

## МЯГКИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ МАГНЕТИТ@M(II)-Fe СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ (M — Mg, Ni)

© В. Р. Хуснутдинов, В. П. Исупов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18  
E-mail: V.Khusnutdinov@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 декабря 2018 г.  
После доработки 30 марта 2020 г.  
Принята к публикации 6 апреля 2020 г.

*Показана возможность синтеза нанодисперсных композитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@M(II)-Fe слоистые двойные гидроксиды (M — Mg, Ni) при механической обработке смеси твердых солей M(II) (M — Mg, Ni), Fe(II) и Fe(III) с твердым гидроксидом натрия с последующей промывкой продуктов реакции водой. Образование магнетита в композите происходит за счет взаимодействия солей двух- и трехвалентного железа с гидроксидом натрия, а образование слоистых двойных гидроксидов — за счет взаимодействия солей двухвалентных металлов (M — Mg, Ni) и соли трехвалентного железа с гидроксидом натрия. Показано, что полученные нанодисперсные композиты могут быть использованы в качестве сорбентов для глубокой очистки водных растворов от As(III).*

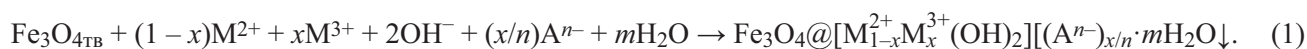
**Ключевые слова:** нанодисперсные композиты; Mg(II)-Fe(III) слоистые двойные гидроксиды; Ni(II)-Fe(III) слоистые двойные гидроксиды; магнетит; сорбенты

DOI: 10.31857/S0044461820050035

Нанодисперсные композиты на основе магнитного оксида железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетита) и слоистых двойных гидроксидов (СДГ) используются в качестве магнитных сорбентов [1, 2], а также средств доставки лекарственных препаратов в живых организмах [3]. Наличие в их составе СДГ, имеющих химическую формулу [M(II)<sub>1-x</sub>M(III)<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>][(A<sup>n-</sup>)<sub>x/n</sub>·mH<sub>2</sub>O или [LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>](A<sup>n-</sup>)·mH<sub>2</sub>O, где A<sup>n-</sup> — OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и др., обеспечивает выраженные анионообменные свойства, позволяющие использовать нанокompозиты в качестве анионитов в различных областях техники. Железосодержащие СДГ обладают высокими сорбционными характеристиками по отношению к

токсикантам [4–6]. Благодаря присутствию в них магнитной фазы для отделения анионитов от жидкой фазы может быть использована магнитная сепарация. Это позволяет применять анионит в высокодисперсной форме, что существенно ускоряет кинетику анионного обмена.

Для синтеза нанокompозитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@СДГ чаще всего предварительно полученный порошок магнетита помещают в раствор, содержащий соли металлов в необходимом мольном отношении. Далее проводят осаждение СДГ путем добавления щелочных агентов. Таким образом формируется композит по реакции [7]



Недостатком такого метода является многостадийность процесса, включающего в себя: синтез Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из растворов солей двух- и трехвалентного железа; отделение магнитного оксида железа; отмывку его от солей; высушивание; смешивание с водным

раствором солей, необходимых для получения СДГ; осаждение СДГ на поверхности магнитного оксида железа; отделение композита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@СДГ от продуктов реакции; промывка Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@СДГ и его высушивание. Поэтому представляет собой интерес разработка

более простых в реализации способов получения подобного рода композитов. Одним из перспективных путей является синтез с применением методов механохимии.

В работе [8] показана возможность синтеза нанодисперсного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  путем твердофазного взаимодействия смеси гидратов солей двух- и трехвалентного железа с гидроксидом натрия в условиях механохимической обработки. Авторы [9] осуществили синтез СДГ при ручном растирании смеси солей двух- и трехвалентных металлов со смесью гидроксида и карбоната натрия. В работе [10] описана методика получения композита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @магний-алюминиевый СДГ путем длительной двустадийной механохимической обработки смеси магнетита, гидроксидов магния и алюминия в активаторе планетарного типа. Недостатками этого подхода являются длительность и высокая энергоемкость. В связи с этим представляет интерес метод получения композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @СДГ, заключающийся в том, что оба компонента композита механохимически синтезируются одновременно в одном реакционном объеме.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности синтеза композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Mg-Fe СДГ и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Ni-Fe СДГ путем механохимического взаимодействия твердого гидроксида натрия со смесью солей, содержащих компоненты, необходимые как для синтеза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [соли Fe(II) и Fe(III)], так и для СДГ [соли Mg(II), Ni(II) и Fe(III)].

