

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería Química

“CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE ZnAl-LDH NANOESTRUCTURADAS POR LA RUTA HIDROTHERMAL: EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS”

Diciembre 2022

TESIS

Presentada para obtener el grado de:

DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

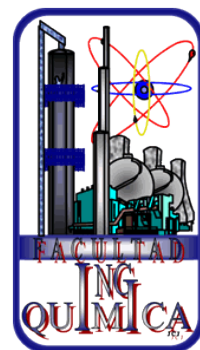
M.C. Amb. María Sebastiana Pedraza Chan

Director de Tesis:

Dr. Alejandro Escobedo Morales

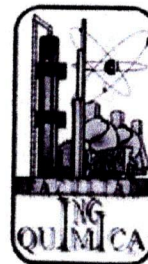
Codirector de tesis:

Dr. Irving Israel Ruiz López





BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

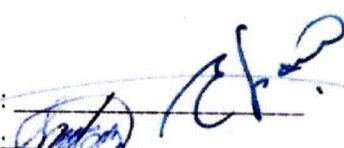

Nombre del (de la) estudiante: MARÍA SEBASTIANA PEDRAZA CHAN
Matrícula: 218570089
Nombre del director: DR. ALEJANDRO ESCOBEDO MORALES
Nombre del codirector: DR. IRVING ISRAEL RUIZ LÓPEZ

Título de la Tesis:

“CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE ZnAl-LDH NANOESTRUCTURADAS POR LA RUTA HIDROTHERMAL:
EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS”

Comisión Revisora:

Presidente: DR. EFRAÍN RUBIO ROSAS
Secretario(a): DRA. VERÓNICA SANTACRUZ VÁZQUEZ
Vocal (1): DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ
Vocal (2): DR. ARMANDO PÉREZ CENTENO
Vocal (3): DR. IRVING ISRAEL RUIZ LÓPEZ
Suplente: DR. JESÚS GARCÍA SERRANO

Firma: 
Firma: 
Firma: _____
Firma: _____
Firma: _____
Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de doctorado que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, hora y lugar que se indican a continuación.**

Fecha: 12 de diciembre de 2022
Hora: 11:00 horas
Lugar: Edificio FIQ7/105 - Sala audiovisual





BUAP

“HUP, 50 años de enseñanza y salud”

Oficio: FIQ/SIEP/107/2022

Mtro. Ricardo Valderrama Valdez
Director de la Dirección de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Doctora en Ingeniería Química sustentará la

M.I.Q. MARIA SEBASTIANA PEDRAZA CHAN

perteneciente a la generación 2018 con número de matrícula **218570089** y cuyo tema de tesis es: “CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE ZnAl-LDH NANOESTRUCTURADOS POR LA RUTA HIDROTHERMAL: EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SINTESIS”.

Dicho jurado está integrado por:

JURADO

Presidente	Dr. Efraín Rubio Rosas
Secretario	Dra. Verónica Santacruz Vázquez
Vocal	Dr. Manuel Sánchez Cantú
Vocal	Dr. Armando Pérez Centeno
Vocal	Dr. Irving Israel Ruiz López

Asimismo, comunico a usted que la alumna cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado, y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados a continuación.

FECHA DE EXAMEN: 12 de diciembre de 2022
HORA: 11:00 horas
LUGAR: Edificio FIQ7/105- Sala Audiovisual
DÍA: martes

Sin otro particular, me es grato quedar de usted.

Atentamente,
“Pensar bien, para vivir mejor”
H. Puebla de Z. a 2 de diciembre de 2022

Dra. Esmeralda Vidal Robles
Secretaria de Investigación y Estudios de Posgrado



c.c.p. Archivo
E-mail: esmeralda.vidal@correo.buap.mx

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C. P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251

Agradecimientos

Después de un largo y arduo camino para llegar a este momento, quiero expresar mi agradecimiento a mi mentor el Dr. Alejandro Escobedo Morales, por su guía, su apoyo, sus puntuales recomendaciones y reflexiones que me permiten estar culminado este proyecto.

Agradezco a los integrantes del Comité Tutorial y Jurado de examen, Dr. Irving Israel Ruiz López, Dra. Verónica Santacruz Vázquez, Dr. Manuel Sánchez Cantú, Dr. Efraín Rubio Rosas, Dr. Armando Pérez Centeno y Dr. Jesús García Serrano, por el tiempo dedicado en revisar y comentar este trabajo de tesis, contribuyendo a su enriquecimiento.

Esta historia no podría ser contada sin haber gozado durante todos estos años con el apoyo incondicional de mi esposo y la paciencia y comprensión de mis hijas Marian y Alethia. Gracias, los amo muchísimo, ustedes son el motor que siempre me hace seguir adelante.

También quiero agradecer a mis compañeras y compañeros de batalla, por su amistad, apoyo y solidaridad.

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca académica que se me fue otorgada.

CONTENIDO

Resumen	1
Introducción	2
Hipótesis	4
Objetivos.....	4
<i>Objetivo General</i>	<i>4</i>
<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>4</i>
Capítulo 1. Antecedentes.....	5
1.1. <i>Hidróxido Doble Laminar (LDH): Estructura y Composición.....</i>	<i>5</i>
1.2. <i>Aplicaciones de los LDH.....</i>	<i>9</i>
1.3. <i>Películas Nanoestructuradas de Compuestos LDH.....</i>	<i>11</i>
1.4. <i>Método de Síntesis de películas de LDH.....</i>	<i>15</i>
1.4.1. <i>Depósito Físico.....</i>	<i>16</i>
1.4.2. <i>Crecimiento in situ.....</i>	<i>17</i>
1.5. <i>Mecanismos de Crecimiento de Películas de LDH.....</i>	<i>19</i>
Capítulo 2. Metodología.....	22
2.1. <i>Obtención de Materiales.....</i>	<i>22</i>
2.1.1. <i>Sistema Hidrotermal.....</i>	<i>22</i>
2.1.2. <i>Preparación del Sustrato.....</i>	<i>23</i>
2.1.3. <i>Crecimiento de Películas.....</i>	<i>23</i>
2.1.4. <i>Proceso de Calcinación.....</i>	<i>25</i>
2.2. <i>Técnicas de Caracterización de Materiales.....</i>	<i>25</i>
2.2.1. <i>Difracción de Rayos-X de Incidencia Rasante.....</i>	<i>26</i>
2.2.2. <i>Microscopia Electrónica de Barrido.....</i>	<i>29</i>
2.2.3. <i>Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X.....</i>	<i>32</i>
2.2.4. <i>Microscopia Electrónica de Transmisión.....</i>	<i>33</i>
2.2.5. <i>Difracción de Electrones de Área Selecta.....</i>	<i>35</i>
2.2.6. <i>Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido.....</i>	<i>37</i>
2.2.7. <i>Espectroscopia Infrarroja.....</i>	<i>38</i>
2.2.8. <i>Espectroscopia de Reflectancia Difusa.....</i>	<i>39</i>
2.3. <i>Mecanismo de Crecimiento: Algoritmo de Selección Evolutiva.....</i>	<i>41</i>

Capítulo 3. Resultados y Discusión	43
3.1. <i>Influencia de los Parámetros de Síntesis Hidrotermal en la Formación de Películas ZnAl-LDH: Concentración de Precursores y Temperatura de Reacción.....</i>	<i>43</i>
3.1.1. Propiedades Estructurales.....	44
3.1.2. Propiedades Vibracionales	49
3.1.3. Morfología	51
3.1.4. Propiedades Optoelectrónicas.....	55
3.2. <i>Influencia de la Temperatura de Calcinación en las Películas ZnAl-LDH.....</i>	<i>58</i>
3.2.1. Película Sintetizada a T_R de 50 °C y C de 10.0 mM.....	58
3.2.2. Película Sintetizada a T_R de 80 °C y C de 10.0 mM.....	59
3.2.3. Películas Sintetizadas a T_R de 110 °C y C de 5.0 y 10.0 mM.....	60
3.2.4. Propiedades Estructurales.....	63
3.2.5. Morfología	65
3.2.6. Propiedades Optoelectrónicas.....	69
3.3. <i>Mecanismo de Reacción.....</i>	<i>71</i>
3.4. <i>Mecanismo de Crecimiento de las Películas ZnAl-LDH.....</i>	<i>72</i>
3.4.1. Emulación del Mecanismo de Crecimiento.....	74
Conclusiones.....	80
Referencias	82
Apéndice A	93
Apéndice B.....	107

Índice de Figuras

Figura 1.2. Esquema de las principales áreas de aplicación de los materiales LDH.	10
Figura 2.1. Equipo de reacción hidrotérmal para la síntesis de las películas LDH.	22
Figura 2.2. Esquema del proceso realizado para el crecimiento de películas de ZnAl-LDH sobre sustratos de aluminio anodizado.	24
Figura 2.3. Horno tubular usado para la calcinación de las películas.	25
Figura 2.4. Representación esquemática de difracción de haces de rayos-X por un cristal.	27
Figura 2.5. Representación esquemática de la configuración de difracción de rayos-X de incidencia rasante.	28
Figura 2.6. Diferentes tipos de señales producidas por la interacción de un haz de electrones con una muestra sólida.	29
Figura 2.7. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.	31
Figura 2.8. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión.	34
Figura 2.9. Diagrama esquemático de dos modos de operación comunes en un microscopio electrónico de transmisión.	36
Figura 2.10. Reflexión especular de una superficie.	39
Figura 2.11. Diagrama esquemático de una esfera integradora empleada en espectroscopía de reflectancia difusa.	40
Figura 2.12. Esquema de las etapas del código de selección evolutiva.	42
Figura 3.1. Fotografías representativas de las muestras obtenidas usando diferentes concentraciones de precursores y temperaturas de reacción.	43
Figura 3.2. Patrones de rayos-X de las películas crecidas sobre sustratos de aluminio utilizando diferentes concentraciones de precursores y temperaturas de reacción.	45
Figura 3.3. Deconvolución de la reflexión 003 de la muestra obtenida con $C = 10.0$ mM y $T_R = 110$ °C.	46
Figura 3.4. Espectro EDS y mapeo elemental del soporte de aluminio anodizado.	48
Figura 3.5. Espectros FT-IR de las películas sintetizadas utilizando diferentes concentraciones de precursores y temperaturas de reacción.	50

Figura 3.6. Micrografía SEM de (a) sustrato de Al anodizado, (b) nanoestructuras crecidas sobre el sustrato de Al y (c) vista panorámica de la mismas.....	51
Figura 3.7. Micrografías SEM de estructuras de ZnAl-LDH crecidas en sustratos de Al usando diferentes concentraciones de precursor y temperatura de reacción.	52
Figura 3.8. Micrografías SEM de nanoestructuras ZnAl-LDH obtenidas por el método hidrotérmal ($C = 10.0$ mM y $T_R = 110$ °C).	53
Figura 3.9. Micrografías SEM de las películas crecidas a $C = 10.0$ mM y $T_R = 110$ °C sobre el sustrato de Al anodizado.	54
Figura 3.10. Espectros de reflectancia difusa de las películas crecidas sobre sustratos de aluminio utilizando diferentes concentraciones de precursores y temperaturas de reacción.	55
Figura 3.11. Gráficas de Tauc de las películas ZnAl-LDH obtenidas en diferentes condiciones de reacción.	57
Figura 3.12. Curvas TGA-DSC de la muestra obtenida a $T_R = 50$ °C y $C = 10.0$ mM.	58
Figura 3.13. Curvas TGA-DSC de la muestra obtenida a $T_R = 80$ °C y $C = 10.0$ mM.	60
Figura 3.14. Curvas TGA-DSC de la muestra obtenida a $T_R = 110$ °C y $C = 5.0$ mM.	61
Figura 3.15. Curvas TGA-DSC de la película obtenida a $T_R = 110$ °C y $C = 10.0$ mM.....	62
Figura 3.16. Patrones de difracción de la película ZnAl-LDH ($T_R = 110$ °C y $C = 5.0$ mM) antes y después de ser tratadas térmicamente.....	63
Figura 3.17. Patrones de difracción de la película ZnAl-LDH ($T_R = 110$ °C y $C = 10.0$ mM) antes y después de ser tratadas térmicamente.	64
Figura 3.18. Micrografías SEM de películas de ZnAl-LDH crecidas en sustratos de Al usando una temperatura de reacción $T_R = 110$ °C y una concentración de precursores $C = 10.0$ mM, y posteriormente calcinadas a diferentes temperaturas.	66
Figura 3.19. Micrografía SEM de una película ZnAl-LDH crecida sobre un sustrato de Al y posteriormente calcinada a 500 °C.....	67
Figura 3.20. Imágenes TEM de la muestra ZnAl-LDH obtenida con una $T_R = 110$ °C y $C = 10.0$ mM antes y después de ser calcinada a 500 °C. Los recuadros corresponden al patrón SAED.	68
Figura 3.21. Espectros de reflectancia difusa de las muestras de ZnAl-LDH sintetizadas a $T_R = 110$ °C , (a) $C = 10.0$ mM y (b) $C = 5.0$ mM, y posteriormente calcinadas a diferentes temperaturas.	69
Figura 3.22. Gráficas de Tauc de las películas ZnAl-LDH obtenidas en diferentes condiciones de síntesis y posteriormente calcinadas a 500 °C.	70

Figura 3.23. Esquema del mecanismo de crecimiento de los entramados de cristales de LDH debido a la selección evolutiva.....	73
Figura 3.24. Comparación de la distribución de energía de especies químicas entre sistemas con diferente concentración de precursores (C) y temperatura (T).	74
Figura 3.25. Vista superior de estructuras representativas generadas por el algoritmo de selección evolutiva utilizando diferente número de unidades de crecimiento.....	76
Figura 3.26. Corte transversal y distribución de ángulos de inclinación de las hojas ubicadas a diferentes alturas de una estructura generada por el código de selección evolutiva.....	77
Figura 3.27. Imágenes de sección transversal de una película ZnAl-LDH crecida sobre una hoja de aleación de aluminio AA2024 observada por (a) SEM y (b-c) STEM.	79
Figura A1. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 500.	98
Figura A2. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 1000.	99
Figura A3. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 1500.	100
Figura A4. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 2000.	101
Figura A5. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 3000.	102
Figura A6. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 3500.	103
Figura A7. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 6000.	104
Figura A8. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 7000.	105

Figura A9. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 14000.
..... 106

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Valores del espacio basal (d_{003}) de la fase ZnAl-LDH determinado a partir de la deconvolución de la reflexión 003 para las muestras obtenidas..... 47

Tabla 3.2. Energía de brecha prohibida (E_g) estimada de las fases presentes en las películas crecidas a diferente temperaturas de reacción y concentraciones de precursor..... 56

Tabla 3.3. Energías de brecha prohibida estimadas para las fases presentes en las muestras obtenidas con $T_R = 110$ °C, $C = 5.0$ y 10.0 mM, y posteriormente calcinadas a diferentes temperaturas. 71

Tabla 3.4. Número de unidades de crecimiento (u.c.s.) utilizadas en el código de selección evolutiva para emular las diferentes condiciones de temperatura de reacción T_R y concentración de precursores C 75

Resumen

El presente trabajo concierne a la síntesis hidrotérmal de películas de compuestos hidróxido doble laminar (LDH, por sus siglas en inglés) inmovilizadas en un soporte de Al anodizado comercial. El efecto de la concentración de precursores y temperatura de reacción en su morfología, propiedades estructurales, vibracionales y optoelectrónicas fue estudiado empleando diferentes técnicas de caracterización. Asimismo, se analizó la estabilidad térmica de los materiales obtenidos y su microestructura al ser calcinadas a diferentes temperaturas en atmósfera de aire.

Las películas sintetizadas están compuestas por ZnAl-LDH que contiene en su espacio interlaminar aniones CO_3^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Éstas presentaron una morfología de entramados de estructuras tipo hoja de dimensiones nanométricas con orientación perpendicular al sustrato. Si bien, el entramado de nanohojas persiste incluso después de ser sometido a un tratamiento térmico de 500 °C, este conduce a la formación de una nueva fase identificada como w -ZnO distribuida en el entramado.

Por otra parte, se identifica que el mecanismo de crecimiento conocido como selección evolutiva subyace a la formación de los entramados bidimensionales (2D) observados, y que los parámetros de síntesis como concentración de precursores y temperatura de reacción modulan sus características resultantes vía la cantidad de especies químicas disponibles para el crecimiento de los cristales LDH. Finalmente, se presenta un algoritmo que emula el crecimiento de las estructuras 2D basado en el mecanismo de selección evolutiva que reproduce las nanoestructuras obtenidas bajo las diferentes condiciones de crecimiento.

Introducción

Los materiales avanzados con estructuras organizadas exhiben propiedades de interés para aplicaciones medioambientales, la solución de problemas industriales y el diseño de materiales compuestos innovadores para diversos usos. Particularmente, hoy día se busca fabricar materiales adsorbentes para la remoción de contaminantes emergentes¹, desarrollar recubrimientos de sustratos metálicos inhibidores de corrosión², diseñar fotocatalizadores para el tratamiento de aguas residuales (sean materiales puros o compositos)³ o desarrollar dispositivos para el monitoreo de la calidad del aire, la adsorción o la foto-reducción de CO₂⁴.

La formación de películas nanoestructuradas funcionales para aplicaciones medioambientales, industriales y de energía es una estrategia que está siendo intensivamente explorada⁵. Ejemplo de ello es el desarrollo de métodos para depositar catalizadores sobre sustratos a fin de inhibir su aglomeración durante su uso, al tiempo de evitar procesos complejos para su recuperación y reutilización. Así, la estrategia de inmovilizar el material activo puede favorecer la reducción de los costos de operación y mantenimiento de los sistemas de tratamiento, contribuyendo a la viabilidad de su aplicación. Aunado a lo anterior, es deseable la obtención de materiales de bajo impacto ambiental, que sean eficientes en su operación y tengan potencial para su aplicación a escalas mayores.

Los compuestos hidróxido doble laminar (LDH, por su acrónimo en inglés) presentan ventajas que los hacen elegibles para la preparación de películas nanoestructuradas soportadas que puedan usarse en las aplicaciones antes mencionadas. Estos materiales son compuestos inorgánicos, sólidos laminares, también conocidos como sistemas tipo-hidrotalcita o arcillas aniónicas. Los LDH están formados por láminas apiladas que contienen hidróxidos de cationes metálicos divalentes y trivalentes, alojando aniones en la zona interlaminar que neutralizan la carga residual de la estructura⁶.

En las últimas décadas se ha prestado atención a materiales basados en compuestos LDH, ya que asemejan a los de intercalación convencionales y se ha observado que permiten

una eficiente reacción de evolución de oxígeno, lo que se atribuye a su microestructura en capas, área superficial extensa, composición, morfología y aniones intercalados⁷.

Otro interés en el estudio de los compuestos LDH es la capacidad de modificar sus propiedades como estabilidad química y térmica, distribución de cationes metálicos y capacidad para intercalar especies aniónicas, ello a partir de replantear las variables de síntesis⁸. Si bien, los compuestos LDH son sintetizados mayormente por el método de coprecipitación, el uso de otros métodos, como la ruta hidrotermal, permite controlar algunos atributos de la microestructura, entre ellos, la cristalinidad, la textura, la morfología y el tamaño de cristal⁹. Bajo condiciones suaves de síntesis y usando precursores no corrosivos, el método hidrotermal es un proceso con bajo impacto ambiental y alto rendimiento, que permite la obtención de productos puros y cristalinos.

Es pues deseable contar con materiales avanzados que puedan ser obtenidos vía el método hidrotermal, ejemplo de ello son las nanoestructuras soportadas basadas en compuestos LDH que presentan alta capacidad de intercambio iónico y eficiencia fotocatalítica atribuida a su extensa área superficial, naturaleza porosa y distribución homogénea del material fotocatalizador. Estas características hacen de estos materiales potenciales candidatos para el desarrollo de tecnologías medioambientales enfocadas al saneamiento de cuerpos de agua. Por otro lado, es deseable para su pronta incorporación en tecnologías novedosas que, estos materiales puedan sean obtenidos a partir de precursores asequibles y de nula toxicidad, al tiempo que, puedan ser inmovilizados en soportes que les brinden alta adherencia y resistencia mecánica. Sin embargo, obtener materiales con microestructura controlada requiere de la identificación y comprensión del efecto de los parámetros de síntesis en los mecanismos implicados en su formación, lo cual, para el caso de películas LDH es un tema de investigación abierto en vías de desarrollar métodos que permitan su diseño y aplicación en tecnologías de interés.

