил-ионы могут замещаться нитрат-ионами в качестве межслоевых анионов. Установлено, что условия эксперимента (ток плазмы, полярность материала электрода) влияют на фазо-

вый состав, морфологию и удельную поверхность синтезируемых структур. Термическая стабильность получаемых материалов обусловлена наличием примеси ZnO.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания министерства науки и образования (№ 0092-2019-0003).

Авторы благодарят ЦКП “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” ИХР РАН, НИЦКП “Материаловедение и металлургия” МИСИС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов (обзор) // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1347–1382.
2. Помогайло А.Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических нанокомпозитов // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1317–1351.

3. *Ma R., Takada K., Fukuda K., Iyi N., Bando Y., Sasaki T.* Topochemical Synthesis of Monometallic (Co^{2+} – Co^{3+}) Layered Double Hydroxide and its Exfoliation into Positively Charged $\text{Co}(\text{OH})_2$ Nanosheets // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. № 1. P. 86–89. <https://doi.org/10.1002/anie.200703941>
4. *Gu F., Cheng X., Wang S., Wang X., Lee P.S.* Oxidative Intercalation for Monometallic Ni^{2+} – Ni^{3+} Layered Double Hydroxide and Enhanced Capacitance in Exfoliated Nanosheets // *Small.* 2015. V. 11. № 17. P. 2044–2050. <https://doi.org/10.1002/smll.201402603>
5. *Nagarajan R., Gupta P., Singh P., Chakraborty P.* An Ethylene Glycol Intercalated Monometallic Layered Double Hydroxide Based on Iron as an Efficient Bifunctional Catalyst // *Dalt. Trans.* 2016. V. 45. № 43. P. 17508–17520. <https://doi.org/10.1039/C6DT03129C>
6. *Sertsova A.A., Subcheva E.N., Yurtov E.V.* Synthesis and Study of Structure Formation of Layered Double Hydroxides Based on Mg, Zn, Cu, and Al // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 23–32. <https://doi.org/10.1134/S0036023615010167>
7. *Nestroina O.V., Ryl'tsova I.G., Yapryntsev M.N., Lebedeva O.E.* Effect of the Synthesis Method on the Phase Composition and Magnetism of Layered Double Hydroxides // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. P. 747–753. <https://doi.org/10.1134/S0020168520070109>
8. *Zhao Y., Hu H., Yang X., Yan D., Dai Q.* Tunable Electronic Transport Properties of 2D Layered Double Hydroxide Crystalline Microsheets with Varied Chemical Compositions // *Small.* 2016. V. 12. № 33. P. 4471–4476. <https://doi.org/10.1002/smll.201601354>
9. *Bukhtiyarova M.V.* A Review on Effect of Synthesis Conditions on the Formation of Layered Double Hydroxides // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 269. P. 494–506. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>
10. *Qu J., Zhang Q., Li X., He X., Song S.* Mechanochemical Approaches to Synthesize Layered Double Hydroxides: a Review // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 119. P. 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.018>
11. *Chen H., Zhao Q., Gao L., Ran J., Hou Y.* Water-Plasma Assisted Synthesis of Oxygen-Enriched Ni–Fe Layered Double Hydroxide Nanosheets for Efficient Oxygen Evolution Reaction // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 4. P. 4247–4254. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05953>
12. *Hur T.B., Phuoc T.X., Chyu M.K.* Synthesis of Mg–Al and Zn–Al-Layered Double Hydroxide Nanocrystals Using Laser Ablation in Water // *Opt. Lasers Eng.* 2009. V. 47. № 6. P. 695–700. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.11.006>
13. *Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlyustova A.V.* Low-Temperature Underwater Plasma as an Instrument to Manufacture Inorganic Nanomaterials // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 253–261. <https://doi.org/10.1134/S0036023622030020>
14. *Mascolo G., Marino O.* A New Synthesis and Characterization of Magnesium–Aluminium Hydroxides 1 // *Mineral. Mag.* 1980. V. 43. № 329. P. 619–621. <https://doi.org/10.1180/minmag.1980.043.329.09>
15. *Hur T.B., Phuoc T.X., Chyu M.K.* New Approach to the Synthesis of Layered Double Hydroxides and Associated Ultrathin Nanosheets in De-Ionized Water by Laser Ablation // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. № 11. P. 114312. <https://doi.org/10.1063/1.3518510>
16. *Ahmed A.A.A., Talib Z.A., bin Hussein M.Z.* Thermal, Optical and Dielectric Properties of Zn–Al Layered Double Hydroxide // *Appl. Clay Sci.* 2012. V. 56. P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.024>
17. *Abderrazek K., Frini Srasra N., Srasra E.* Synthesis and Characterization of [Zn–Al] Layered Double Hydroxides: Effect of the Operating Parameters // *J. Chin. Chem. Soc.* 2017. V. 64. № 3. P. 346–353. <https://doi.org/10.1002/jccs.201600258>
18. *Rodriguez-Rivas F., Pastor A., Barriga C., Cruz-Yusta M., Sánchez L., Pavlovic I.* Zn–Al Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalysts for NO_x Abatement // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 346. P. 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.022>
19. *Misol A., Labajos F.M., Morato A., Rives V.* Synthesis of Zn, Al Layered Double Hydroxides in the Presence of Amines // *Appl. Clay Sci.* 2020. V. 189. P. 105539. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105538>
20. *Salih E.Y., Sabri M.F.M., Eisa M.H., Sulaiman K., Ramizy A., Hussein M.Z., Said S.M.* Mesoporous $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ Mixed Metal Oxide-Based Zn/Al Layered Double Hydroxide as an Effective Anode Material for Visible Light Photodetector // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2021. V. 121. P. 105370. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105370>
21. *Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.* Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications // *Catal. Today.* 1991. V. 11. № 2. P. 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
22. *Roobottom H.K., Jenkins H.D.B., Passmore J., Glasser L.* Thermochemical Radii of Complex Ions // *J. Chem. Educat.* 1999. V. 76. № 11. P. 1570–1573. <https://doi.org/10.1021/ed076p1570>
23. *Carrado K., Kostapapas A., Suib S.* Layered Double Hydroxides (LDHs) // *Solid State Ion.* 1988. V. 26. № 2. P. 77–86. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90018-5)
24. *Puttaswamy N.S., Kamath P.V.* Reversible Thermal Behaviour of Layered Double Hydroxides: a Thermogravimetric Study // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. № 9. P. 1941–1945. <https://doi.org/10.1039/A701911D>
25. *Sing K.S., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouqu  rol J., Siemieniowska T.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
26. *Bruggeman P., Ribi  l E., Maslani A., Degroote J., Malesevic A., Rego R., Vierendeels J., Leys C.* Characteristics of Atmospheric Pressure Air Discharges with a Liquid Cathode and a Metal Anode // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2008. V. 17. № 2. P. 025012. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/2/025012>
27. *Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Titov V., Agafonov A.* Parameters of Underwater Plasma as a Factor Determining the Structure of Oxides (Al, Cu, and Fe) // *Materialia.* 2021. V. 16. P. 101081. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101081>