### Экспериментальная часть

Для синтеза нанокompозитов, содержащих в своем составе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и слоистые двойные гидроксиды, использовали  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки «чистый»,  $\text{NaOH}$  марки ч.д.а.,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки ч.д.а. Состав исходной реакционной смеси подбирался таким образом, чтобы образующиеся композиты имели молярное отношение  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СДГ} = 1$ , молярное отношение  $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в СДГ составляло 2, 3 и 4. Смесью солей тщательно растирали в ручной ступке до образования коричневой однородной массы. К этой смеси при интенсивном перемешивании добавляли измельченный гидроксид натрия. После добавления гидроксида натрия происходит сильный разогрев вследствие протекания химической реакции, в течение короткого времени наблюдается появление зеленой окраски, которая затем исчезает, и масса приобретает темный цвет. После 5–7 мин перемешивания проводили забор части шихты, которую высушивали на воздухе. Оставшуюся шихту промывали несколько раз дис-

тиллированной водой и высушивали при комнатной температуре на воздухе.

Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре D8 Advance с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения и одномерного детектора Lynx-Eye с никелевым фильтром, диапазон съемки  $2\theta = 8\text{--}70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и временем накопления 35.4 с. Для исследования дисперсности полученного образца использовали метод лазерного светорассеяния (анализатор дисперсности частиц MicroSizer 201A), в качестве диспергирующей среды использовали дистиллированную воду. Удельную поверхность измеряли путем десорбции аргона с использованием стандартного образца удельной поверхности.

Морфологию и химический анализ образцов на М, Fe, Cl, S и O, нанесенных на углеродный скотч, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400N с приставкой рентгеновского микроанализа (Thermo Scientific). Количественное определение содержания углерода в образцах из-за вклада углеродной подложки не проводили. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Инфралюм-801 (Россия) в таблетках KBr в интервале  $550\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

Сорбционные свойства полученных образцов были изучены по отношению к водному раствору As(III) при pH 7 с концентрацией мышьяка около  $3\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ . Сорбцию проводили при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 сут при температуре  $25^\circ\text{C}$ , соотношении массы водного раствора и массы сорбента ж:т = 1000:1. Остаточное содержание As(III) в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Agilent 7500a. В качестве стандарта использовали ГСО 7264–96 раствор ионов As(III) (производитель — АО Уральский завод химических реактивов), Multi-Element Calibration Standard — 2A Agilent Part Number 8500-6940 и Tuning Solution 10 ppb Li, Y, Co, Ce, Tl в 2%  $\text{HNO}_3$  Agilent Part Number 5184-3566.

### Обсуждение результатов

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Mg-Fe СДГ. Состав использованных для синтеза композитов смесей соответствовал формулам  $n\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + m\text{NaOH}$  ( $n = 2, 3$  и  $4$ ;  $m = 6, 8$  и  $10$ ). На рентгенограммах образцов, полученных после взаимодействия смеси солей с NaOH, наблюдаются интенсивные узкие рефлексы хлорида и сульфата натрия, а также уширенные рефлексы Mg-Fe СДГ ( $2\theta = 11.3$  и  $22.7^\circ$ ) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $2\theta = 35.5$  и  $62.6^\circ$ ) (рис. 1, а). После