En este sentido, se sabe que la morfología, el tamaño y distribución de los cristales en un material dependen fundamentalmente de las tasas de crecimiento en las diferentes direcciones cristalográficas, las cuales pueden modificarse ajustando las condiciones de síntesis¹⁰. Ante este hecho, en la presente investigación se plantea la obtención de películas

nanoestructuradas de ZnAl-LDH inmovilizadas sobre aleaciones de aluminio anodizado comercial por la ruta hidrotermal, así como el estudio del efecto de la concentración de precursores, temperatura de reacción y temperatura de calcinación en la microestructura resultante. A partir de la información recopilada se pretende identificar el mecanismo de crecimiento que determina las características resultantes de las películas obtenidas, de modo que permita proponer las condiciones de síntesis requeridas para la obtención de películas con características particulares.

Hipótesis

Las características morfológicas y estructurales de películas ZnAl-LDH crecidas *in situ* sobre sustratos de aluminio anodizado son moduladas por la concentración de precursores, temperatura de reacción y temperatura de calcinación empleados para su obtención, sin que en ello medie una variedad de mecanismos de crecimiento.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el efecto de la concentración de precursores, temperatura de reacción y temperatura de calcinación en la microestructura de películas nanoestructuradas de ZnAl-LDH sintetizadas por la ruta hidrotermal.

Objetivos Específicos

1. Crecer películas de ZnAl-LDH nanoestructuradas sobre láminas de aluminio anodizado por la ruta hidrotermal empleando diferentes concentraciones de precursores y temperaturas de reacción.
2. Analizar la estructura cristalina, morfología y composición elemental de los materiales obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización.
3. Determinar el efecto de la temperatura de calcinación en la microestructura de las películas de ZnAl-LDH obtenidas.
4. Proponer un mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras obtenidas.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Hidróxido Doble Laminar (LDH): Estructura y Composición

Los materiales conocidos como hidróxidos doble laminar (LDH; por su acrónimo en inglés) son compuestos naturales que se descubrieron alrededor de 1842¹¹, una década más tarde Feitknecht logró sintetizarlos mediante el método de co-precipitación¹². En el año 2012, se describieron alrededor de 40 especímenes naturales que, junto con aquellos compuestos LDH sintéticos, forman el grupo de arcillas aniónicas bidimensionales (2D), también conocido en mineralogía como materiales tipo "hidrotalcita", tomando el nombre del arquetipo mayormente conocido del grupo: la hidrotalcita $Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$.

La estructura de los compuestos LDH está formada por láminas apiladas tipo brucita ($Mg(OH)_2$) cargadas positivamente. Estas láminas se componen de hidróxidos metálicos dispuestos a manera de poliedros octaédricos conformados por cationes metálicos divalentes (M^{2+}) y cationes trivalentes (M^{3+}) coordinados por seis grupos hidroxilo (OH^-), que comparten sus aristas formando láminas que se mantienen unidas por interacciones débiles de puentes de hidrógeno (ver Figura 1.1).

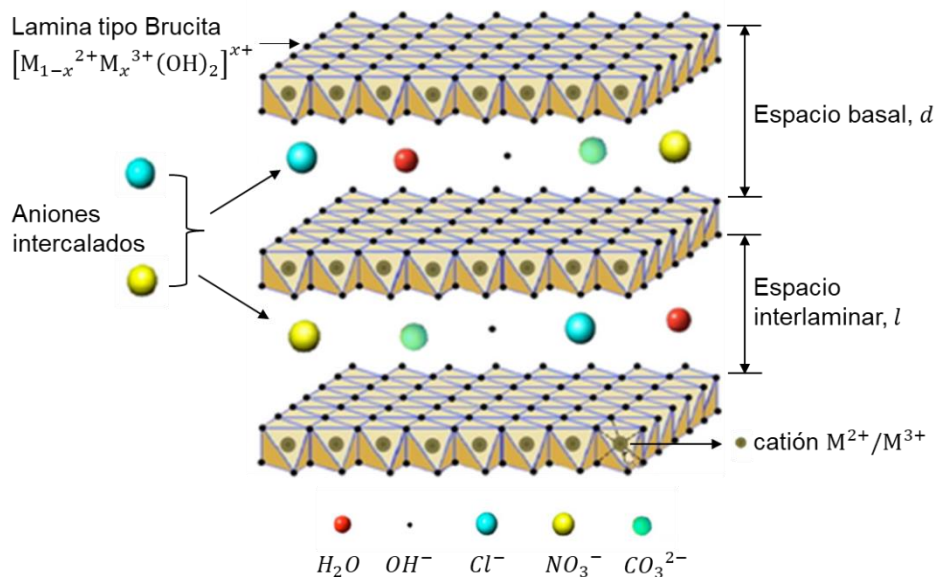
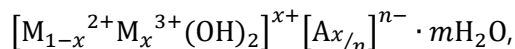


Figura 1.1. Esquema de la estructura general de los compuestos hidróxido doble laminar (LDH) y sus componentes químicos¹⁴.

Los iones M^{3+} se encuentran distribuidos entre los iones M^{2+} debido a la repulsión electrostática provocada por su carga residual^{6,13}. Esta característica permite a la estructura LDH tener una mezcla homogénea de hidróxidos metálicos en la capa tipo brucita. Entre estas capas se encuentran moléculas de agua y aniones (A^{n-} , inorgánicos u orgánicos) de carga n que neutralizan la carga positiva residual. Las moléculas de agua se ubican en los sitios disponibles de la capa intermedia no ocupados por los aniones. Las interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno mantienen unidas a las capas de grupos hidroxilo, las galerías de los aniones y las moléculas del agua formando la estructura tridimensional que se muestra en la [Figura 1.1](#).

La fórmula general establecida para los compuestos LDH es:



donde x corresponde a la relación molar de los cationes $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$ y m es la cantidad de agua en las capas interlaminares¹⁵.

La estructura laminar de los LDH está relacionada con el compuesto hidrotalcita, la cual ha sido ampliamente estudiada, y a partir de ella se conocen las características estructurales principales para este tipo de materiales. Las láminas tipo brucita pueden apilarse a lo largo del eje c , generando una celda unitaria con simetría romboédrica (3R). Los parámetros de esta celda unitaria se han determinado como $a = 2d_{110}$ y $c = 3d_{003}$, donde d_{003} es considerado el espacio basal (refiérase a la [Figura 1.1](#)) y el valor de a se considera como la distancia promedio entre los cationes metálicos en la lámina tipo brucita. Específicamente, los valores de los parámetros de red para la estructura hidrotalcita son $a = 0.305$ nm y $c = 2.281$ nm, donde d_{003} es 0.760 nm¹³.

La identidad de los cationes divalentes o trivalentes que se encuentran en la lámina tipo brucita es amplia. Por ejemplo, Kumari *et al.*¹⁶ seleccionaron para la síntesis de un composito LDH· $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ empleado como adsorbente el ion divalente Zn^{2+} , cuyo radio iónico es el menor de la serie de metales de transición, y como catión trivalente el Al^{3+} , el ion estable trivalente más pequeño, con la finalidad de obtener un LDH con elevada carga superficial, favoreciendo que la heteroestructura pudiera interactuar de manera eficiente con moléculas

de diclofenaco. Por otro lado, Baliarsingh *et al.*¹⁷, lograron sintetizar mediante el método de coprecipitación cuatro diferentes LDH variando el ion metálico M^{2+} con Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , y usando Cr^{3+} como ion M^{3+} . En general, lograron obtener una estructura bien definida $M^{2+}Cr-CO_3-LDH$, excepto para el Ni^{2+} , donde identificaron la presencia de la fase $Ni(OH)_2$. Xiong *et al.*¹⁸ investigaron una serie de compuestos LDH basados en Zn y empleando diferentes cationes metálicos trivalentes (Fe^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} y Al^{3+}) con la finalidad de evaluar la reducción catalítica de CO_2 por parte de los diferentes materiales obtenidos. Estos autores obtuvieron estructuras LDH definidas con naturaleza monocristalina, hallando diferentes actividades de conversión y selectividad para la reducción de CO_2 .

Teóricamente, el requerimiento para la sustitución de cationes en la hidrotalcita es que el radio iónico (r_i) del catión sustituto no difiera significativamente respecto al de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} , de lo contrario puede darse una distorsión en la configuración del apilamiento de las láminas, desestabilizando la estructura. Sin embargo, algunos resultados experimentales han contradicho esta regla empírica, como es el caso de la sustitución de Mg^{2+} ($r_i = 0.72 \text{ \AA}$) por Cd^{2+} ($r_i = 0.95 \text{ \AA}$) o Ca^{2+} ($r_i = 1 \text{ \AA}$)¹³, formando compuestos estables de LDH. Contrariamente, intentos por obtener materiales LDH conteniendo iones Pd^{2+} ($r_i = 0.86 \text{ \AA}$) y Pt^{2+} ($r_i = 0.52 \text{ \AA}$), de radio iónico similar al ion Mg^{2+} , son difíciles de incorporar en la estructura⁶. Por su parte, los grupos de Xiong *et al.*¹⁸ y Ciocarlan *et al.*¹⁹ demostraron independientemente la posibilidad de incorporar cationes tetravalentes como el Ti^{4+} en sustitución de iones M^{3+} , logrando sintetizar compuestos ZnTi-LDH. Asimismo, Wang *et al.*²⁰ demostraron la posibilidad de incluir iones monovalentes como sustitutos de iones M^{2+} , obteniendo compuestos LiAl-LDH. Actualmente, es posible encontrar en la literatura la obtención de materiales LDH conteniendo una variedad de cationes, desde cuaternarios, monovalente-trivalente o divalente-tetravalente.

En relación con los aniones presentes en el espacio interlamina de las estructuras LDH, estos pueden ser de diferente naturaleza, tanto inorgánicos como orgánicos, teniendo como atributos principales que, no provocan la separación de los cationes metálicos de las láminas tipo brucita y, cuentan con carga eléctrica suficiente para estabilizar la estructura. Estos aniones pueden tener diferente estructura, dimensión y carga entre sí, por lo que su

identidad y proporción tiene un efecto directo sobre el espesor de la región interlaminar²¹. Los LDH tienen una afinidad alta por el anión carbonato, y dada la presencia de carbón atmosférico, el anión carbonato (CO_3^{2-}) se encuentra frecuentemente integrado en los compuestos LDH. Comparándose con este último, los LDH presentan una afinidad baja por el anión nitrato (NO_3^-). El intercambio de algunos de los aniones comunes en medios acuosos sigue el siguiente orden de preferencia $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$, siendo aquellos aniones débilmente enlazados a las capas de hidróxido los más vulnerables para ser reemplazados por otros iones, por lo que son elegidos comúnmente para la síntesis de materiales LDH¹¹. El nitrato es un anión no coordinante, por lo que no se enlaza a las capas de la estructura LDH, permaneciendo en el espacio interlaminar. Como resultado, es fácil intercambiarlo por otro anión. Así, los compuestos LDH que contienen iones NO_3^- se identifican como precursores efectivos para las reacciones de intercambio aniónico.

Adicionalmente al agua adsorbida en la superficie del material, en la región interlaminar de las estructuras LDH se puede encontrar moléculas de agua junto con los aniones. Una forma de determinar de manera indirecta la cantidad de agua presente en la estructura es a través de la técnica de termogravimetría, registrándose la pérdida de peso al calentar el material, aunque no siempre es posible diferenciar las pérdidas de masa asociadas a la desorción de agua de aquellas atribuidas a la deshidroxilación del compuesto LDH²².

Cuando los compuestos LDH sufren una descomposición térmica se obtienen óxidos metálicos mixtos, ello hace que esta clase de materiales sean utilizados como precursores de mezclas de óxidos siendo sometidos a un tratamiento de calcinación. Esta técnica es una alternativa a los métodos químicos y físicos tradicionales para la fabricación de materiales nanoestructurados de óxidos binarios y/o fases tipo espinela uniformemente dispersos. Los óxidos metálicos mixtos que se obtienen de la calcinación de compuestos LDH pueden llegar a tener una microestructura de área superficial extensa y llegar a formar mezclas homogéneas de tamaños de cristalitas pequeños, caracterizándose con frecuencia por una actividad catalítica alta. Abdel *et al.*²³ prepararon nanopartículas de óxidos mixtos Co y Al mediante la calcinación de películas delgadas CoAl-LDH a 600 °C durante 190 min. El CoO y Al_2O_3 obtenidos se depositaron entre las capas y formaron una estructura de apilamiento,

mostrándose homogéneamente dispersos en el material. Por otro lado, Ahmed *et al.*²⁴ sometieron a tratamiento térmico nanopartículas de ZnAl-NO₃-LDH preparadas por el método de coprecipitación. Cuando la temperatura de calcinación fue superior a 200 °C se identificó la formación de ZnO como fase minoritaria, mientras que, a una temperatura de 500 °C, la intensidad de los picos de difracción asociados a esta fase, se observaron más intensos indicando un incremento en su proporción. En correspondencia, estos autores registraron una actividad fotocatalítica superior en el material calcinado a mayor temperatura, atribuyendo el comportamiento a un incremento en el contenido de ZnO.

Wang *et al.*²⁵ reportaron la obtención de un nanocomposito Co₃O₄/Co₂MnO₄ obtenido mediante el tratamiento térmico de un compuesto CoMn-LDH. El área superficial del nanocomposito resultante fue mayor que para las especies puras de Co₃O₄ y Co₂MnO₄ preparadas por métodos convencionales de calcinación. Asimismo, la distribución homogénea de los óxidos metálicos en el nanocompuesto dio como resultado un incremento en la actividad de las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.

Es importante señalar que, la descomposición térmica de los compuestos LDH involucra procesos endotérmicos de deshidratación, deshidroxilación, remoción de aniones y finalmente la formación de óxidos. Durante esta serie de transformaciones, también puede ocurrir la generación de fases intermedias metaestables de pobre cristalinidad, dificultando su estudio, por lo que se requiere de técnicas de caracterización avanzadas adicionales para su análisis.

1.2. Aplicaciones de los LDH

Dada la amplia variedad de identidades y proporciones relativas de los aniones y cationes que conforman las estructuras de los compuestos LDH, existe una gran diversidad de este tipo de materiales. Así, hay compuestos LDH con propiedades específicas útiles en diversas áreas tecnológicas (ver [Figura 1.2](#)). Otras de las características por la que estos materiales son de interés es su gran área superficial (alrededor de 200 m² g⁻¹)¹, posible porosidad, capacidad de intercambio aniónico, baja toxicidad (condicionada por su composición química) y efecto memoria, este último entendido como la capacidad del material sometido

a un tratamiento térmico moderado de recuperar su estructura estratificada original cuando es puesto en contacto con soluciones que contienen aniones²⁶.

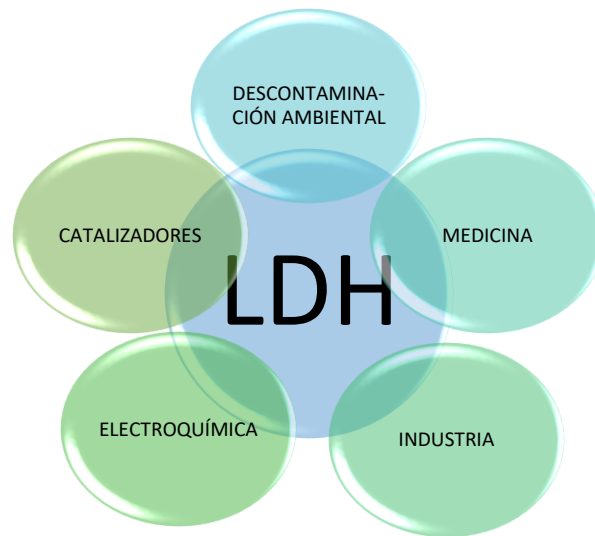


Figura 1.2. Esquema de las principales áreas de aplicación de los materiales LDH.

En el campo de la remediación ambiental, estos compuestos se han usado para el tratamiento de aguas residuales debido a sus propiedades adsorbentes, catalíticas y electroquímicas. En este sentido, algunos compuestos LDH se han usado efectivamente como adsorbentes de una amplia variedad de contaminantes presentes en aguas residuales como fármacos¹⁶, colorantes²⁷ y contaminantes emergentes²⁸. Asimismo, estos se han aplicado como fotocatalizadores para la eliminación de sustancias contaminantes del agua²⁹ y en la degradación de gases de efecto invernadero^{18,30}.

En medicina, se ha tenido primordial interés por aquellos compuestos LDH con cationes Mg y Al debido a su biocompatibilidad y propiedades de intercambio iónico. En esta misma área, estos materiales se han utilizado en la fabricación de medicamentos para el tratamiento de úlceras gástricas dado su efecto amortiguador prolongado que ayuda a neutralizar los ácidos gástricos³¹ y como soportes de fármacos de liberación controlada mediante una señal química como el pH³².

En la industria, los compuestos LDH son usados como retardantes de flama, aditivos de combustión³³, estabilizadores de polímeros, materiales multifuncionales con propiedades

mecánicas mejoradas, nanocontenedores que liberan agentes inhibidores de corrosión por un estímulo ambiental³⁴ o directamente como recubrimientos para su inhibición³⁵.

En el campo de la electroquímica, los materiales LDH han sido utilizados en la fabricación de ánodos de baterías Zn-Ni y Zn-Al³⁶, electrolitos sólidos y como sensores de gases⁹ o compuestos orgánicos como la glucosa³⁷.

En el área de catálisis se ha tenido un avance importante, particularmente en catálisis heterogénea, donde productos derivados de la calcinación de compuestos LDH se han utilizado como fotocatalizadores. Asimismo, estos materiales son utilizados en reacciones catalíticas de síntesis orgánica como la epoxidación del estireno, hidroxilación de fenoles, reacciones de condensación y también han sido empleados como precursores o soportes de catalizadores para reacciones que incluyen transformaciones orgánicas y en la fotodegradación de contaminantes.

Con el propósito de encontrar aplicaciones innovadoras de compuestos LDH, se han realizado estudios enfocados al desarrollo de métodos de obtención de microcristales LDH organizados en matrices grandes, estructuras jerárquicas 3D, películas nanoestructuradas y películas delgadas con orientación preferencial empleadas como recubrimientos químicos resistentes a la corrosión, electrodos, membranas catalíticas o componentes de dispositivos ópticos y magnéticos.

1.3. Películas Nanoestructuradas de Compuestos LDH

El desarrollo de protocolos para la obtención de compuestos LDH soportados con microestructura controlada para usarse en la fabricación de dispositivos ha sido un tema importante en años recientes³⁸. Una de las ventajas de la fabricación de películas LDH nanoestructuradas orientadas y autosoportadas es evitar la agregación de polvos. En este sentido, se han reportado diferentes tipos de sustratos utilizados para su inmovilización, que pueden ser desde un material inerte en la reacción de síntesis pero que brinde soporte, hasta un sustrato que le confiera durante la síntesis alguna ventaja al material resultante. Al respecto, se han evaluado sustratos de vidrio, cuarzo, mica, silicio, grafito, zeolitas, poliestireno, metales puros y aleaciones metálicas de Zn, Al, Mg. Por ejemplo, Ding *et al.*³⁹ estudiaron la síntesis de películas LDH empleando diferentes cationes divalentes (Ni^{2+} , Mg^{2+} ,

Zn²⁺ y Cu²⁺) sobre sustratos de aluminio anodizado mediante un método de crecimiento *in situ* dinámico, en donde una solución con hexametilentetramina (HMTA) fue recirculada repetidamente sobre el sustrato a una temperatura de 90 °C por 1 h. Estos autores observaron que el tipo de catión tiene una influencia importante en la morfología de la película obtenida, encontrando que la película NiAl-LDH fue la más homogénea entre todas las crecidas, contando con un área superficial siete veces mayor que la del sustrato; para el caso de la síntesis empleando Mg(NO₃)₂ no se formó película alguna.

Por su parte, Lü *et al.*³⁸ obtuvieron películas delgadas de MgAl-LDH sobre una de las caras de un sustrato de polietileno sulfonado mediante el método de hidrólisis de urea, evaluando el efecto de la concentración de iones metálicos en la solución precursora sobre la formación de la película. Estos autores encontraron que las condiciones óptimas para la formación de la película son, cuando se cuenta con un alto grado de sulfonación de la superficie del sustrato y una concentración de sales precursoras de entre 0.015 a 0.020 M, empleando una temperatura de reacción de 70 a 80 °C por un tiempo de reacción de ocho días.

Li *et al.*³⁷ sintetizaron películas de NiAl-LDH con la finalidad de usarse como electrodos de trabajo de sensores de glucosa. En este caso, los cationes Ni²⁺ desempeñan un papel esencial en la detección electrocatalítica del monosacárido. Estos investigadores emplearon como sustrato láminas de Ti con pureza del 99%, portaobjetos de borosilicato y láminas de grafito pulido. Como resultado identificaron que, empleando el sustrato de Ti se obtienen películas uniformes con una morfología de nanohojuelas interconectadas entre sí con espesores de 10 a 20 nm y dimensiones laterales entre 300 a 600 nm. Cuando emplearon un portaobjetos de borosilicato como sustrato, si bien se formó una película, ésta se removió fácilmente durante el proceso de enjuague, argumentando que, a diferencia del sustrato de Ti, cuya superficie rugosa es conveniente para la nucleación y adhesión de las semillas LDH, la superficie lisa del sustrato de borosilicato no favorece la adhesión de la película. Con el sustrato de grafito pulido, aun empleando las mismas condiciones de reacción que en el caso de la lámina de Ti, no pudieron observar la formación de una película uniforme de nanohojuelas de NiAl-LDH. A diferencia del borosilicato, la superficie del sustrato de grafito

pulido tiene cierto grado de rugosidad, aunque no tan uniforme como la lámina de titanio, por lo tanto, sobre esta clase de sustrato se obtuvo solamente una película desordenada formada por nanopartículas de NiAl-LDH, lo cual no es conveniente para la aplicación de sensor de glucosa. En cuestión de desempeño, la película crecida sobre el sustrato de Ti mostró una capacidad considerablemente superior para la detección de glucosa comparada con aquella crecida sobre grafito. Adicionalmente, el electrodo fabricado con la película de nanohojuelas de NiAl-LDH exhibió alta sensibilidad, respuesta rápida, buena estabilidad y un rango lineal apropiado para la determinación de glucosa.

En el año 2018 Iqbal y Fedel⁴⁰ sintetizaron por crecimiento *in situ* películas de MgAl-LDH sobre sustratos de aleación AA6082, obteniendo tres morfologías distintas (flores, piedras y coliflores) al variar la concentración de las sales precursoras ($\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NH_4NO_3) y la temperatura de reacción (40, 60 y 80 °C). Los autores observaron que el espesor de la película resultante está en función de estas dos variables. Adicionalmente, identificaron la formación de poros en la interfase sustrato-película a medida que aumenta su grosor. Un año más tarde, dicho grupo sintetizó una serie de películas de ZnAl-LDH sobre la misma aleación mediante el proceso hidrotérmal con atmósfera de nitrógeno, obteniendo películas cristalinas a una temperatura de reacción de 40 y 60 °C y un tiempo de reacción de 24 h. Los investigadores observaron que al incrementar la temperatura de reacción a 80 °C, la película se fusiona y forma una estructura compacta⁴¹.

Otras de las variables que se han estudiado en la obtención de películas LDH es el tipo de sustrato metálico empleado, partiendo de la premisa que el sustrato puede actuar como soporte y fuente de iones metálicos. En esta dirección, Bouali *et al.*⁴² utilizaron por separado sustratos de Zn puro y una aleación de Al (AA2024) para crecer películas LDH por el método de un solo paso. En ambos casos, obtuvieron películas estructuradas de entramados de placas con orientación perpendicular a la superficie del sustrato. Sin embargo, las placas crecidas sobre la aleación de Al resultaron más pequeñas en comparación con las obtenidas sobre el sustrato de Zn. En el caso del sustrato de Zn, se utilizó un medio de crecimiento ácido (pH = 3.2), empleando soluciones 1 mM de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y 0.1 M de NaNO_3 , y temperatura de reacción de 90°C. Mientras que para la aleación de Al,

se utilizó una solución precursora de carácter básico ($\text{pH} = 6.5$) preparada a partir de unas disoluciones acuosas 0.1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y 0.6 M de NH_4NO_3 , y una temperatura de reacción de 95°C . Desde otro ángulo, Liu *et al.*⁴³ llevaron a cabo la formación de películas LDH por el método de inmersión usando dos sustratos metálicos a la vez y variando la concentración de los precursores (Na_2CO_3 y NH_3) desde 0.06 M hasta 0.50 M . Para ello, sumergieron simultáneamente una lámina de aleación de Zn y otra de aleación de Al en la solución precursora a una temperatura de 25°C durante tres días. En el sustrato de Zn se formaron nanohojas flexibles e interconectadas, que al aumentar la concentración del NH_3 engrosan y su morfología pasa de nanohojas a nanoplatos y finalmente a discos. Por otro lado, en el sustrato de Al no lograron la formación de una película uniforme, lo que fue atribuido a una rápida liberación y difusión del Al^{3+} , en detrimento de la nucleación y crecimiento de la película. Bajo las mismas condiciones de síntesis, estos autores obtuvieron también películas de CuAl-LDH usando una aleación de Cu en lugar de Zn, obteniendo películas con morfología de nanohojuelas. El mecanismo de reacción propuesto por los autores incluye la liberación continua de Al^{3+} y Zn^{2+} o Cu^{2+} desde los sustratos metálicos al medio de reacción, los cuales posteriormente se difunden hasta la superficie del sustrato y reaccionan con las especies contenidas en el medio de reacción dando lugar a la formación de la película LDH.

Por su parte, Mikhailau *et al.*⁴⁴ lograron sintetizar películas de ZnAl-LDH utilizando zinc puro como sustrato, el cual fue sumergido en una solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y NaNO_3 . La solución precursora se calentó en un recipiente cerrado a una temperatura de 90°C , conduciendo la síntesis en diferentes intervalos de tiempo: 1, 3, 6, 9, 12 y 20 h. Durante las primeras 3 h de reacción, el sustrato se cubrió con una película que sigue un patrón de grietas asociado a la presencia de hidróxido de aluminio en la superficie del soporte de Zn. Asimismo, determinaron la presencia de cristales de ZnO que se conectan con los cristales crecidos en las grietas del recubrimiento. Después de 6 h de síntesis, observaron un crecimiento notable de la película LDH, y al pasar 20 h, una película LDH cubre completamente el sustrato. En correspondencia, a medida que aumenta el tiempo de reacción, el tamaño y el grosor de los cristales LDH aumentan. Este grupo de investigación sugiere que el crecimiento de las películas ocurre a través de la formación de pequeñas

terrazas sobre las plaquetas LDH ya formadas, y que el proceso de crecimiento cristalino sucede capa por capa.

Con respecto a la alineación de las estructuras 2D que conforman los ensambles de las películas LDH, se han identificado dos tipos principales: paralelas y perpendiculares al sustrato. Las películas LDH formadas por estructuras paralelas al sustrato generalmente consisten en bloques de construcción orientadas cara a cara similares a una plaqueta⁴⁵. Los métodos de síntesis con los que se han logrado este tipo de orientación son el de evaporación de solventes, deposición electroquímica, recubrimiento por rotación, técnica capa por capa y la técnica Lagmuir-Blodgett. Para el caso de las estructuras orientadas perpendicularmente al sustrato, éstas suelen estar compuestas de plaquetas erguidas sobre uno de sus bordes. Este tipo de orientación es obtenido principalmente por un crecimiento del material *in situ*⁴⁶.

Algunos estudios han realizado modificaciones a las películas LDH cuya finalidad es conferirles nuevas propiedades o resaltar alguna de ellas para una aplicación particular, tal es el caso de Iqbal *et al.*³⁵, quien modificó con grafeno películas de MgAl-LDH crecidas sobre un sustrato metálico AA6082. En este caso, mediante un análisis por FIB-SEM determinaron que el grafeno penetró la estructura LDH desde su superficie hasta la interfaz con el sustrato, sellando los poros de la película. Como resultado, se obtuvo una estructura densa con mayor resistencia a la penetración de sustancias reactivas, actuando como un recubrimiento efectivo para inhibir la corrosión.

1.4. Método de Síntesis de Películas de LDH

Con frecuencia la síntesis de películas LDH puede llegar a ser técnicamente más desafiante que la obtención de compuestos tipo-hidrotalcita en forma de polvos. En la literatura se han descrito dos diferentes enfoques para obtener películas LDH. Por un lado, el depósito físico y, por el otro, el crecimiento *in situ* sobre un soporte inmerso en un medio líquido.

1.4.1. Depósito Físico

El depósito físico es un método de dos pasos. Primero, se prepara una suspensión o coloide del compuesto LDH mediante un método de síntesis convencional o vía la exfoliación de nanoláminas que servirán como bloques de construcción. Segundo, el material fuente se deposita sobre un soporte. Este último paso puede hacerse por varias rutas, por ejemplo, capa por capa (layer by layer o LBL, por sus siglas en inglés), esta técnica se basa en depósitos sucesivos de bloques de construcción del material LDH con carga opuesta, haciendo uso de su interacción electrostática; evaporación de solventes o depósito de coloides, en éstas técnicas, plaquetas o nanoláminas exfoliadas de LDH dispersas en un solvente como etanol, metanol o agua, se ensamblan a medida que se evapora el medio líquido; depósito electroquímico, esta técnica puede usarse para preparar películas LDH debido a la carga positiva de los coloides; recubrimiento por rotación (*spin-coating*), ésta es otra técnica efectiva para la fabricación de películas inorgánicas con control en su estructura y orientación de la cristalización⁴⁵; depósito físico en fase vapor (physical vapor deposition o PVD, por sus siglas en inglés), ésta implica un método físico para remover átomos individuales o cúmulos de átomos de una fuente de LDH, generando un vapor que se hace pasar a través de una cámara de baja presión e incide en un sustrato a baja temperatura, formando películas delgadas, cuyas características dependen de la cinética de disposición del material⁴⁷.

Zhang *et al.*⁴⁸ prepararon un compuesto MgAl-LDH mediante el método de coprecipitación a partir de nitratos de magnesio y aluminio disueltos en metanol en presencia de NaOH, posteriormente formaron una película LDH sobre una aleación de magnesio AZ3 utilizando la técnica de recubrimiento por rotación. La película obtenida mostró una morfología de hojas orientadas paralelamente a la superficie del sustrato. Sin embargo, las películas preparadas por este método presentaron poca adherencia al sustrato, y la formación de fallas o espacios vacíos debido a las débiles fuerzas de interacción entre las partículas LDH y el sustrato. Si la película obtenida por este método se usa como barrera para evitar la corrosión puede ser desprendida fácilmente por ralladura o por defecto de

adhesión y, por lo tanto, no evita la corrosión del material metálico usado como soporte. Asimismo, bajo este enfoque es difícil controlar la orientación de los cristales de LDH⁴⁹.

1.4.2. Crecimiento *in situ*

El crecimiento *in situ* de películas LDH se basa en un método de un solo paso. En este, la película se forma directamente sobre un sustrato debido a los enlaces químicos en la interfaz película-sustrato, mejorando la adherencia de la película. Adicionalmente, la fusión de los cristales LDH durante su crecimiento conduce a la obtención de una película densa¹⁰. En el método *in situ*, el sustrato es sumergido en una solución precursora, quien provee las especies químicas para el crecimiento y cristalización de la película sobre la superficie del sustrato. Las dimensiones de las hojas LDH y la densidad de la película puede modificarse manipulando las condiciones de síntesis, por ejemplo, ajustando el tiempo de procesamiento o el pH del medio de reacción. Este enfoque no se ve limitado por la forma o naturaleza del sustrato, dándole una ventaja sobre otros métodos y ampliando sus áreas de aplicación. En el crecimiento *in situ* de películas LDH se han investigado diversos tipos de sustrato. Para el caso de sustratos metálicos se han usado principalmente aluminio puro, aleaciones base aluminio y aleaciones base magnesio para la producción de películas de LiAl-, MgAl-, NiAl-, ZnCo- y ZnAl-LDH. Asimismo, el método de síntesis depende de las características requeridas y de las aplicaciones del material resultante, algunos de los más comunes son coprecipitación, sol-gel, hidrólisis a base de urea e hidrotermal.

La técnica de co-precipitación es uno de los métodos *in situ* más usados para la síntesis de compuestos LDH, debido a que permite emplear diferentes clases de cationes y aniones. El material de interés es obtenido a partir de una mezcla de soluciones de sales metálicas solubles a la que se le adiciona una solución alcalina para inducir un estado sobresaturado y precipitar LDH amorfo, el cual progresivamente cristaliza al transcurrir el tiempo de reacción/añejamiento. Mediante esta técnica, Li *et al.*³⁷ sintetizaron películas de NiAl-LDH sobre un sustrato de Ti, utilizando una solución precursora de Ni(NO₃)₂, Al(NO₃)₂ y urea. En ésta colocaron verticalmente láminas de Ti, dejando envejecer la solución a 95 °C durante 24 h. Previo a la síntesis, sumergieron los sustratos en una solución de ácido

fluorhídrico para eliminar los óxidos de su superficie, luego enjuagaron estos con agua destilada. Una vez completada la reacción de síntesis, lavaron las láminas de Ti nuevamente con agua destilada y etanol en repetidas ocasiones, y las secaron a temperatura ambiente.

En la literatura, se ha reportado la combinación del método de co-precipitación e hidrotermal, como el propuesto por Zhang *et al.*⁵⁰. Estos autores utilizaron como soporte una aleación de Mg AZ31 para obtener una película uniforme y compacta de MgAl-LDH conformada por nanohojas orientadas perpendicularmente al sustrato. Este método también es utilizado con algunas variantes como la filtración, utilizando diferentes niveles de saturación de la solución precursora.

Hidrólisis a base de urea. Este método es popular en la preparación de materiales LDH en forma de polvos, se basa en la precipitación homogénea de una mezcla de sales de metales divalentes y trivalentes inducida por urea, que es utilizada como agente precipitante. La urea es una fuente de amoníaco e iones carbonato, indispensable para la formación de la estructura LDH. El grado de cristalinidad del material obtenido depende de la temperatura de reacción usada, así como de la tasa de descomposición. Para el caso de la síntesis de materiales soportados de MgAl-LDH empleando esta técnica, se suprime la sal de aluminio, y en su lugar se utiliza un soporte de aluminio anodizado poroso (PAO/Al, por sus siglas en inglés). Así, mediante la hidrólisis con urea y la adición de una sal de magnesio se logra la formación de la película MgAl-LDH sobre sustratos de Al.

Sol-gel. En este método los compuestos LDH son producidos inicialmente por la formación de un sol vía la hidrólisis y parcial condensación de un precursor metálico, seguido por la formación de un gel. Las propiedades de los LDH sintetizados por esta técnica están condicionadas por las tasas de hidrólisis y de condensación, que pueden modularse a través del control de los parámetros de síntesis como pH, concentración de precursores, temperatura y tipo de solvente usado.

Método hidrotermal. El término hidrotermal es de origen geológico, y fue usado por primera vez por el geólogo inglés Sir Roderick Murchison para describir la acción del agua bajo la corteza terrestre que conduce a la formación de rocas y minerales. Así, originalmente los procesos hidrotermales hacían referencia a cualquier reacción heterogénea en presencia

de solventes acuosos o mineralizantes en condiciones de presión y temperatura elevadas para disolver y recrystalizar sustancias que son relativamente insolubles bajo condiciones normales⁵¹. Actualmente, el término hidrotermal es usado para hacer referencia a un método de síntesis de materiales que involucra reacciones químicas heterogéneas en un medio acuoso, el cual se realiza en un sistema cerrado cuya presión es superior a la atmosférica a razón de la temperatura de reacción empleada. Este método tiene una flexibilidad alta en términos del control de la estructura y morfología de los materiales inorgánicos que pueden obtenerse. Empleando el método hidrotermal, Wu *et al.*⁵² investigaron el efecto del pH en el crecimiento de películas MgAl-LDH e identificaron que pH demasiados alcalinos (>12) limitan la formación de la película, mientras que aquellas obtenidas a un pH cercano a 11 muestran mayor cristalinidad y baja porosidad, lo que es conveniente para su desempeño como recubrimiento anticorrosivo.

1.5. Mecanismos de Crecimiento de Películas de LDH

Como otras estructuras laminares, los cristales de LDH tienden a desarrollar morfologías 2D. Los entramados LDH constituidos por estructuras 2D interconectadas que se han crecido sobre sustratos metálicos por métodos *in situ* generalmente están orientadas verticalmente con respecto a la superficie del sustrato. En este sentido, se han sintetizado platos hexagonales y estructuras similares a hojas. Estas estructuras exhiben sus planos cristalográficos basales (planos *ab*) como las caras dominantes de sus hábitos, con la dirección de apilamiento de las capas tipo brucita normales a ellas.

Dado que la microestructura de los materiales influye en su desempeño, varios grupos de investigación se han centrado en determinar el mecanismo de crecimiento detrás de la formación de los entramados LDH con finalidad de poder ajustar la microestructura resultante. Li y He⁵³ propusieron que sus ensamblajes 3D de nanohojas curvas de LDH dispuestas en orientación perpendicular a la superficie de agregados de hidróxido de aluminio que actúan como soportes son el resultado de una fuerte interacción electrostática entre los cristales de LDH y el dodecanosulfonato de sodio que utilizaron como plantilla e anión intercambiable. Esto sugiere, que la incorporación de este ion de gran tamaño en el

espacio interlamina de la estructura LDH facilita la flexión de los cristales de dicho compuesto, lo que propicia la formación de estructuras intrincadas. No obstante, también se ha reportado la síntesis de entramados de LDH sin agregar ningún agente tensioactivo.

Por su parte, Forticaux *et al.*⁵⁴ propusieron un mecanismo impulsado por dislocaciones, sugiriendo que las bifurcaciones observadas en los entramados de LDH se generan a partir de nuevas dislocaciones en los bordes escalonados o helicoides parcialmente delaminados. Sin embargo, este mecanismo no explica algunas de las características sutiles de los entramados, por ejemplo, grandes ángulos de intersección o desalineaciones significativas de hojas adyacentes. Chen *et al.*⁴⁹ sugirieron un mecanismo de crecimiento alternativo, que involucra esfuerzos de tensión entre los cristales de LDH que induce la morfología de entramados.