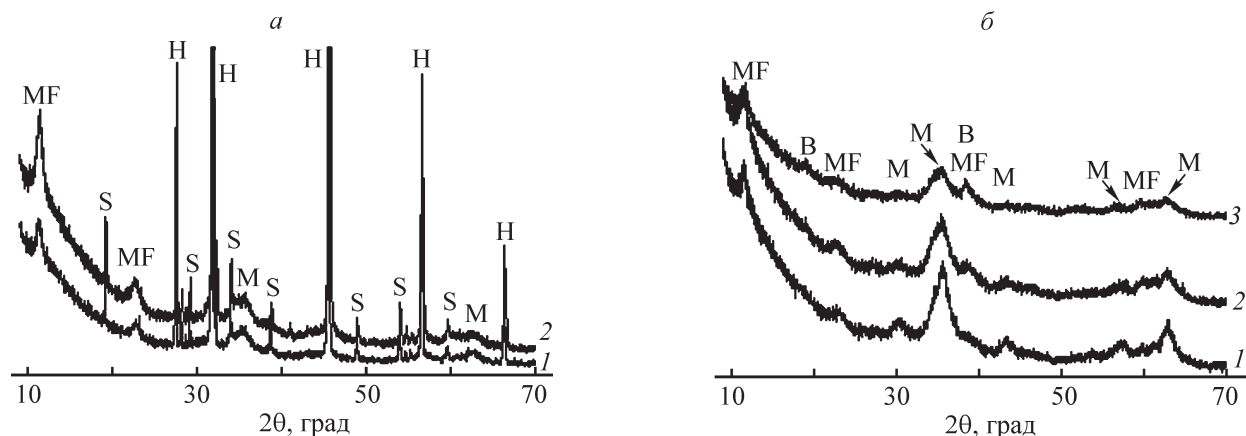


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов взаимодействия смеси солей  $n\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{NaOH}$ ,  $n = 2$  (1),  $n = 3$  (2) (а) и образцов после промывания продуктов взаимодействия смеси солей  $n\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{NaOH}$ ,  $n = 2$  (1),  $n = 3$  (2),  $n = 4$  (3) (б).  
Обозначения: Н —  $\text{NaCl}$ , М —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , MF — Mg-Fe СДГ, S —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , В —  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

отмывки образующихся продуктов реакции от солей на рентгенограммах образцов остаются уширенные рефлексы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Mg-Fe СДГ (рис. 1, б). Наряду с этими фазами для образца с атомным отношением  $\text{Mg}/\text{Fe} = 4$  регистрируются рефлексы гидроксида магния ( $2\theta = 18.8$  и  $38.3^\circ$ ), которые в области  $2\theta = 38.3^\circ$  частично накладываются на рефлексы Mg-Fe СДГ. По мере увеличения содержания  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси снижается интенсивность рефлексов образующегося  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**$\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Ni-Fe СДГ.** Состав использованных для синтеза композитов смесей соответствовал формулам  $n\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + m\text{NaOH}$  ( $n = 2, 3$  и 4). На рентгенограммах образцов, образующихся после взаимодействия, присутствуют интен-

сивные рефлексы  $\text{NaCl}$ , а также уширенные рефлексы Ni-Fe СДГ ( $2\theta = 11.4, 22.75$  и  $38.4^\circ$ ) и магнетита ( $2\theta = 35.5$  и  $62.6^\circ$ ) (рис. 2, а). Рефлексы сульфата натрия значительно менее интенсивные по сравнению с Mg-содержащими смесями.

После отмывки образцов от солей на рентгенограммах остаются уширенные рефлексы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетита) и Ni-Fe СДГ (рис. 2, б). Для образца с максимальным содержанием никеля также характерно небольшое содержание  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Интенсивность рефлексов магнетита изменяется незначительно с увеличением содержания хлорида никеля в исходной смеси.

Для исследования физико-химических свойств были взяты композиты, полученные из смесей со-