Algunos autores han mencionado la selección evolutiva como el mecanismo detrás de la formación de entramados LDH soportados. Van der Drift en 1967⁵⁵ introdujo este concepto para explicar las características morfológicas de películas de PbO texturizadas depositadas por arrastre de fase vapor. Este autor propuso un modelo 2D basado en la obstrucción del espacio, donde el crecimiento de los cristales inclinados se ve obstaculizado cuando se encuentran con otros cuya dirección de crecimiento más rápida está alineada a la normal del sustrato. Aunque el modelo explica de manera convincente la orientación preferencial aparente de sus muestras, considera el crecimiento de los cristales 2D como elementos sin límites laterales, lo que no es representativo de los entramados 3D reales. Guo *et al.*⁵⁶ propusieron que el mecanismo de selección evolutiva explica la orientación de las películas ZnAl-LDH que obtuvieron sobre alúmina. El análisis morfológico y cristalográfico mostró que existe una orientación preferencial de las hojas LDH con su plano basal *ab* perpendicular al sustrato. Estos investigadores propusieron que en los cristales anisotrópicos LDH, su crecimiento en la dirección cristalográfica *ab* es más rápida que a lo largo de la dirección *c*, por lo que la película se forma por cristales que crecen con sus planos *ab* perpendiculares al sustrato. Por su parte, Lee *et al.*¹⁰ llevaron a cabo la formación de películas MgAl-LDH mediante un método de crecimiento secundario. Para ello, sobre un sustrato de alúmina depositaron cristales semilla de LDH por sonicación, posteriormente realizaron un

crecimiento secundario empleando un método *in situ*. La morfología de las semillas que observaron fue de placas hexagonales paralelas a la superficie del sustrato. Luego, conforme transcurrió el tiempo de crecimiento del cristal secundario, la orientación de los cristales cambió progresivamente a una orientación predominantemente vertical. Los autores sugieren que el cambio en la orientación puede atribuirse al mecanismo de selección evolutiva en congruencia con el modelo cinético de nucleación y crecimiento.

Capítulo 2. Metodología

2.1. Obtención de Materiales

La síntesis de películas de ZnAl-LDH nanoestructuradas se realizó mediante el método hidrotermal a baja temperatura debido a su simplicidad, bajo costo, alto rendimiento y capacidad para obtener materiales con morfologías diversas^{51,57}. Para ello, se construyó un sistema de reacción hidrotermal que permitió generar condiciones de síntesis reproducibles.

2.1.1. Sistema Hidrotermal

El sistema de reacción hidrotermal empleado para la obtención de los materiales de estudio consta de tres módulos principales: reactor, control de temperatura y sistema de agitación (ver [Figura 2.1](#)). El reactor del sistema corresponde a una autoclave de acero inoxidable con sello antifuga, el cual puede operarse a una temperatura y presión máximas de 220 °C y 3 MPa, respectivamente. En su interior se coloca un contenedor cilíndrico de politetrafluoroetileno (PTFE) inerte a agentes ácidos, alcalinos y oxidantes⁵¹, con capacidad de 150 ml. El control de temperatura consiste en un elemento resistivo tipo banda (800 W; 127 VAC) que reviste la superficie del reactor y un termostato PID programable en lazo cerrado. Finalmente, una parrilla de calentamiento con agitación magnética de control digital es utilizada como sistema de agitación.

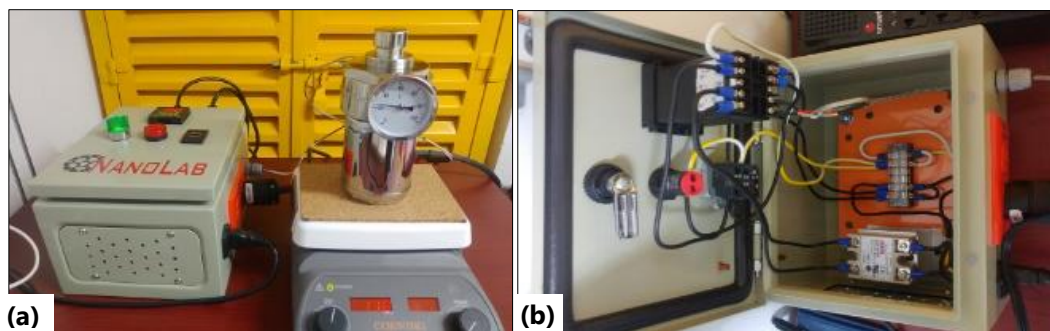


Figura 2.1. Equipo de reacción hidrotermal para la síntesis de las películas LDH. (a) Reactor hidrotermal. (b) Interior del sistema de control de temperatura.

Previo a la síntesis de materiales, el sistema hidrotermal fue calibrado para verificar la correspondencia de la temperatura del medio de reacción y la tasa de calentamiento con los parámetros programados en el termostato.

2.1.2. Preparación del Sustrato

Las películas de ZnAl-LDH nanoestructuradas fueron crecidas sobre la aleación de aluminio anodizado 5205 H-8 (composición (%)⁵⁸: 0.15 Si, 0.7 Fe, 0.03-0.10 Cu, 0.10 Mn, 0.6-1.0 Mg, 0.10 Cr, 0.05 Zn, 0.05 otros, el resto es Al) en forma de lámina de calibre 23 (0.7 mm). Se seleccionó este material debido a su alta resistencia-peso, conductividad térmica y eléctrica, abundancia, bajo precio y su versatilidad para usarse en diferentes formas y tamaños. Adicionalmente, la capa pasiva de óxido en su superficie favorece el anclaje de películas y actúa como fuente de iones trivalentes (Al^{3+}).

Inicialmente, el sustrato metálico fue cortado con dimensiones de $3 \times 3 \text{ cm}^2$, se lavaron en el siguiente orden: jabón de base sodio, agua potable y agua desionizada ultrapura (18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$, EasyPure RoDI, Thermo Scientific D13321). Posteriormente, los sustratos fueron sumergidos en etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 99.5%, J. T. Baker) y sometidos a un baño ultrasónico por 5 min. En seguida, estos se lavaron con abundante agua desionizada. Finalmente, en el interior de un contenedor cilíndrico de PTFE fueron colocados en forma de columna diez sustratos en disposición horizontal (Figura 2.2) empleando un poste de borosilicato y separadores de PTFE. Este arreglo permitió el crecimiento de aproximadamente 180 cm^2 de película de ZnAl-LDH por lote.

2.1.3. Crecimiento de Películas

La concentración de precursores y temperatura de reacción fueron seleccionadas como variables de síntesis para estudiar su efecto en la microestructura de los materiales obtenidos. En una síntesis estándar, se prepararon dos soluciones equimolares por separado, una de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.6%, J. T. Baker) y otra de hexametilentetramina (HMTA; $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 99%, Sigma-Aldrich)⁵⁹⁻⁶¹. Para ello, se disolvió una cantidad específica del reactivo correspondiente en 50 ml de agua desionizada ultrapura

bajo agitación magnética por 15 min. Luego, se añadió por goteo la solución de $Zn(NO_3)_2$ a la solución de HMTA, manteniéndose la mezcla en agitación durante 15 min. La concentración final de los reactivos fue de 2.5, 5.0 o 10.0 mM. Posteriormente, los 100 ml de la solución precursora se vertieron en el contenedor cilíndrico de PTFE que contenía la columna de los soportes de aluminio, que luego fue introducido en la autoclave del sistema hidrotermal bajo agitación magnética (170 rpm). Posteriormente, el reactor fue calentado a una razón de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta la temperatura de reacción programada: 50, 80 o $110\text{ }^\circ\text{C}$, en la cual el sistema se mantuvo durante un tiempo de 4 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el sistema se dejó enfriar por convección libre durante un lapso de 2 h. Finalmente, las láminas de aluminio fueron retiradas del reactor, enjuagadas con abundante agua desionizada y secadas al aire. La [Figura 2.2](#) se presenta el esquema del proceso realizado para el crecimiento de películas de ZnAl-LDH sobre sustratos de aluminio anodizado.

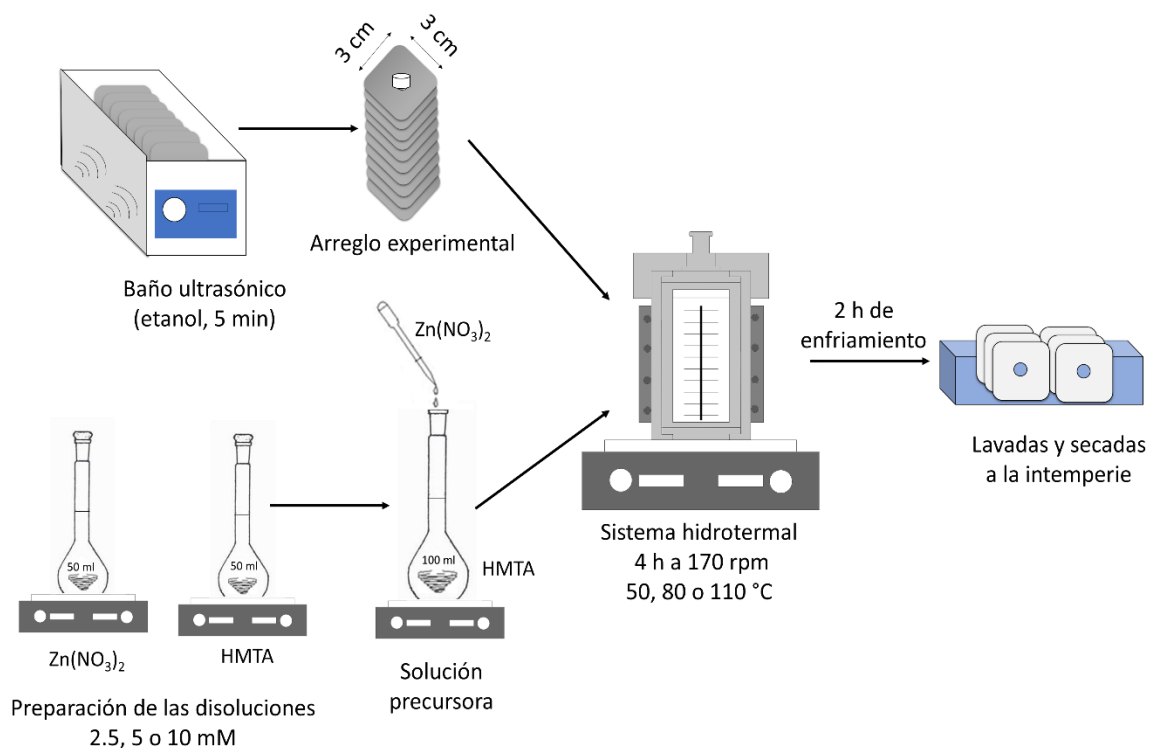


Figura 2.2. Esquema del proceso realizado para el crecimiento de películas de ZnAl-LDH sobre sustratos de aluminio anodizado.

2.1.4. Proceso de Calcinación

Un conjunto de películas de ZnAl-LDH crecidas bajo diferentes condiciones de síntesis fueron tratadas térmicamente en atmósfera de aire a diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400 y 500 °C) con la finalidad de estudiar su estabilidad térmica. El proceso de calcinación se realizó como sigue: en un soporte de cuarzo y alúmina se colocaron cinco muestras orientadas en disposición vertical y paralelas unas respecto a otras (ver [Figura 2.3 \(b\)](#)). Posteriormente, el arreglo fue introducido en un horno tubular (Thermo Scientific, Lindberg Blue M) con un tubo de trabajo de cuarzo de 5 cm de diámetro y 120 cm de longitud abierto por ambos extremos (ver [Figura 2.3 \(a\)](#)). Entonces, la temperatura del horno se incrementó a una razón de 5 °C min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura deseada, manteniéndose en ésta por un lapso de 1 h. Finalmente, el horno se dejó enfriar por convección natural, y las muestras retiradas y almacenadas para su caracterización.

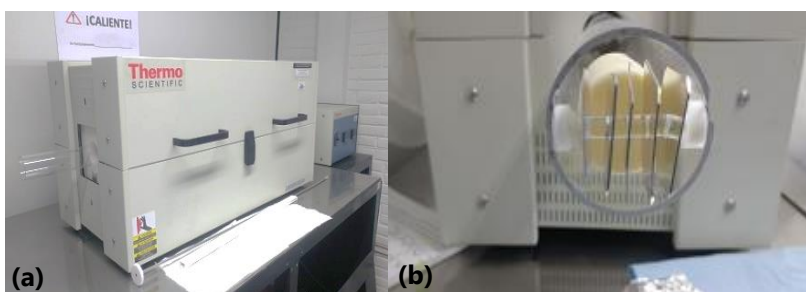


Figura 2.3. Horno tubular usado para la calcinación de las películas. (a) Vista frontal. (b) Disposición de las muestras durante el proceso de calcinación.

2.2. Técnicas de Caracterización de Materiales

El efecto de los parámetros de síntesis sobre la microestructura de las películas ZnAl-LDH nanoestructuradas fue estudiado por difracción de rayos-X de incidencia rasante, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de área selecta; el análisis del soporte se complementó con espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X. Por su parte, la estabilidad térmica de las muestras obtenidas fue estudiada por medio de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Finalmente, sus propiedades vibracionales y optoelectrónicas se analizaron empleando

espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y espectroscopia de reflectancia difusa, respectivamente. En esta sección se describen sucintamente los fundamentos de las diferentes técnicas de caracterización empleadas en este estudio, asimismo se indican los parámetros empleados en cada caso.

2.2.1. Difracción de Rayos-X de Incidencia Rasante

La técnica de difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) se basa en el fenómeno de difracción de radiación electromagnética con longitud de onda en el orden de ángstrom ($\sim 10^{-10}$ m), que son dispersadas por un colectivo de átomos dispuestos simétricamente. Esta técnica es utilizada principalmente para determinar la fase o fases constituyentes de materiales cristalinos. Adicionalmente, es posible determinar el arreglo atómico, parámetros de red, tamaño del cristalito, estrés residual y orientación preferencial. En el caso de materiales amorfos, por medio de XRD es posible estudiar el orden atómico de corto alcance mediante el análisis de la función de distribución radial.

Los rayos-X son ondas electromagnéticas con energías entre 10^2 eV a 10^5 eV^{62,63}. Para la producción de rayos-X se aplica un voltaje de varias decenas de kV entre dos electrodos. Los electrones extraídos del cátodo son acelerados y dirigidos contra el ánodo (objetivo metálico) por acción del campo eléctrico generado. Al impactar contra el objetivo, la mayor parte de los electrones incidentes desaceleran rápidamente debido a la fuerza de repulsión de la nube electrónica de los átomos del objetivo, generando un espectro continuo de rayos-X conocido como radiación de frenado o *bremsstrahlung*⁶⁴. Sin embargo, algunos de los electrones incidentes colisionan directamente con electrones de capas internas, lo cuales son promovidos a niveles de energía superiores. Posteriormente, el estado vacante es ocupado por otro electrón de mayor energía emitiendo un fotón de rayo-X.

Cuando un haz de rayos-X incide sobre los átomos que constituyen un material, este es dispersado en todas direcciones. Luego, en función de la fase relativa, la radiación dispersada puede interferir de manera constructiva o destructiva. Así, sólo en algunas direcciones particulares, las ondas electromagnéticas dispersadas se encuentran en fase, reforzándose mutuamente y formando un haz difractado (ver [Figura 2.4](#)).

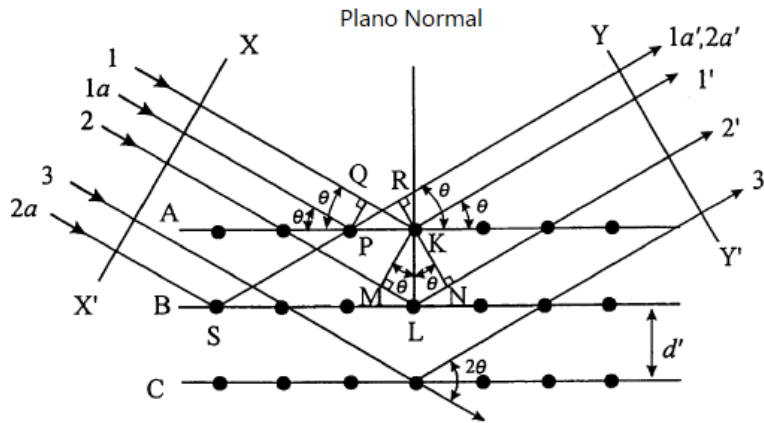


Figura 2.4. Representación esquemática de difracción de haces de rayos-X por un cristal (condición de Bragg)⁶⁴.

Cuando los rayos-X son difractados cuando cumplen con condiciones geométricas específicas. La condición geométrica para que estos emerjan en fase se conoce como la Ley de Bragg (ecuación 2.1).

$$n\lambda = 2d'\text{Sen}(\theta) \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda del haz monocromático incidente, θ es el ángulo del haz incidente respecto a una familia de planos cristalográficos con distancia interplanar d' , n es un número entero conocido como orden de difracción. Esta ecuación establece las condiciones de interferencia constructiva y, por tanto, la observación de un haz difractado.

Un difractómetro es el equipo utilizado para realizar un análisis de XRD. Los rayos-X se generan en un dispositivo (tubo de rayos-X) que contiene un cátodo con un filamento de tungsteno que emite electrones que son acelerados por un voltaje del orden de kV hacia un blanco metálico, habitualmente Cu y menos frecuente Mo, Co, Cr, Fe o Ag. Como resultado, se emite el espectro de rayos-X característico del elemento, del cual empleando filtros se selecciona una de las señales. El haz de rayos-X monocromático se hace incidir entonces sobre la muestra, luego se mide la intensidad de los rayos-X en función del ángulo de difracción 2θ , que corresponde al ángulo formado entre el haz incidente y el reflejado. Cada pico de difracción detectado se asocia a una familia de planos cristalográficos, por lo tanto, la intensidad y posición de dichos picos o reflexiones brinda información sobre las fases

presentes y su estructura cristalina. En la práctica, la identificación de las fases se hace mediante comparación del patrón de difracción adquirido y una base de datos conteniendo información de difractogramas de muestras estándar de estructura cristalina conocida.

Para el análisis de películas delgadas se usa la técnica de difracción de rayos-X de incidencia rasante (GIXRD, por sus siglas en inglés). A diferencia de la configuración Bragg-Brentano, utilizada para el análisis de polvos, en la que el ángulo de incidencia cambia constantemente, para el caso de GIXRD, el ángulo del haz incidente (α) respecto a la superficie de la muestra permanece fijo, oscila entre 0.1° y 1° , mientras el detector se desplaza variando el ángulo de detección (ver Figura 2.5).

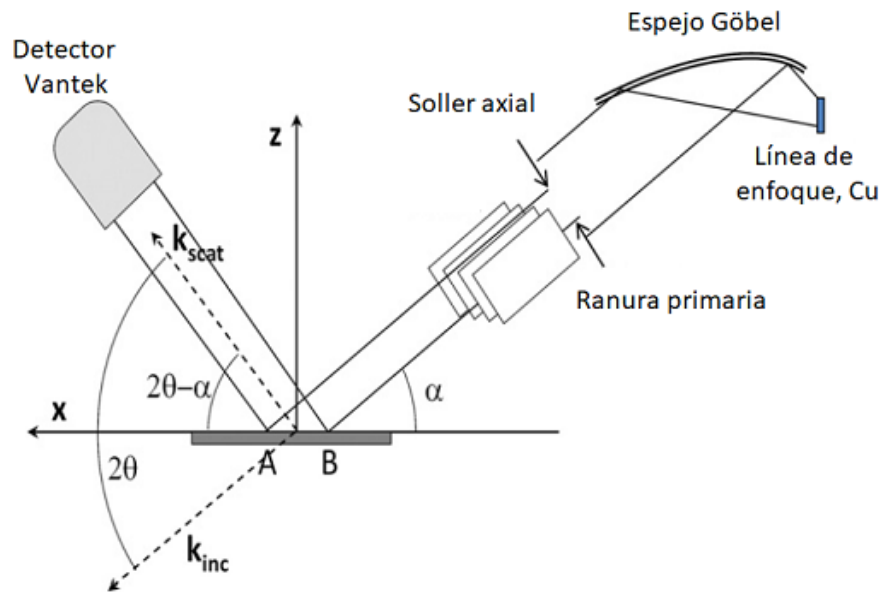


Figura 2.5. Representación esquemática de la configuración de difracción de rayos-X de incidencia rasante. Los vectores de onda k_{inc} y k_{scat} indican la dirección de propagación de los haces incidente y dispersado, respectivamente. α indica el ángulo de incidencia^{65,66}.

Al analizar películas delgadas empleando la técnica GIXRD, la mayor parte (o la totalidad) del haz de rayos-X incidente está confinado dentro de la película, ya que la profundidad de penetración se reduce significativamente debido su ángulo de incidencia, mientras que, la intensidad de los haces difractados provenientes del sustrato se decrece notablemente en comparación con la configuración Bragg-Brentano.

La caracterización de las muestras por XRD se realizó empleando un difractómetro Panalytical-Empyrean equipado con una fuente de rayos-X Cu-K_α (λ=1.5418 Å) en modo incidencia rasante (α = 1.0°) en un rango en 2θ de 5° a 60°, con un tamaño de paso 0.02° y velocidad de barrido de 10° min⁻¹ y tiempo de integración de 0.12 s.

2.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) permite conocer las características morfológicas de un material y brinda información relacionada a la estructura tridimensional. Inicialmente, se hace incidir un haz de electrones de alta energía (≥15 KeV) sobre la muestra de interés. Este tipo de interacción produce diferentes tipos de señales (Figura 2.6), siendo las de mayor interés para SEM los electrones retrodispersados y secundarios.

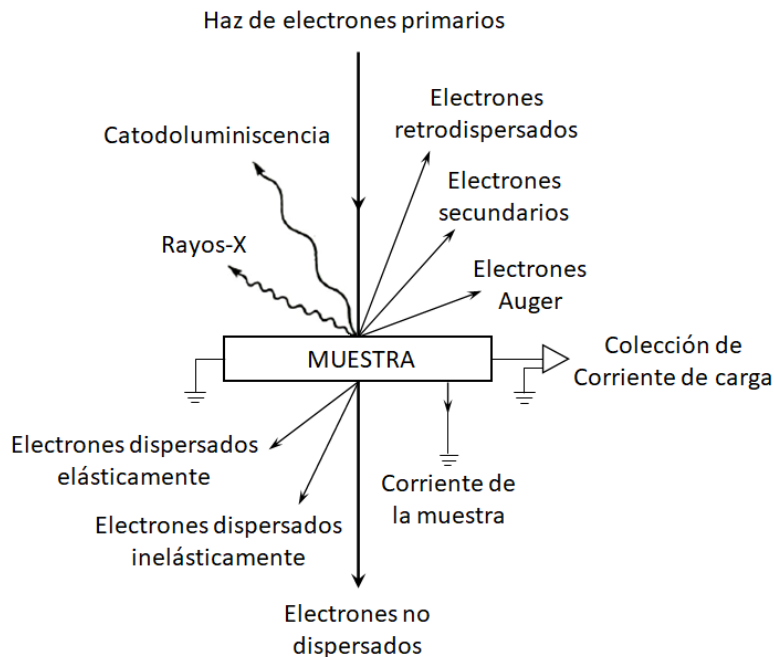


Figura 2.6. Diferentes tipos de señales producidas por la interacción de un haz de electrones con una muestra sólida⁶⁷.

Los electrones retrodispersados son originados a partir de eventos de dispersión elástica, resultado de una colisión de los electrones con los núcleos de los átomos que componen la muestra. Estos electrones poseen energía comparable con los electrones

incidentes y son dispersados en ángulos pequeños en relación con el haz primario. Los electrones secundarios son resultado de la dispersión inelástica provocada por la colisión de los electrones del haz primario con los electrones de los átomos de la muestra. Como resultado, se dispersan electrones de baja energía (<50 eV) provenientes de un volumen pequeño de la muestra alrededor del área de impacto del haz, conocido como volumen de excitación⁶⁸.

El haz de electrones primario puede ser emitido termiicamente por un cátodo de tungsteno o de hexaboruro de lantano (LaB₆). Los electrones son entonces acelerados hacia un ánodo por un potencial eléctrico. Asimismo, el haz primario puede ser generado por un cañón de emisión de campo que consta de una punta delgada de tungsteno. En este caso, la emisión de electrones se obtiene por medio de un campo eléctrico formado en la punta regulado por el voltaje aplicado en ésta. La ventaja de estas fuentes de electrones es la de contar con un haz coherente de alto brillo, lo que permite focalizar el haz de electrones en áreas más pequeñas, al tiempo de reducir los requerimientos de dispersión de energía. La técnica que emplea este tipo de generación de electrones se le denomina microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés). En cualquier caso, los electrones son dirigidos a través de una columna a la que se le ha hecho vacío (~10⁻⁷ torr) con la finalidad de que el haz de electrones pueda dirigirse a la superficie de la muestra sin colisionar con moléculas del aire. En dicha columna, el haz es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas hasta alcanzar un diámetro prácticamente puntual. Finalmente, el haz pasa a través de unas bobinas electromagnéticas capaces de desplazarlo horizontal y verticalmente, lo que permite que este haga un barrido en la superficie de la muestra (ver [Figura 2.7](#)).

Para obtener una imagen SEM, los electrones emitidos (secundarios o retrodispersados) son detectados en cada posición de la zona analizada mediante un detector de electrones, la cantidad de electrones es desplegada como brillo sobre un tubo de rayos catódicos (CTR), los cuales despliegan la intensidad de estos en una escala monocromática. La imagen se forma al sincronizar el haz de electrones con el CTR.

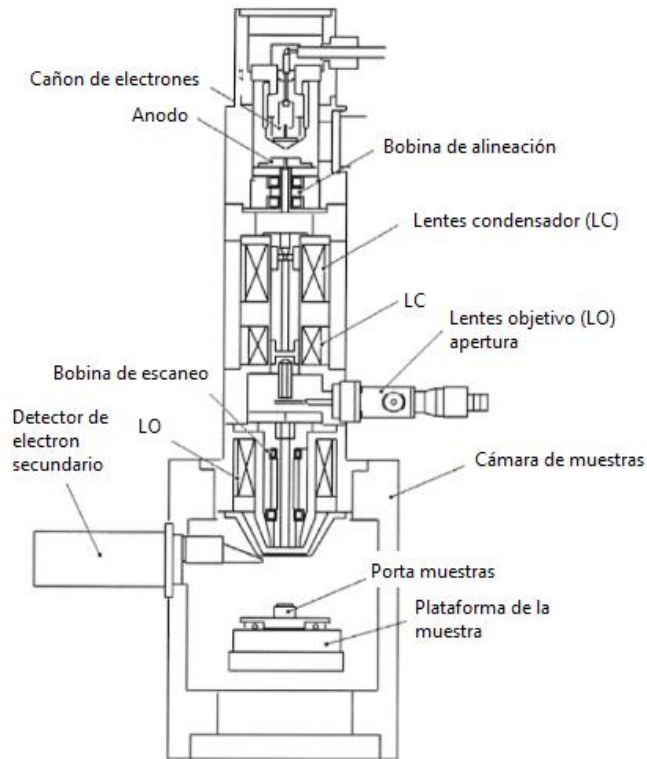


Figura 2.7. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido ⁶⁹.

El uso de electrones secundarios en la técnica SEM origina una imagen que proporciona información topográfica de la superficie de la muestra. Por otro lado, cuando se analizan los electrones retrodispersados se generan imágenes cuyo contraste contiene información cualitativa de la distribución elemental en función del número atómico, lo que permite discernir zonas del material con diferente composición química, puesto que los elementos más pesados producen una mayor cantidad de electrones retrodispersados que se traducen en una región de mayor brillo en la imagen.

La magnificación en SEM es la relación entre el ancho de la imagen generada y el ancho del área escaneada en la muestra. Microscopios electrónicos de barrido modernos tienen un rango de aumentos entre 10 a 300000. De igual manera, la resolución espacial de los diversos modos SEM está determinada principalmente por el diámetro del haz de electrones, el volumen de excitación en la muestra (que a su vez está relacionado con la penetración del haz de electrones en el material) y la difusión de carga eléctrica. Así, una resolución espacial típica de los instrumentos de SEM es de alrededor de 5 nm.

La morfología de las películas sintetizadas fue estudiada adquiriendo imágenes de electrones secundarios empleando un microscopio electrónico de barrido Tescan Vega TS-5136SB, resolución de ~ 3.5 nm y un microscopio electrónico FESEM de ultra-alta resolución JEOL JSM-7800F, 1000000X de magnificación con resolución de ~ 1 nm.

2.2.3. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X

La espectroscopía de energía dispersa de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica empleada para realizar análisis cuantitativos de la composición elemental de una muestra. Para ello, un detector de rayos-X (sonda EDS) es acoplado a un equipo de SEM. Esta sonda realiza un análisis de la distribución de la energía de los rayos-X detectados.

La emisión de rayos-X característicos es un fenómeno producido por la excitación de electrones de las capas internas de los átomos que constituyen a una muestra cuando ésta es bombardeada con un haz de electrones (haz primario). En este proceso, electrones de las capas internas de los átomos de la muestra son promovidos a estados disponibles de mayor energía o incluso al nivel vacío (electrones eyectados). Luego, los estados disponibles son ocupados por electrones provenientes de niveles de energía altos, resultando en la emisión de fotones con energía igual a la diferencia entre la de los niveles involucrados en la transición (rayos-X característicos)⁷⁰. Cada rayo-X característico es identificado dependiendo del nivel en el que se produjo el hueco electrónico, pudiendo ser K, L, M o N y del nivel que proviene el electrón que ocupó dicho estado (α , β , γ , δ ,...).

Debido a que la distribución de los niveles electrónicos en las capas internas de los átomos es característica de cada elemento, su presencia en la muestra puede ser identificada a partir del espectro de distribución de energía de los rayos-X detectados (espectro EDS). Asimismo, su contenido en el espécimen puede determinarse a partir de la intensidad de la señal, considerando la capacidad de emisión de rayos-X característicos de cada elemento. Por lo anterior, EDS es una técnica más sensible para la detección de elementos pesados que ligeros, dado que la probabilidad de emisión de rayos-X característicos aumenta con el número atómico.

La técnica de EDS cuenta con un modo de análisis de la distribución espacial de la composición, a este modo se le conoce como mapeo elemental. En este caso, la intensidad de rayos-X con una energía característica seleccionada es desplegada en forma de brillo en una imagen que corresponde a la observada por SEM.

En cuanto a la resolución espacial de los equipos, los factores principales que la determinan son el voltaje de aceleración, el diámetro del haz incidente, el espesor de la muestra y la densidad de la muestra. Un microscopio electrónico de barrido funciona normalmente con voltajes de aceleración de hasta 30 kV, resultando en una resolución espacial para EDS en el orden de 10^{-8} m. En el caso de equipos STEM se pueden aplicar voltajes de aceleración significativamente más altos (hasta 300 kV), lo que hace que EDS sea capaz de una resolución atómica. Cabe señalar que la muestra para el análisis EDS con un TEM/STEM debe ser transparente a los electrones. Esto implica que la muestra debe prepararse en láminas de soporte lo suficientemente delgadas y livianas⁷¹.

Para el análisis de la muestra se empleó una sonda EDS Bruker XFlash 6-60 acoplada a un microscopio electrónico FE-SEM JEOL JSM-7800F.

2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por su acrónimo en inglés) es una técnica para examinar características finas como tamaño y forma de materiales cuyas dimensiones sean menores a 100 nm e incluso realizar estudios a escala atómica.

Esta técnica hace uso de los fenómenos físicos que se producen cuando un haz de electrones de alta energía traspasan una muestra delgada previamente preparada⁷², en este sentido, la técnica TEM comparte algunos de los principios del funcionamiento y aspectos técnicos con la microscopía electrónica de barrido. En este caso, el cañón de electrones con un filamento de tungsteno o LaB_6 es calentado, generando una nube de electrones que se acelera empleando diferencias de potencial de 100 kV a 400 kV para producir un haz de electrones que se dirige a la muestra mediante aberturas metálicas y un sistema de lentes electromagnéticas dentro una columna de alto vacío (ver [Figura 2.8](#)). Al igual que SEM, para generar un haz de electrones coherente puede usarse un monocristal de LaB_6 y lograr una

resolución de hasta 0.2 nm. El mecanismo de enfoque de los electrones se basa en el carácter corpuscular de los electrones, ya que se comportan como partículas cargadas negativamente susceptibles de cambiar su trayectoria por campos magnéticos y/o eléctricos⁷³.

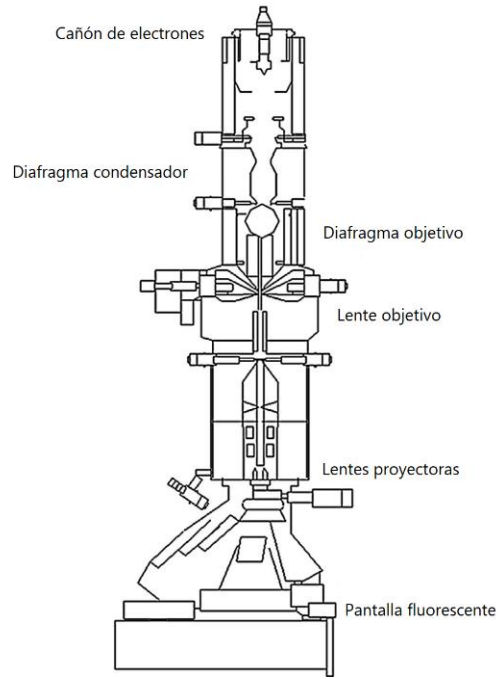


Figura 2.8. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión⁷³.

Los electrones transmitidos son proyectados por un sistema de lentes electromagnéticas hacia una pantalla de fósforo para generar una imagen de la muestra.

En un análisis por TEM, la muestra de tipo polvo es colocada en una rejilla que consiste en un marco de metal (normalmente de Cu) y una película a base de carbón. El grosor de la muestra debe ser menor a los 100 nm para que una fracción de los electrones pueda transmitirse por la muestra. Algunos factores de la muestra tienen un impacto en la transmisión del haz de electrones, como la densidad o la composición. El haz de electrones al colisionar con la muestra genera una serie de señales relacionadas con la naturaleza de ésta. Los electrones transmitidos generan una imagen oscura de la muestra en un fondo claro, mientras que los electrones dispersados generan imágenes brillantes en un fondo oscuro, denominándose imágenes de campo claro y campo oscuro, respectivamente. Con los electrones transmitidos se obtiene información sobre el tamaño de las partículas, la

morfología, arreglo cristalino, orientación cristalográfica, defectos, entre otras características.

Muestras selectas obtenidas en este estudio fueron investigadas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) empleando un microscopio electrónico JEOL-2100 operado a 200 kV equipado con un detector EDX Bruker Quantax 200, resolución entre puntos de 0.25 nm.

2.2.5. Difracción de Electrones de Área Selecta

La técnica de difracción de electrones de área selecta (SAED, por su acrónimo en inglés) es una técnica que se realiza en los microscopios electrónicos de transmisión. En ésta se obtienen patrones de difracción que resultan de la dispersión del haz de electrones primario por los átomos que conforman la muestra. Con esta técnica se pueden identificar estructuras cristalinas y examinar defectos cristalinos. Esto último es posible, a diferencia de un análisis típico de difracción de rayos-X en polvo, a que se pueden analizar áreas tan pequeñas como varios cientos de nm² ⁷⁴.

Para un análisis por SAED, inicialmente se selecciona el área de interés por medio de la apertura (área selecta). Luego, ésta se conjuga con la imagen empleando el lente objetivo, enfocándola del tal modo que coincida con el plano de la imagen de la muestra. Finalmente, para obtener el patrón SAED correspondiente se realiza el cambio del sistema de iluminación en modo de haz paralelo (modo de difracción) (ver [Figura 2.9](#)). Es importante señalar que, un correcto enfoque del área selecta en la técnica TEM es un factor determinante para obtener un patrón de difracción preciso.

Un patrón SAED es básicamente una proyección de un plano de la red recíproca. Este patrón es una serie de puntos, cada uno generado por una familia de planos cristalográficos. En función de la microestructura de la muestra analizada, en general, hay tres tipos de patrones SAED. Así, los materiales policristalinos muestran un conjunto de anillos concéntricos, en donde cada círculo corresponde a una familia de planos cristalográficos. Aunque, es posible observar anillos discontinuos cuando la cantidad de cristales que difractan no es lo suficientemente grande como para presentar todas las posibles orientaciones. Por otra parte, los monocristales muestran un patrón de puntos que

corresponde a la proyección de su red recíproca con relación a la dirección de observación (eje de zona). Finalmente, un patrón difuso es característico de un material amorfo.

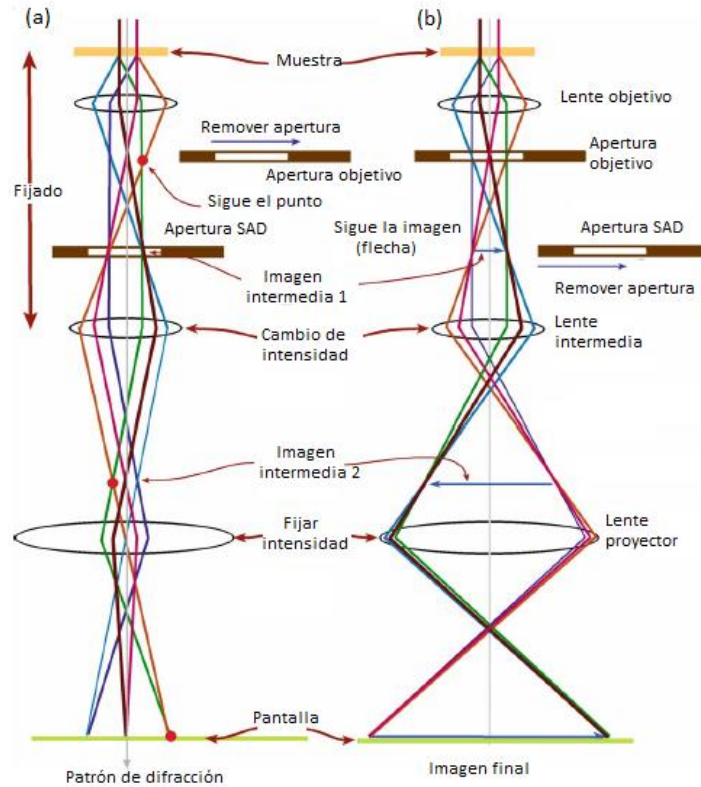


Figura 2.9. Diagrama esquemático de dos modos de operación comunes en un microscopio electrónico de transmisión. (a) Modo de difracción: proyecta el patrón de difracción en la pantalla de visualización y (b) modo de imagen: proyecta la imagen en la pantalla⁷⁵.

En el caso de muestras policristalinas, el análisis de las dimensiones de los anillos de difracción conduce a la identificación de las fases presentes. Esto se realiza determinando el conjunto de distancias interplanares empleando la escala obtenida a partir de una referencia conocida como Au o Al puro. Otra manera de identificar las fases presentes, al tiempo de indexar el patrón SAED, es comparando los valores de la razón entre las dimensiones de dos anillos de difracción y el inverso de la razón de dos espaciamentos interplanares con índices de Miller propuestos. Así, los posibles índices de Miller son los correctos si los valores de ambas relaciones es casi prácticamente la misma. Por otro lado, cuando se analizan materiales desconocidos, se calcula el conjunto de distancias interplanares desde el patrón

SAED con la ayuda de una muestra de referencia. Luego éstas se comparan con los índices ASTM⁷⁴.

En este estudio, el análisis por SAED fue realizado empleando un microscopio electrónico JEOL JEM-2100 operado a 200 kV con una resolución entre puntos de 0.25 nm.

2.2.6. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica experimental en la cual la masa de una muestra es medida bajo una atmósfera controlada en función de la temperatura o el tiempo (experimentos isotérmicos), y con ello, evaluar sus propiedades físicas y químicas. Asimismo, se puede determinar los cambios en masa asociados a procesos de deshidratación, descomposición, evaporación de componentes volátiles, desorción-adsorción de gases, humedad, pérdida de agua de cristalización, descomposición oxidativa, entre otros⁷⁶.

En un procedimiento típico de análisis TGA, la muestra se coloca dentro de un crisol-portamuestras que acoplado a un sensor de temperatura que registra los cambios a lo largo del experimento en una atmósfera controlada. En caso de no desear registrar pérdidas de humedad el crisol se cierra herméticamente. Luego, una electrobalanza registrará las pérdidas de masa que se produzcan en la muestra por efecto del calentamiento producido, desplegando una curva conocida como termograma, donde la masa es graficada versus la temperatura o el tiempo⁷⁷.