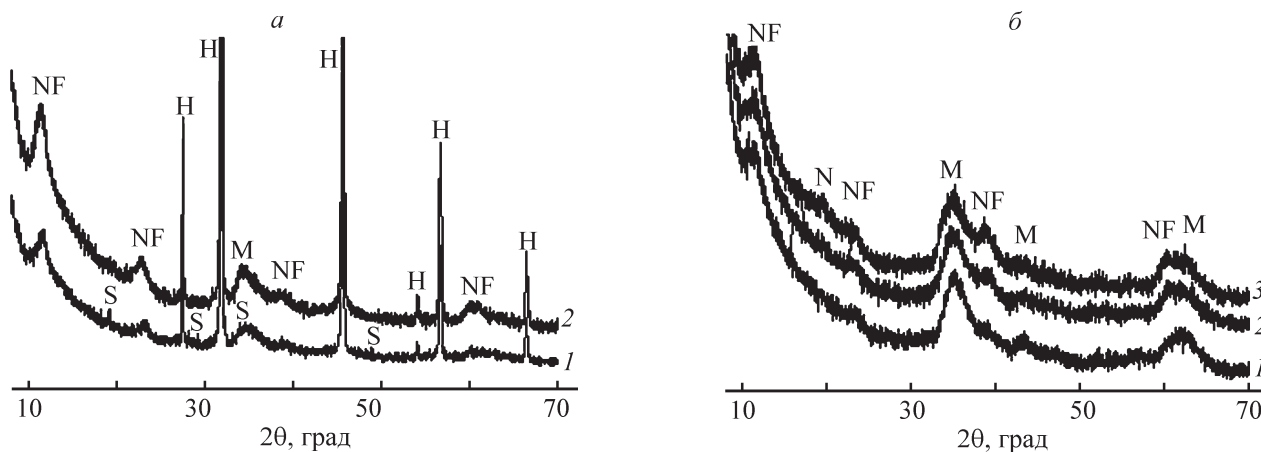


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов взаимодействия смеси солей  $n\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{NaOH}$ ,  $n = 2$  (1),  $n = 3$  (2) (а) и образцов после промывания продуктов взаимодействия смеси солей,  $n = 2$  (1),  $n = 3$  (2),  $n = 4$  (3) (б).

Обозначения: М —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , N —  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , NF — Ni-Fe СДГ, Н —  $\text{NaCl}$ , S —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Удельная поверхность, сорбционные характеристики и данные химического анализа композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{M(II)-Fe}$  СДГ,  $\text{M(II)} — \text{Ni, Mg}$

| Образец<br>$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{M(II)-Fe}$ СДГ | $S_{\text{уд}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ | $c(\text{As}), \text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ,<br>исходная/<br>остаточная | Fe             | M              | S               | Cl              | O               | Na  |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|
|                                                        |                                                 |                                                                            | at%            |                |                 |                 |                 |     |
| Ni                                                     | 98                                              | 2.62/0.072                                                                 | $17.8 \pm 0.2$ | $10.2 \pm 0.2$ | $1.95 \pm 0.06$ | $0.71 \pm 0.06$ | $67.0 \pm 0.08$ | 0.0 |
| Mg                                                     | 153                                             | 2.62/0.030                                                                 | $20.5 \pm 0.2$ | $10.2 \pm 0.2$ | $0.64 \pm 0.03$ | $0.33 \pm 0.03$ | $62.0 \pm 0.6$  | 0.0 |

става  $2\text{M(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaOH}$ ,  $\text{M(II)} — \text{Mg, Ni}$ . Удельная поверхность полученных композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mg-Fe}$  СДГ и  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ni-Fe}$  СДГ составляла 150 и 100  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно. Средний размер ( $D$ ) первичных частиц композитов, найденный по формуле  $D = 6/\rho S$ , где  $\rho$  — средняя плотность,  $S$  — удельная поверхность, составляет для  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mg-Fe}$  СДГ 11, для  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ni-Fe}$  СДГ — 16 нм. По данным лазерного светорассеяния образцы состоят из наноразмерных частиц, образующих агрегаты размерами от 1 до 100 мкм и более (рис. 3).

По данным химического анализа в полученных образцах атомное отношение  $\text{Fe}/\text{M}^{2+}$  близко к 2 (см. таблицу). Это позволяет утверждать, что молярное отношение  $\text{Fe}/\text{M}^{2+}$  в исходных реакционных смесях сохраняется в синтезированных композитах. Наряду с хлором в твердой фазе присутствует значительное количество серы в виде сульфат-ионов. Натрий в образцах не регистрируется, что свидетельствует об отсутствии в образцах неотмытых солей натрия.

По данным ИК-спектроскопии в обоих образцах имеются карбонат-ионы, причем содержание их в магнийсодержащем композите больше, чем в никельсодержащем аналоге (рис. 4). В ИК-спектрах регистрируются полосы в области 1110–1120  $\text{см}^{-1}$ , ха-

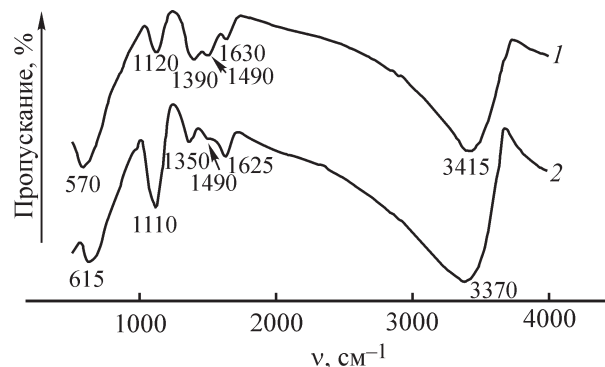


Рис. 4. ИК-спектры  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mg-Fe}$  СДГ (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ni-Fe}$  СДГ (2).

актерные для валентных колебаний сульфат-ионов.\* Интенсивность этой полосы больше для никельсодержащего композита, что качественно согласуется с данными химического анализа. Исходя из данных химического анализа, а также с учетом электронейтральности химические формулы полученных композитов могут быть представлены следующим образом:



и

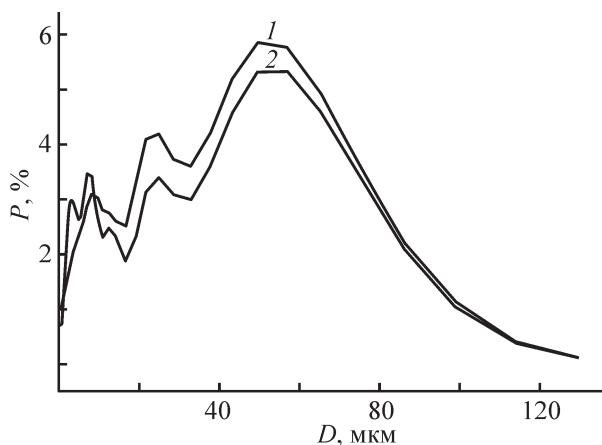


Рис. 3. Распределение частиц по размерам для  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mg-Fe}$  СДГ (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ni-Fe}$  СДГ (2).

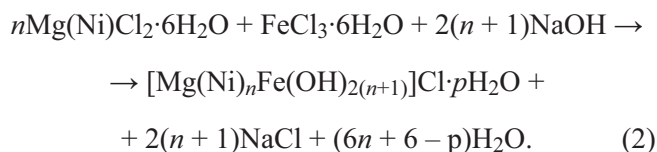
Сорбционные эксперименты показали, что синтезированные сорбенты обеспечивают глубокое извлечение  $\text{As(III)}$  из достаточно разбавленных водных растворов этого токсиканта (см. таблицу).

Наличие в продуктах взаимодействия слоистого двойного гидроксида и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  свидетельствует о том, что при взаимодействии смесей солей с гидроксидом натрия происходят два процесса. Первый процесс связан с образованием железосодержащего слоистого двойного гидроксида за счет

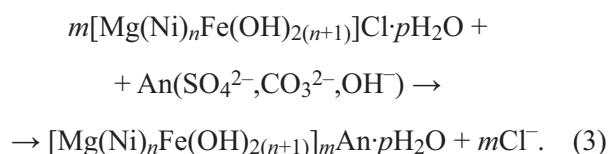
\* Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М.: Мир, 1991. С. 275 [Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: John Wiley & Sons.].



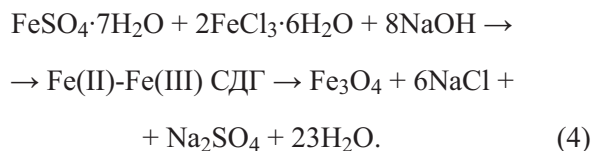
взаимодействия солей магния (никеля), железа(III) и гидроксида натрия по реакции



Наличие сульфат-, гидроксид- и карбонат-ионов в Mg-Fe СДГ и Ni-Fe СДГ связано с энергетической выгодностью процесса замещения хлорид-ионов в СДГ на эти анионы, протекающего по реакции [11]



Второй процесс связан с образованием магнетита при взаимодействии солей двух- и трехвалентного железа по реакции



На первом этапе этого взаимодействия происходит образование промежуточного Fe(II)-Fe(III) слоистого двойного гидроксида. Об этом свидетельствует появление зеленой окраски, характерной для этого соединения. В условиях проведения процесса (щелочная среда, повышенная температура) это соединение неустойчиво и переходит в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [12].

Малый размер частиц (10–15 нм) синтезированных композитов может быть связан с тем, что образующиеся в ходе реакции хлорид и сульфат натрия формируют пористую матрицу, в пустотах которой и протекает процесс образования частиц композита.