Una técnica conjunta de TGA es la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por su acrónimo en inglés). En este caso, se monitorea la diferencia de temperatura entre la muestra y una referencia de composición conocida en función del tiempo o la temperatura, de modo que, la diferencia de temperatura observada se traduce en un flujo de calor que hay que suministrar a la muestra o a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas. Esto permite determinar la temperatura a la cual ocurren eventos endotérmicos o exotérmicos asociados a transformaciones de fase.

En este trabajo de investigación se empleó un analizador térmico DSC/TGA Discovery SDT650, TA Instruments, con una rampa de calentamiento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en un rango $25\text{ }^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo una atmosfera de aire.

2.2.7. Espectroscopia Infrarroja

Las posiciones relativas de los átomos en un material no son fijas, sino que oscilan continuamente como consecuencia de un conjunto de vibraciones y rotaciones alrededor de los enlaces interatómicos.

La energía de radiación infrarroja excita las transiciones vibracionales y rotacionales, pero no excita a las transiciones electrónicas. La espectroscopia infrarroja se basa en la absorción de la radiación infrarroja por la muestra asociada a dichos modos vibracionales característicos. Como resultado, el arreglo atómico experimenta un cambio neto en su momento dipolar provocando transiciones en los estados de energía vibracionales y rotacionales. Estos cambios dependen del tipo de enlace, polaridad de la molécula, grupos funcionales o arreglo cristalino.

Para el caso del análisis de muestras en forma de gas, la pobre interacción entre las moléculas resulta en un espectro bien definido que consta de una serie de bandas estrechas atribuidas a los diferentes modos vibracionales activos en infrarrojo. De forma opuesta, para muestras líquidas y sólidas con frecuencia se observan bandas anchas y/o hombros debido a que los desplazamientos atómicos están más restringidos⁷⁸.

En general, se identifican dos tipos principales de vibraciones en los arreglos atómicos: 1) el de tensión, que supone un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace interatómico, estos pueden ser de tipo simétrico o antisimétrico; 2) los de flexión, asociados a cambios en el ángulo entre dos enlaces interatómicos, estos a su vez pueden ser de tipo balanceo, tijereteo, aleteo y de torsión⁷⁹.

En los últimos años, el uso de la técnica de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR, por su acrónimo en inglés) se ha extendido debido a que la incorporación de un interferómetro introduce ventajas significativas como: 1) capacidad de detección y análisis de potencias de radiación mayores comparado con los instrumentos dispersivos, 2)

reducción de la relación ruido-señal, 3) incremento en la resolución espectral, 4) incremento en la rapidez de adquisición de datos (< 1 s), y 4) mayor reproducibilidad.

Las muestras obtenidas en este estudio fueron analizadas por espectroscopia FT-IR utilizando un espectrofotómetro Bruker Vertex 70 en modo de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). Las mediciones se realizaron en un intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , con un promedio de 10 registros y con una resolución nominal de 8 cm^{-1} .

2.2.8. Espectroscopia de Reflectancia Difusa

La Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite conocer las propiedades ópticas de materiales opacos, muestras que están en forma de polvos, superficies rugosas o películas de superficie no especular.

Cuando se hace incidir un haz de luz sobre una muestra sólida de superficie microscópicamente rugosa, los rayos se reflejarán y dispersarán en diferentes direcciones a pesar de que cada rayo siga el fenómeno de reflexión especular como se muestra en la [Figura 2.10](#), esto se debe a que en ángulo respecto al plano de reflexión será diferente en función de la textura local

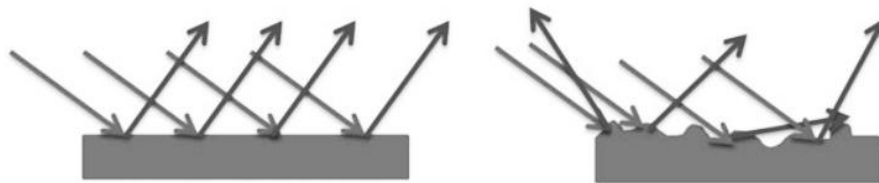


Figura 2.10. Reflexión especular de una superficie. a) Lisas. b) Superficie rugosa⁸⁰.

En una muestra en forma de polvos el fenómeno es similar a la de un sólido de superficie rugosa, pues dado que hay una gran cantidad de partículas, la reflexión especular de los haces será en todas direcciones, en correspondencia a su orientación aleatoria.

Las mediciones de reflectancia difusa se realizan empleando una esfera integradora acoplada a un espectrofotómetro UV-Vis (ver [Figura 2.11](#)). La muestra de interés se ilumina con luz monocromática y se determina la proporción de luz que refleja el espécimen para cada longitud de onda en el intervalo de interés, discerniendo la luz difusa y de la especular.

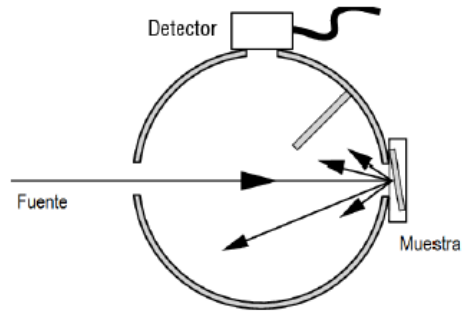


Figura 2.11. Diagrama esquemático de una esfera integradora empleada en espectroscopía de reflectancia difusa.

Para describir la intensidad de la reflexión difusa en términos cuantitativos, se han desarrollado varios formalismos, el más utilizado es el denominado K-M desarrollado por Kubelka y Munk. En este modelo se considera una muestra infinitamente gruesa, de modo que el soporte no tiene influencia en el valor de la reflectancia (R). La ecuación Kubelka – Munk a cualquier longitud de onda bajo estas condiciones se establece como⁸¹:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (2.2)$$

donde K y S son los coeficientes de dispersión y absorción, respectivamente, $F(R_{\infty})$ es la función de reemisión, o función K-M y R_{∞} está definida por:

$$R_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{referencia}} \quad (2.3)$$

de acuerdo con la teoría de estructuras de bandas, el coeficiente de absorción lineal de los materiales está relacionado con su energía de brecha prohibida E_g mediante la ecuación 2.4:

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (2.4)$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, C es una constante de proporcionalidad y n toma valor de 2 o $\frac{1}{2}$ para semiconductores de transición indirectas o directa, respectivamente. Cuando el material dispersa luz en forma totalmente difusa, el coeficiente K es igual a 2α , y considerando que el coeficiente de dispersión S sea constante en el intervalo de longitud de onda analizado, a partir de las ecuaciones 2.3 y 2.4 se obtiene la siguiente expresión:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n} = C(h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

Así, mediante el tratamiento del espectro de reflectancia difusa de muestras rugosas o en polvo es posible estimar el valor de su energía de brecha prohibida. Esto se realiza determinando la intersección del ajuste lineal de la región asociada al borde de absorción con el eje de energía en una gráfica $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$ contra $h\nu$.

Para evaluar las características ópticas de las muestras sintetizadas se utilizó un espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado con una esfera integradora DRA-CA-30I, tamaño de paso de 0.2 nm, velocidad de barrido de 120 nm min⁻¹. En las mediciones se utilizó una pantalla de cuarzo de grado óptico de alta pureza para evitar señales espurias en los espectros adquiridos.

2.3. Mecanismo de Crecimiento: Algoritmo de Selección Evolutiva

Con la finalidad de modelar el mecanismo de crecimiento para las películas LDH, se diseñó un algoritmo de dos pasos que genera automáticamente estructuras tridimensionales (3D), denominado de Selección Evolutiva. En el primer paso, un conjunto de celdas no superpuestas (semillas) con orientación aleatoria se distribuyen uniformemente sobre una superficie plana (sustrato). Las características geométricas de las celdas virtuales se diseñaron para producir un conjunto de celdas hexagonales que se asemejan a las estructuras de LDH (ver [Figura 2.12](#)). La morfología característica de estos materiales (láminas o placas hexagonales) indican que la tasa de crecimiento más rápida se encuentra a lo largo de las direcciones $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ ⁸². En correspondencia, el crecimiento del cristal a lo largo de las direcciones $\langle 0001 \rangle$ fue limitado en las celdas virtuales. En el segundo paso, un número predeterminado de celdas (unidades de crecimiento) se coloca iterativamente en sitios disponibles elegidos al azar. La lista de estos corresponde a las coordenadas de los sitios vacíos contiguos a las celdas colocadas previamente, que cumplen con los siguientes requisitos: 1) sus coordenadas (x, y) se encuentran dentro de los límites del sustrato y 2) el volumen de la celda asociada no se superpone con el de una celda colocada previamente. El proceso iterativo continúa hasta que las unidades de crecimiento se agotan o no hay sitios disponibles.

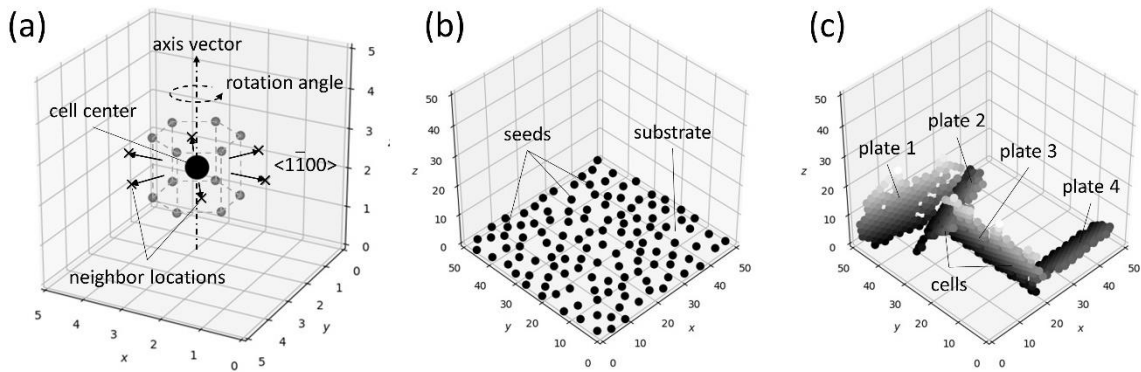


Figura 2.12. Esquema de las etapas del código de selección evolutiva. a) Celda virtual implementada en el código de selección evolutiva. b) Celdas semilla depositadas en la superficie del sustrato (área del sustrato = 50 unidades x 50 unidades; número de semillas = 125; número de unidades de crecimiento = 0). c) Estructura generada por el código de selección evolutiva (área del sustrato = 50 unidades x 50 unidades; número de semillas = 4; número de unidades de crecimiento = 500)⁸³.

El algoritmo arriba descrito se implementó en el lenguaje de programación Python 3.7.6 (ver [Apéndice A](#)). En este estudio, el área del sustrato y el número de celdas semillas se establecieron en 50 unidades x 50 unidades y 125, respectivamente. El número de unidades de crecimiento se varió para emular diferentes condiciones de síntesis.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1. Influencia de los Parámetros de Síntesis Hidrotermal en la Formación de Películas ZnAl-LDH: Concentración de Precursores y Temperatura de Reacción

En este apartado se presentan y discuten los resultados de las caracterizaciones de las películas crecidas sobre sustratos de aluminio por la ruta hidrotermal empleando diferentes valores de concentración de las sales precursoras C (2.5, 5.0 y 10.0 mM) y temperaturas de reacción T_R (50, 80 y 110 °C), ello con la finalidad de conocer los efectos de estos parámetros de síntesis en la microestructura de las películas resultantes.

El sistema de reacción hidrotermal brindó control de la temperatura de reacción, estabilidad y reproducibilidad de los materiales. La [Figura 3.1](#) presenta una fotografía de la apariencia de las películas obtenidas empleando diferentes condiciones de síntesis. El anillo alrededor de las perforaciones se debe a la fricción entre el sustrato de Al y los separadores de PTFE utilizados durante la reacción hidrotermal.

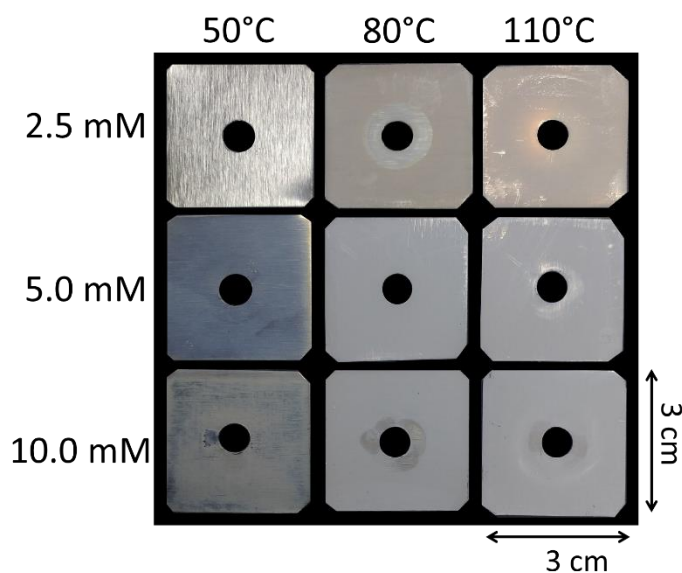


Figura 3.1. Fotografías representativas de las muestras obtenidas usando diferentes concentraciones de precursores y temperaturas de reacción⁸³.

Después de la síntesis hidrotermal, las láminas de aluminio anodizado inmersas en el medio de reacción presentaron la formación de una película en ambas caras. En general el aspecto de la película depende de las condiciones de síntesis, tornándose más homogénea y gruesa conforme se incrementa la concentración de precursores y/o la temperatura de reacción. Así, empleando una $C = 10.0$ mM y $T_R = 110$ °C, una película blanca cubre totalmente el sustrato, mientras que a una $C = 2.5$ mM y $T_R = 50$ °C, la película es imperceptible a simple vista.

Empleando la misma metodología se realizaron experimentos adicionales. En particular, se observó la formación de precipitados en la solución precursora si la concentración de las sales es mayor a 20 mM. Lo anterior, se atribuye a un proceso de nucleación homogénea por parte de los precursores. Además, se identificó que la agitación en el reactor hidrotermal es un factor importante para la formación de películas homogéneas.

El pH inicial de la solución precursora fue similar para las diferentes muestras obtenidas, incrementando de 6.5 a 6.7 cuando la concentración de HMTA (principal fuente de grupos OH⁻) cambió de 2.5 a 10.0 mM. De acuerdo con Wu *et al.*⁵², para lograr la formación de estructuras LDH es necesario contar con un pH inicial por arriba de 9. Sin embargo, en este estudio se demuestra que es posible la formación de películas de LDH inclusive en medios ligeramente ácidos empleando una concentración de precursores de al menos 5.0 mM y temperatura de reacción de 50 °C. Al finalizar las diferentes síntesis, se registró una ligera acidificación del medio de reacción, la cual fue más notoria en las muestras sintetizadas a una temperatura de 110 °C. Lo anterior, se atribuye a una reducción de grupos hidroxilo presentes en el medio de reacción al obtenerse una mayor cantidad de fase LDH.

3.1.1. Propiedades Estructurales

Los patrones de rayos-X de las muestras con diferentes condiciones de síntesis se exponen en la [Figura 3.2](#). En los difractogramas se observan dos reflexiones en 38.5 y 44.6°. Estos picos coinciden con las reflexiones 111 y 200 de la fase *c*-Al (JCPDS No. 04-0787) que

está asociada con el sustrato metálico. Además, aparece un conjunto de picos en 10.1, 20.2, 33.9 y 35.0°, los cuales se identificaron como reflexiones de la fase ZnAl-LDH (JCPDS No. 38-0486). Comparando los difractogramas de las películas obtenidas, se observa que las reflexiones asociadas a la fase ZnAl-LDH incrementan su intensidad con la temperatura de reacción y/o la concentración de precursores en relación con las asociadas al soporte de Al. Lo anterior se atribuye principalmente al incremento en el grosor de las películas, en correspondencia al aspecto de las muestras obtenidas (ver [Figura 3.1](#)).

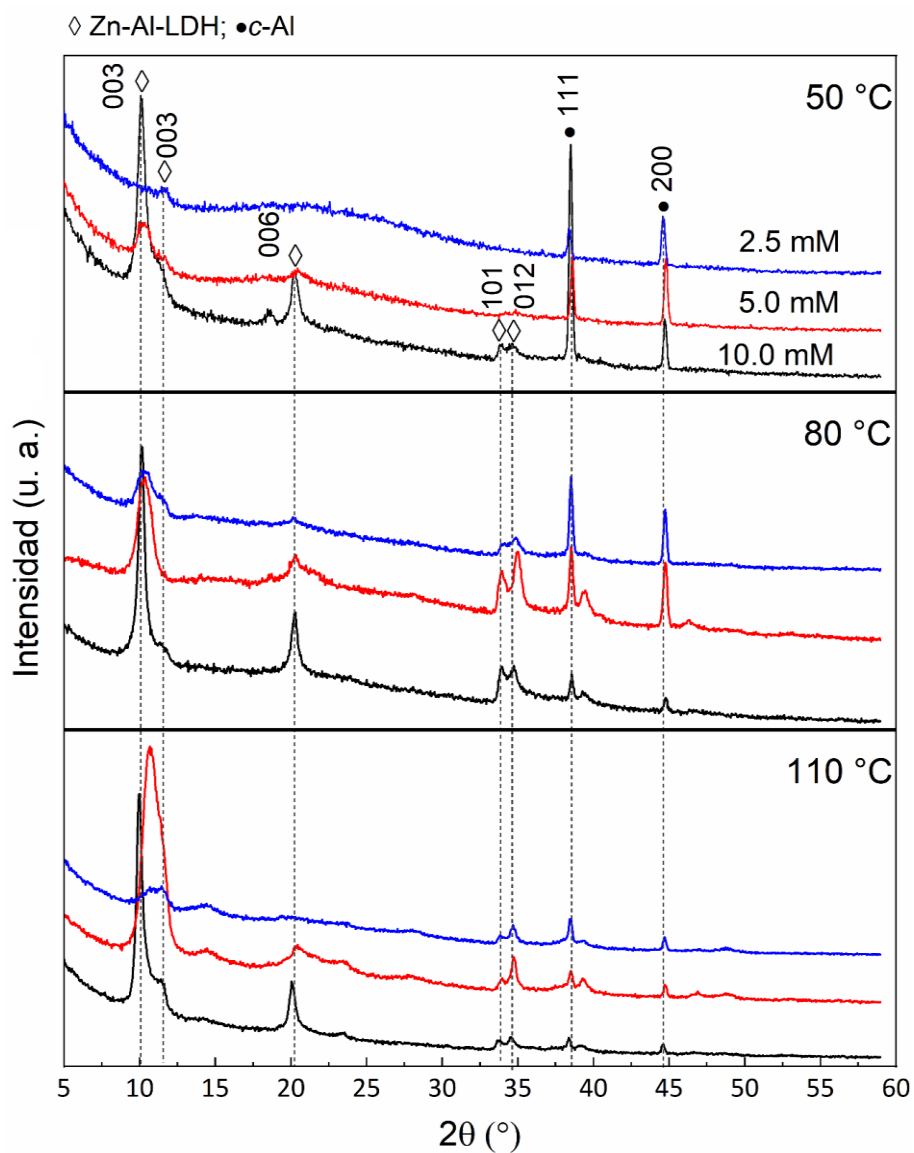


Figura 3.2. Patrones de rayos-X de las películas crecidas sobre sustratos de aluminio utilizando diferentes concentraciones de precursores y temperaturas de reacción.

Asimismo, en la mayoría de los patrones se aprecia un hombro en torno a 10.29° , que corresponde a los planos basales 003 de la estructura tipo-hidrotalcita. La observación de diferentes reflexiones alrededor 10° se atribuye a la presencia de dos o más clases de especies aniónicas en el espaciamento interlaminar de las estructuras de LDH¹¹. Para su posible identificación se realizó la deconvolución de estas señales en las muestras obtenidas (ver Figura 3.3). Luego, mediante la ley de Bragg se calculó el espaciamento o distancia interplanar d_{003} , seguido de un comparativo con los valores reportados de estructuras con diferentes tipos de aniones. En la Tabla 3.1 se presentan los valores obtenidos de estos parámetros.

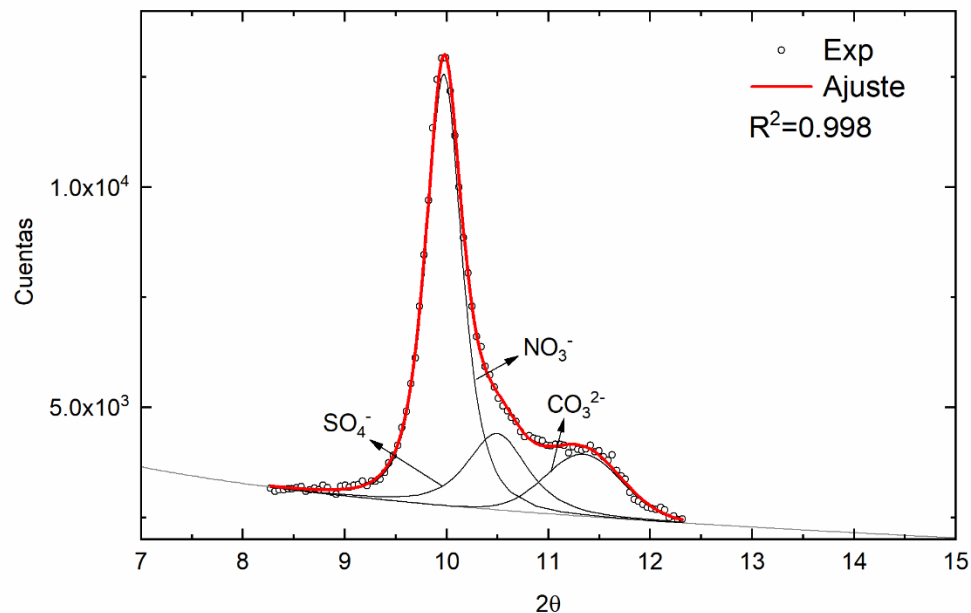


Figura 3.3. Deconvolución de la reflexión 003 de la muestra obtenida con $C = 10.0 \text{ mM}$ y $T_R = 110^\circ\text{C}$.

De acuerdo con Miyata⁸⁴, las distancias interplanares d_{003} para estructuras LDH conteniendo aniones CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y NO_3^- son de 7.65, 8.58 y 8.79 Å, respectivamente. Comparando estos datos con los valores del espacio basal de la fase LDH presente en las muestras obtenidas a concentraciones de 2.5 y 5.0 mM, y temperaturas de reacción de 50, 80 y 110 °C, se determina que éstas contienen principalmente iones CO_3^{2-} y SO_4^{2-} . La ausencia (o baja cantidad) de iones NO_3^- en estas muestras se atribuye a cambios en la concentración

de los aniones a lo largo de la síntesis, aunado a que las estructuras LDH muestran mayor afinidad por los aniones CO_3^{2-} y SO_4^{2-} en comparación con el ion NO_3^- ¹¹.

Tabla 3.1. Valores del espacio basal (d_{003}) de la fase ZnAl-LDH determinado a partir de la deconvolución de la reflexión 003 para las muestras obtenidas empleando diferentes concentraciones de precursores (C) y temperaturas de reacción (T_R). 2θ : ángulo de difracción; R^2 : coeficiente de determinación del ajuste; R_{Int} : intensidad relativa respecto a la reflexión 003 de mayor intensidad.

Muestra		2θ (°)	d_{003} (Å)	R^2	R_{Int}	Asignación	
T_R (°C)	C (mM)						
50	2.5	10.55	8.38	0.57	0.57	SO_4^{2-}	
		11.66	7.59		1.00	CO_3^{2-}	
	5.0	10.21	8.67	0.949	1.00	SO_4^{2-}	
		11.49	7.00		0.26	CO_3^{2-}	
	10.0	10.13	8.73	0.997	1.00	NO_3^-	
		10.46	8.46		0.13	SO_4^{2-}	
		11.31	7.82		0.17	CO_3^{2-}	
	80	2.5	10.34	8.55	0.975	1.00	SO_4^{2-}
			11.46	7.72		0.34	CO_3^{2-}
5.0		10.75	8.23	0.995	0.18	SO_4^{2-}	
		10.28	8.61		1.00	CO_3^{2-}	
10.0		10.07	8.79	0.998	1.00	NO_3^-	
		10.74	8.24		0.06	SO_4^{2-}	
		11.41	7.76		0.03	CO_3^{2-}	
110		2.5	10.73	8.24	0.960	0.92	SO_4^{2-}
			11.58	7.64		1.00	CO_3^{2-}
	5.0	10.69	8.28	0.998	1.00	SO_4^{2-}	
		11.54	7.67		0.46	CO_3^{2-}	
	10.0	10.12	8.74	0.998	1.0	NO_3^-	
		10.65	8.31		0.18	SO_4^{2-}	
11.49		7.70	0.14		CO_3^{2-}		

De acuerdo con los datos mostrados en la [Tabla 3.1](#), el espacio interlaminar de la fase LDH obtenida a concentraciones de 2.5 y 5.0 mM contiene principalmente aniones CO_3^{2-} y SO_4^{2-} . Si bien, los precursores utilizados son fuente de iones nitrato, la presencia de aniones

carbonato en la región interlamilar puede atribuirse a carbono atmosférico disuelto en el medio de reacción. Por su parte, la fuente de aniones SO_4^{2-} probablemente se deba a azufre presente en la superficie del soporte incorporado durante el proceso de anodizado con ácido sulfúrico (H_2SO_4). Así, cuando se lleva a cabo la síntesis hidrotérmal, el azufre se libera al medio de reacción formando iones sulfato. Con el fin de corroborar la presencia de azufre en el soporte, se le realizó un análisis y mapeo elemental por EDS (ver Figura 3.4). Los resultados evidencian la presencia de C, O, Al y S, en cantidades de 6.04, 60.11, 30.28 y 3.56 at.%, respectivamente. El mapeo elemental correspondiente a S revela que, al igual que el aluminio, este se encuentra distribuido homogéneamente en toda la superficie del soporte, facilitando su incorporación en la película LDH.

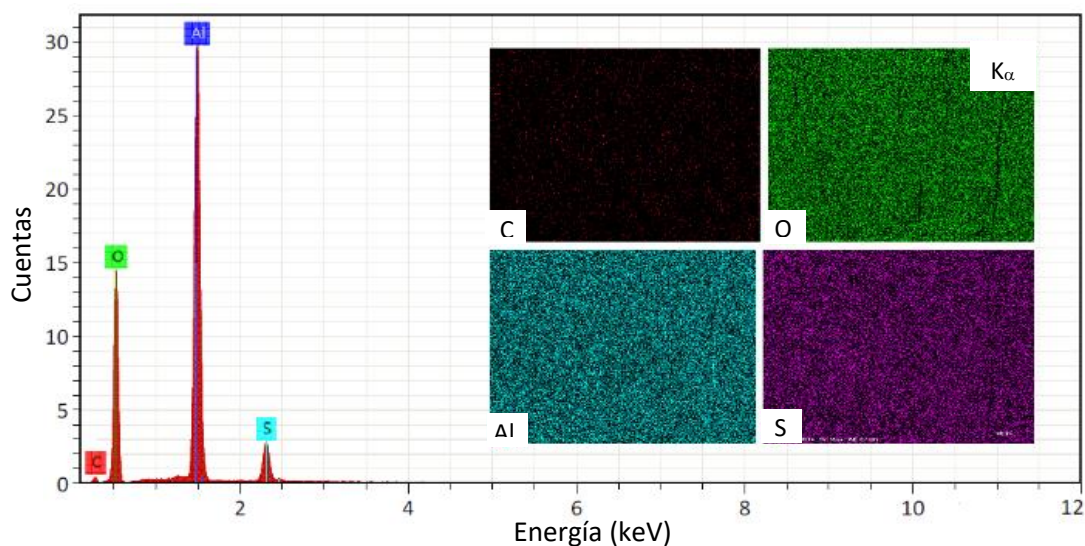


Figura 3.4. Espectro EDS y mapeo elemental del soporte de aluminio anodizado.

Las intensidades relativas de las reflexiones 003 indican que, al incrementarse la concentración de precursores hasta un valor de 10.0 mM los iones NO_3^- predominan en la estructura. Esto se atribuye al agotamiento de las especies carbonato y sulfato conforme se precipita la fase LDH y al aumento de iones NO_3^- disponibles, en correspondencia al incremento en la concentración de las sales precursoras. En este punto es de resaltar que, los materiales LDH con aniones nitrato son deseables en el desarrollo de sistemas

dosificadores de fármacos³² o absorbentes de contaminantes, ya que han demostrado un mejor desempeño que aquellos formados con CO_3^{2-} .

Las diferencias entre los valores de d_{003} de cada anión mostrados en la [Tabla 3.1](#) pueden atribuirse a la cantidad de aniones localizados en la región interlaminar, por ejemplo, para el caso del anión NO_3^- monovalente es necesario la incorporación de una mayor cantidad de estas especies para equilibrar el exceso de carga positiva de la lámina tipo brucita. Por otra parte, la relación molar de los cationes y la cantidad de agua presente en la estructura influyen también en la separación de los planos basales.

3.1.2. Propiedades Vibracionales

La técnica de espectroscopia infrarroja es una herramienta recurrente para la caracterización de los materiales LDH. Entre los modos vibracionales activos en infrarrojo están los asociados a la red octaédrica, los grupos hidroxilo y los aniones interlaminares. En la [Figura 3.5](#) se presentan los espectros FT-IR de las muestras sintetizadas a diferentes concentraciones de precursores y temperatura de reacción en la región de 4000 a 400 cm^{-1} .

De acuerdo con la estructura y composición de los materiales LDH, estos presentan una banda intensa en la región de 2700 - 3750 cm^{-1} conocida como la zona de tensión de los grupos hidroxilo (ν_{OH})⁸⁵. En la [Figura 3.5](#) se observa que en todas las muestras aparece una banda ancha entre 3367 - 3421 cm^{-1} , la cual se atribuye al modo vibracional de tensión metal-OH de la estructura LDH superpuesta a la banda asociada a los grupos OH del agua de hidratación y a la adsorbida por el material. Por otra parte, la banda centrada en 1639 cm^{-1} se debe al modo de flexión ($\delta_{\text{H-OH}}$) del agua interlaminar.

Los aniones presentes pueden ser identificados en la región de frecuencia característica oxo-anión (1000 cm^{-1} - 1800 cm^{-1})⁸⁶. En el espectro infrarrojo de las muestras se observa una banda en torno a 1365 cm^{-1} , que se atribuye al modo vibracional de tensión ν_3 del anión NO_3^- , cuya frecuencia ha sido reportada $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ ^{13,22}. La disminución en la frecuencia de vibración puede deberse a las interacciones débiles del anión con las moléculas de agua interlaminar y a las capas de hidróxido de la estructura. Para el caso del anión CO_3^- , se ha reportado una banda IR alrededor de 1360 cm^{-1} que se superpone al modo

$\nu_3\text{-NO}_3^-$, la cual ha sido asignada al modo de vibración de tensión (ν_3) del grupo O-C-O⁸⁷. Lo mismo sucede para los modos vibraciones ν_2 y ν_4 de ambos aniones, reportados alrededor de 850 cm^{-1} - 880 cm^{-1} y 670 cm^{-1} - 690 cm^{-1} , respectivamente¹³. Por lo anterior, si bien el incremento en la intensidad de la banda IR alrededor de 1350 cm^{-1} puede atribuirse a una mayor cantidad de iones nitrato, no puede eliminarse la contribución de los aniones CO_3^- .

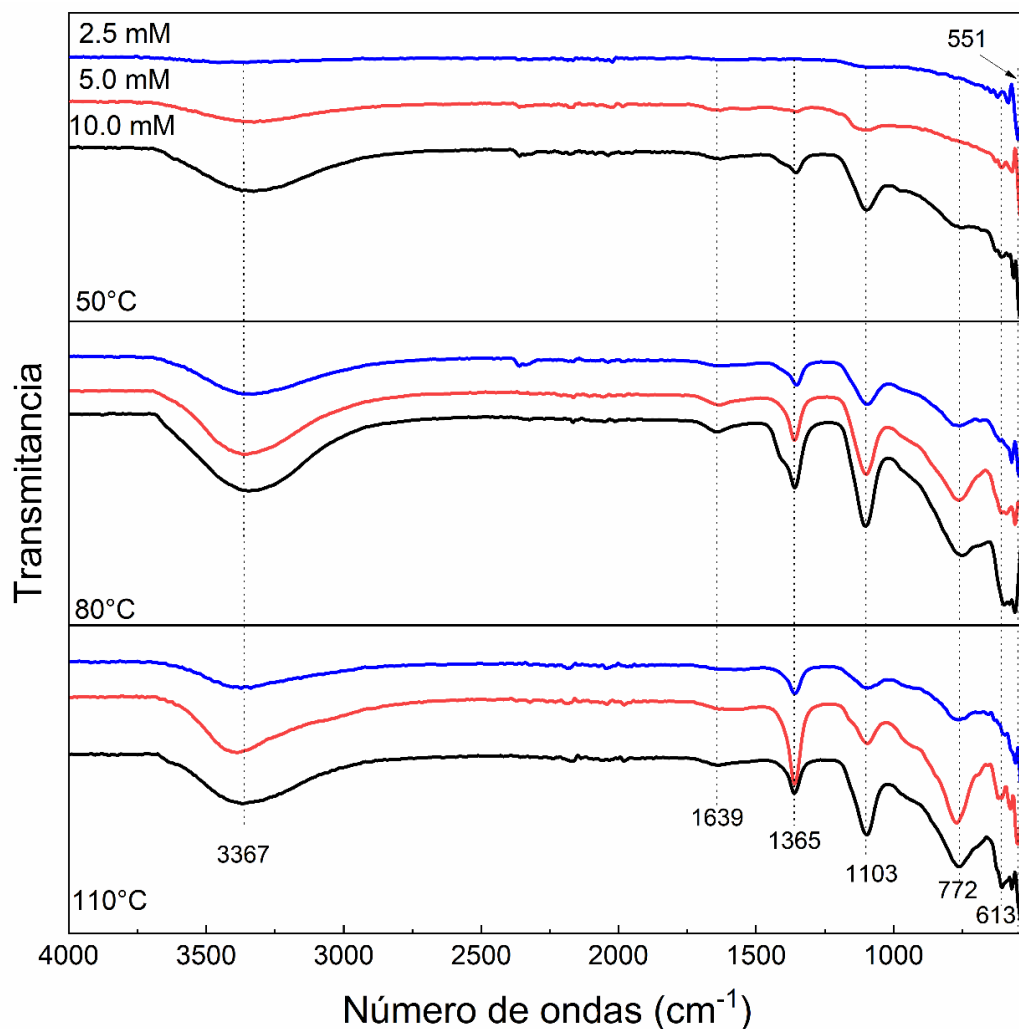


Figura 3.5. Espectros FT-IR de las películas sintetizadas utilizando diferentes concentraciones de precursores y temperaturas de reacción.

La banda localizada en 1103 cm^{-1} se atribuye al modo normal de vibración ν_3 del anión SO_4^{2-} , el cual se ha reportado con una frecuencia de 1110 cm^{-1} a 1126 cm^{-1} ¹³. Esta banda IR confirma la presencia del anión SO_4^{2-} en las películas sintetizadas en

correspondencia con los patrones de difracción. Adicionalmente, el grupo sulfato presenta un modo de tensión activo en infrarrojo (ν_4) reportado con una frecuencia de $\sim 610\text{ cm}^{-1}$. Aunque la banda localizada en 613 cm^{-1} puede atribuirse a dicho anión, las láminas tipo-bayerita presentan un modo vibracional de tensión M-OH en $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ ^{13,88}. Por lo que la banda atribuida al modo $\nu_4\text{-SO}_4^{2-}$ no puede resolverse completamente.

En la región comprendida entre 900 y 520 cm^{-1} se identifican dos bandas más localizadas en 772 y 551 cm^{-1} . Éstas también son atribuidas a los modos de tensión del Al-OH, análogos a los observados en la bayerita natural (764 y 555 cm^{-1}) y la brucita (575 cm^{-1} - 550 cm^{-1}) ⁸⁵. Finalmente, la banda en 608 cm^{-1} se atribuye al modo vibracional de la interacción Zn-OH ²².

Una característica notoria de los espectros infrarrojos mostrados en la [Figura 3.5](#) es el aumento progresivo de la intensidad con el incremento en la concentración de las sales precursoras, esto puede estar asociado a la longitud de la trayectoria en el medio absorbente, esto es, el incremento progresivo del grosor de las películas crecidas.

3.1.3. Morfología

Las características morfológicas de las muestras fueron estudiadas por SEM. En la [Figura 3.6 \(a\)](#) se presenta la apariencia de la superficie del soporte de Al anodizado antes del crecimiento y en la [Figura 3.6 \(b-c\)](#) se muestra el aspecto de una película representativa obtenida por el método hidrotérmal ($C = 10.0\text{ mM}$ y $T_R = 80\text{ }^\circ\text{C}$), en la cual se aprecia la formación de nanoestructuras distribuidas homogéneamente en la superficie del sustrato.

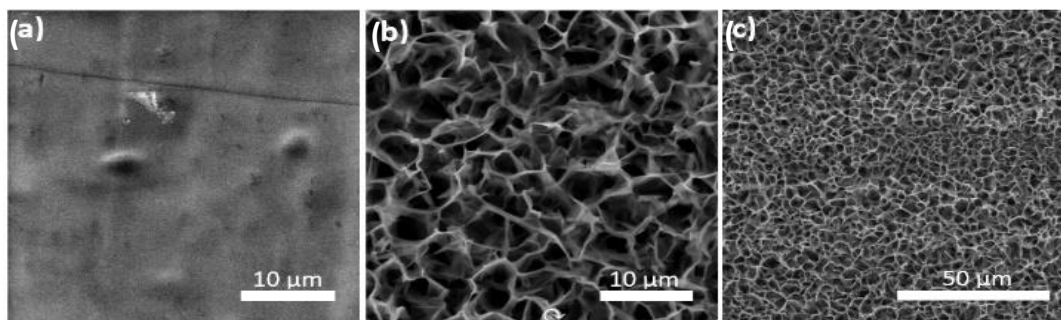


Figura 3.6. Micrográficas SEM de (a) sustrato de Al anodizado, (b) nanoestructuras crecidas sobre el sustrato de Al y (c) vista panorámica de la mismas.

La [Figura 3.7](#) presenta micrografías SEM representativas de las muestras obtenidas usando diferentes condiciones de síntesis. El análisis revela que las películas que crecen sobre los sustratos metálicos están constituidas por entramados de nanohojas de ZnAl-LDH interconectadas.