### Выводы

Установлено, что механическая обработка смеси солей М(II) (М — Mg, Ni), Fe(II) и Fe(III) с твердым гидроксидом натрия с последующим отмыванием водорастворимых продуктов водой приводит к образованию композитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@M(II)-Fe(III) СДГ (М — Mg, Ni) с высокой удельной поверхностью. Наличие в композитах железосодержащего слоистого двойного гидроксида [M(II)-Fe(III) СДГ] обеспечивает возможность их применения для глубокой очистки водных

растворов от As(III). Присутствие же в композите магнитного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> позволяет использовать его в качестве магнитоуправляемого сорбента для извлечения мышьяка и других токсикантов из водных растворов.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № АААА-А17-117030310278-3).

### Благодарности

Авторы приносят благодарность к.х.н. С. С. Шацкой (ИХТТМ СО РАН) за выполнение химического анализа водных растворов на содержание в них As(III), а также к.ф.-м.н. Н. В. Булиной (ИХТТМ СО РАН) за выполнение рентгенофазовых измерений.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Хуснутдинов Вячеслав Рамильевич*, инженер ИХТТМ СО РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1127-0386>

*Исупов Виталий Петрович*, д.х.н., г.н.с., зав. лаб. ИХТТМ СО РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4212-0812>

### Список литературы

- [1] *Koilraj P., Sasaki K.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgAl-NO<sub>3</sub> layered double hydroxide as a magnetically separable sorbent for the remediation of aqueous phosphate // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. V. 4. P. 984–991. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.005>
- [2] *Faraji M.* Recent analytical applications of magnetic nanoparticles // *Nanochem. Res.* 2016. V.1(2). P. 264–290. <http://doi.org/10.7508/ncr.2016.02.014>
- [3] *Garia G., Chiriac H., Lupu N.* New magnetic organic-inorganic composites based on hydrotalcite-like anionic clays for drug delivery // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 311. P. 26–30. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.161>
- [4] *Hong J., Zhu Z. L., Lu H. T., Qiu Y. L.* Synthesis and arsenic adsorption performances of ferric-based layered double hydroxide with α-alanine intercalation // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 252. P. 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.019>

- [5] *Türk T., Alp İ., Deveci H.* Adsorption of As(V) from water using Mg–Fe-based hydrotalcite (FeHT) // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 171. N 1–3. P. 665–670. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.052>
- [6] *Исупов В. П., Катунина А. И., Бородулина И. А., Шацкая С. С.* Влияние давления паров на фазовый состав моноалюминатов лития, образующихся при взаимодействии гидроксида алюминия и карбоната лития // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 8. С. 986–991 [*Isupov V. P., Bulina N. V., Borodulina I. A.* Effect of water vapor pressure on the phase composition of lithium monoaluminates formed in the interaction of aluminum hydroxide and lithium carbonate // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 8. P. 1219–1224. <http://doi.org/10.1134/S1070427217080043>].
- [7] *Kumar P., Gill K., Kumar S. Ganguly S. K., Jain S. L.* Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MgAl–LDH composite grafted with cobalt phthalocyanine as an efficient heterogeneous catalyst for the oxidation of mercaptans // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2015. V. 401. P. 48–54. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.03.001>
- [8] *Найден Е. П., Журавлев В. А., Итин В. И., Терехова О. Г., Магаева А. А., Иванов Ю. Ф.* Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков оксидных ферритмагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем // *ФТТ.* 2008. Т. 50. № 5. С. 857–863 [*Naiden E. P., Zhuravlev V. A., Itin V. I., Terekhova O. G., Magaeva A. A., Ivanov Yu. F.* Magnetic properties and structural parameters of nanosized oxide ferrimagnet powders produced by mechanochemical synthesis from salt solutions // *Phys. Solid State.* 2008. V. 50. N 5. P. 894–900. <http://doi.org/10.1134/S1063783408050156>].
- [9] *Zhang X., Li S.* Mechanochemical approach for synthesis of layered double hydroxides // *Appl. Surface Sci.* 2013. V. 274. P. 158–163. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.003>
- [10] *Zhang F., Du N., Zhang R., Hou W.* Mechanochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@(Mg–Al–OH LDH) magnetic composite // *Powder Techn.* 2012. V. 228. P. 250–253. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.026>
- [11] *Miyata S.* Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds // *Clays Clay Miner.* 1983. V. 31. P. 305–311. <http://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409>
- [12] *Rubya C., Usmana M., Naille S., Hanna K., Carteret C., Mullet M., François M., Abdelmoula M.* Synthesis and transformation of iron-based layered double hydroxides // *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 48. P. 195–202. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.017>