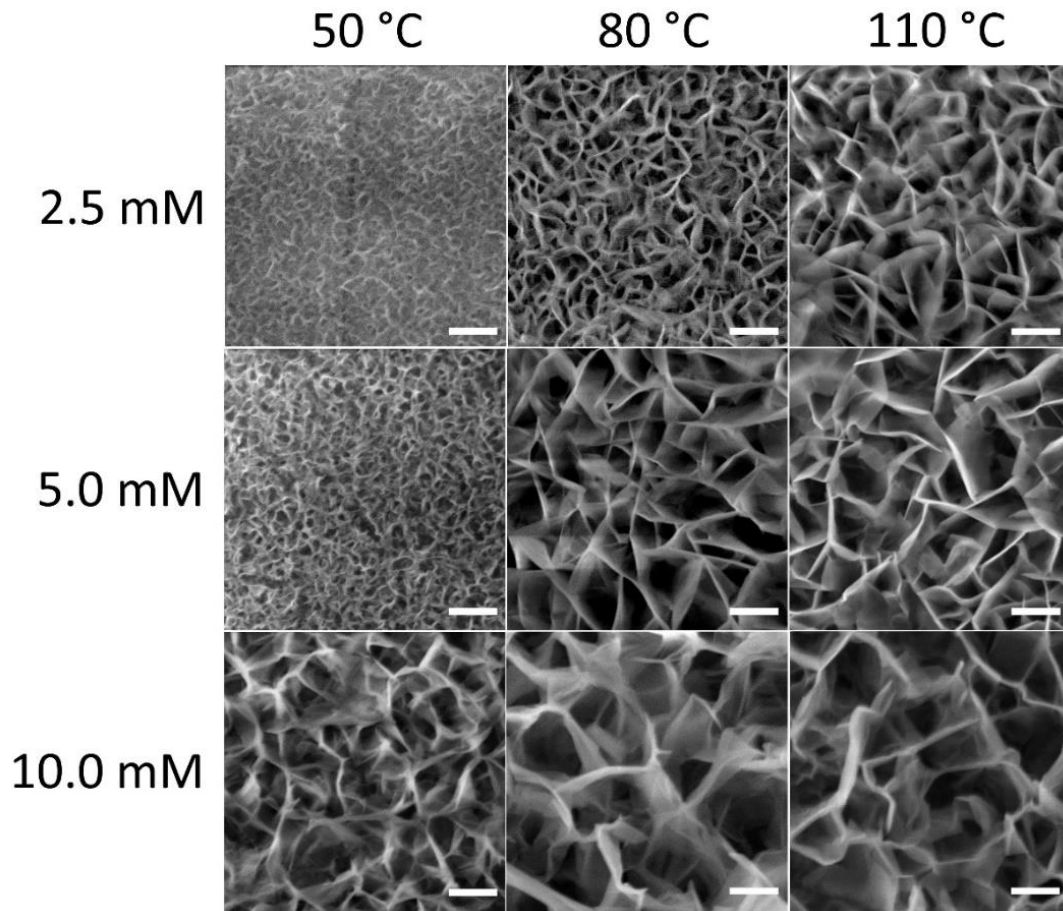


Figura 3.7. Micrografías SEM de estructuras de ZnAl-LDH crecidas en sustratos de Al anodizado usando diferentes concentraciones de precursor y temperatura de reacción. Las barras de escala representan $2 \mu\text{m}$ ⁸³.

Estas estructuras 2D tienden a presentar orientación vertical. Curiosamente, sus patrones de rayos-X no sugieren esta característica en la textura. El efecto más notable al cambiar las condiciones de síntesis es el tamaño aparente de las cavidades generadas por los entramados, el cual aumenta con ambos parámetros: C y T_R . El tamaño aparente de las cavidades puede estar relacionado con el número de nanohojas interconectadas por unidad

de área transversal, esto es, un menor número de nanohojas genera estructuras con cavidades más grandes. El efecto de la reducción del tamaño de las cavidades en esta clase de ensamblajes nanoestructurados fue también observado por Yu *et al.*⁸⁹ al disminuir la concentración de los precursores.

El grosor promedio de las nanohojas que constituyen las películas LDH crecidas a una $C = 10.0$ mM y $T_R = 50$ °C es de ~ 120 nm. Este incrementa a ~ 160 nm al elevar la temperatura de reacción a 110 °C. Éstas dimensiones son comparables a las obtenidas por Feng *et al.*⁶⁰ y Bayan *et al.*^{59,90} Finalmente, se observa que todas las estructuras se conforman por un entramado de nanohojas interconectadas a diferentes ángulos de inclinación, posiblemente esta clase de autoensambles podría proporcionar un medio continuo para los portadores de carga, y por lo tanto, incrementar la actividad fotocatalítica⁸⁹.

La reproducibilidad en la obtención de las nanoestructuras fue evaluada. La [Figura 3.8](#) presenta micrografías características de nanoestructuras crecidas independientemente empleando una $C = 10.0$ mM y $T_R = 110$ °C (d1 y d2). Como se puede apreciar, en ambas muestras se logra la formación de una película con las mismas características morfológicas.

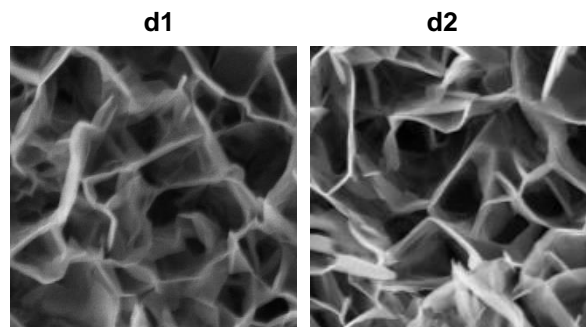


Figura 3.8. Micrografías SEM de nanoestructuras ZnAl-LDH obtenidas por el método hidrotérmal de manera independiente (d1 y d2) empleando las mismas condiciones de síntesis ($C = 10.0$ mM y $T_R = 110$ °C). Las barras de escala corresponden a 2 μ m.

Un estudio detallado de los crecimientos obtenidos en los sustratos utilizando la mayor concentración de precursores (10.0 mM) revela la formación de estructuras de morfología distinta a las nanohojas. Por ejemplo, en la cara superior de la muestra obtenida a una $T_R = 110$ °C, se observan dos clases de morfologías (ver [Figura 3.9 a](#)). La primera, son

el entramado interconectado de un grosor promedio de ~ 150 nm descrito previamente. Esta morfología se asocia al material tipo-hidrotalcita ZnAl-LDH. La segunda morfología característica es la de agujas de longitud promedio de ~ 6 μm . Estas estructuras se asocian a la precipitación de ZnO debido a la saturación del medio de reacción. Así, el análisis de SEM sugiere la formación de dos fases cuando se emplean valores de $C = 10.0$ mM. Para el caso de las caras inferiores, sólo se observó la formación de nanohojas interconectadas (ver [Figura 3.9 b](#)).

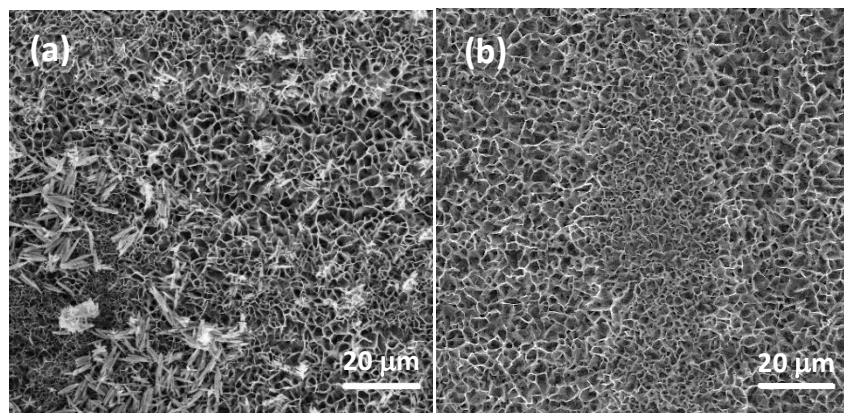


Figura 3.9. Micrografías SEM de las películas crecidas a $C = 10.0$ mM y $T_R = 110$ °C sobre el sustrato de Al anodizado. (a) cara superior y (b) cara inferior.

Los resultados descritos anteriormente son similares a los observados por Dutta *et al.*⁹¹, quienes reportaron una síntesis concomitante entre la formación de ZnAl-LDH y ZnO que se depositó por gravedad en nanodiscos del compuesto laminar. Lo anterior explicaría porque las estructuras elongadas sólo se observan en la cara superior de las muestras obtenidas, además soporta la hipótesis de la formación de cristales de ZnO por nucleación homogénea, su posterior crecimiento y deposición en la cara superior de los sustratos por sedimentación.

3.1.4. Propiedades Optoelectrónicas

Para la determinación de las características optoelectrónicas de las muestras se utilizó la técnica de DRS. En la [Figura 3.10](#) se muestran los espectros de reflectancia difusa de las muestras obtenidas empleando diferente concentración de precursores y temperatura de reacción. En el espectro DRS de la muestra sintetizada a una $T_R = 50\text{ °C}$ y $C = 10.0\text{ mM}$ se observa una considerable reducción de la reflectancia a partir de una longitud de onda (λ) de $\sim 265\text{ nm}$, mientras que, para el resto de las muestras obtenidas a esta misma temperatura de reacción, dicha característica es menos definida. La aparición de un borde de absorción es indicio de la presencia de una fase cristalina en la muestra. Otra característica de los espectros adquiridos es el patrón de interferencia observado en el rango de 390 nm a 600 nm , el cual es atribuido a múltiples reflexiones internas en la interfaz de la película ZnAl-LDH y la ventana de cuarzo empleada para la adquisición de los espectros, indicando un espesor de película homogéneo.

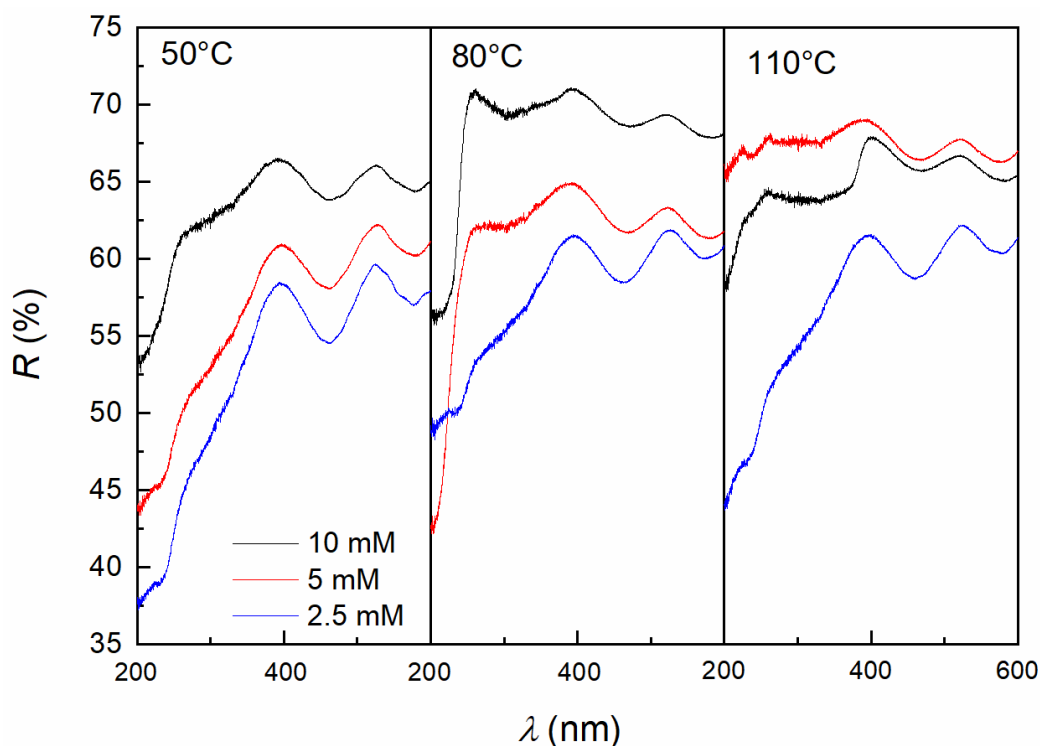


Figura 3.10. Espectros de reflectancia difusa de las películas crecidas sobre sustratos de aluminio utilizando diferentes concentraciones de precursores y temperaturas de reacción.

En los espectros de las muestras crecidas a una $T_R = 80\text{ }^\circ\text{C}$, y $C = 5.0$ y 10.0 mM (Figura 3.10) se observa el borde de absorción en $\sim 260\text{ nm}$. Finalmente, cuando las muestras son crecidas a 110°C , únicamente para aquella muestra obtenida a una concentración de 10.0 mM se observa un borde de absorción alrededor de 400 nm .

A partir de los espectros de reflectancia difusa obtenidos y empleando el formalismo de Kubelka-Munk se determinó el valor de la energía de brecha prohibida (E_g) de los materiales asociados a los bordes de absorción presentes. Para ello, se utilizó el software GapExtractor⁹², aplicando la metodología de línea base para muestras polifásicas. Los gráficos de Tauc correspondientes se muestran en la Figura 3.11.

Los valores estimados de E_g a partir del análisis de los espectros DRS para las distintas muestras se enlistan en la Tabla 3.2. Para el caso de las muestras que presentan un borde de absorción en el rango de 230 nm a 250 nm , esta característica óptica se atribuye a presencia del compuesto tipo-hidrotalcita $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH}$, cuya estimación de energía de brecha prohibida es de $\sim 5\text{ eV}$. Por otra parte, la variación en el valor de E_g para esta fase probablemente se deba a diferencias en la composición derivadas de los parámetros de crecimiento utilizados para cada caso^{22,24}.

Tabla 3.2. Energía de brecha prohibida (E_g) estimada de las fases presentes en las películas crecidas a diferente temperatura de reacción (T_R) y concentración de precursores (C).

T_R ($^\circ\text{C}$)	C (mM)	E_g (eV)
50	2.5	-
	5.0	-
	10.0	4.8(8)
80	2.5	-
	5.0	5.3(5)
	10.0	5.0(8)
110	2.5	-
	5.0	4.8(5)
	10.0	4.8(6) 5.5(4)

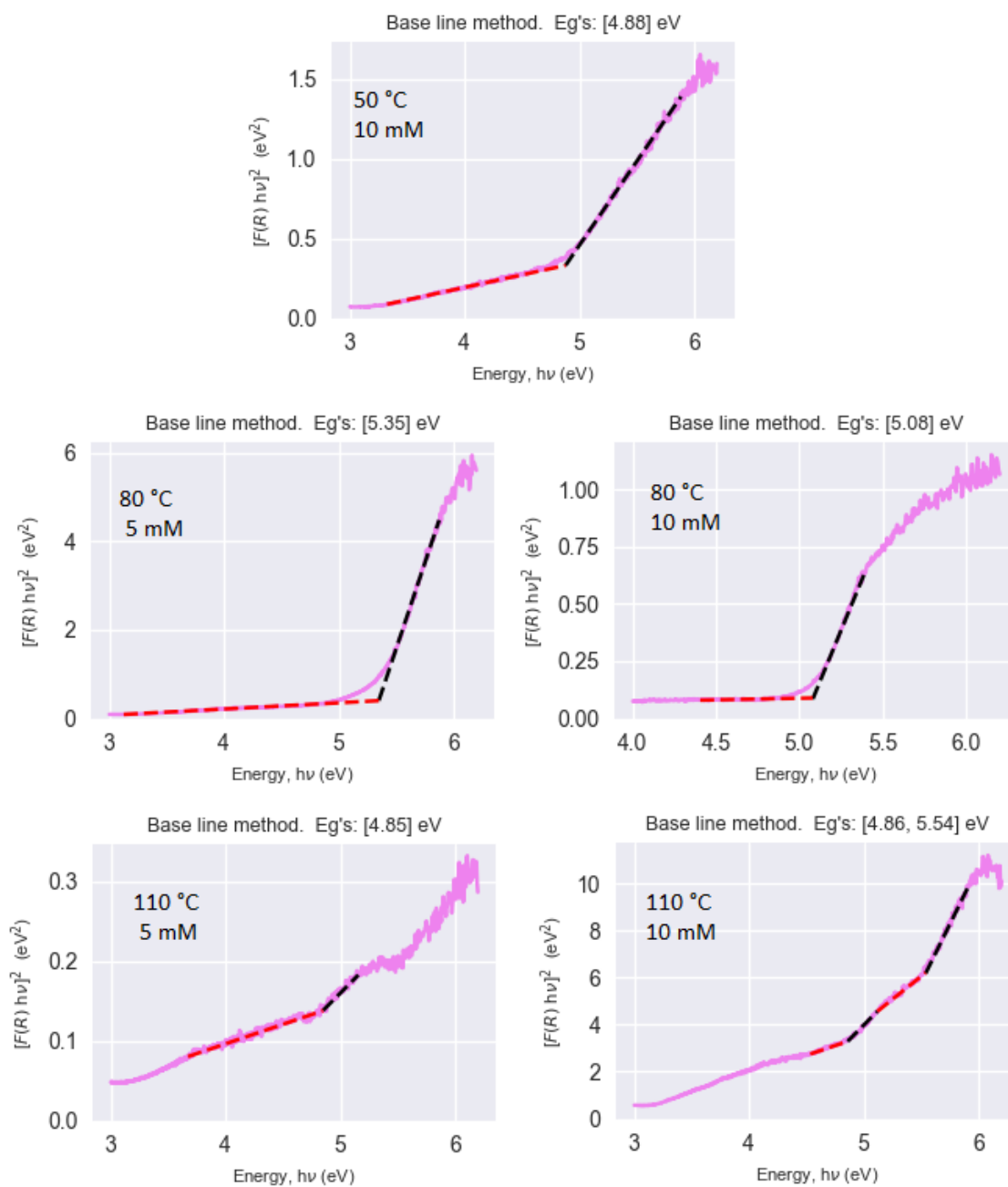


Figura 3.11. Gráficas de Tauc de las películas ZnAl-LDH obtenidas en diferentes condiciones de reacción.

3.2. Influencia de la Temperatura de Calcinación en las Películas ZnAl-LDH

Con la finalidad de estudiar la estabilidad térmica de las películas ZnAl-LDH, éstas se analizaron por las técnicas TGA/DCS. Para ello fue necesario removerlas del soporte al tiempo de evitar contaminación por óxido de aluminio, por lo que, las cuatro películas de mayor grosor aparente fueron seleccionadas para el análisis. Las muestras seleccionadas fueron: 1) $T_R = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 10.0\text{ mM}$; 2) $T_R = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 10.0\text{ mM}$; 3) $T_R = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 10.0\text{ mM}$ y 4) $T_R = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 5.0\text{ mM}$.

3.2.1. Película Sintetizada a T_R de $50\text{ }^\circ\text{C}$ y C de 10.0 mM

Los termogramas obtenidos para la muestra sintetizada a una $T_R = 50\text{ }^\circ\text{C}$ y $C = 10.0\text{ mM}$ se presentan en la [Figura 3.12](#).

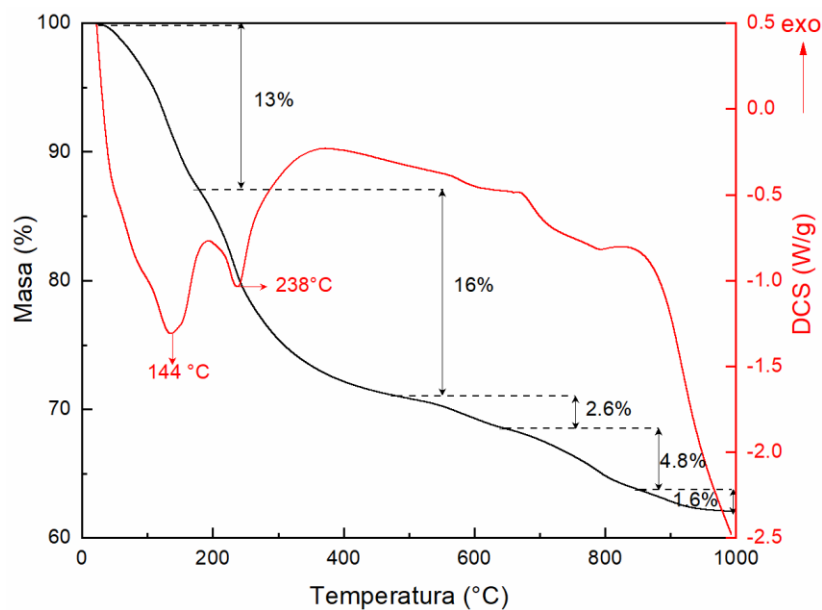


Figura 3.12. Curvas TGA-DSC de la muestra obtenida a $T_R = 50\text{ }^\circ\text{C}$ y $C = 10.0\text{ mM}$.

El diferencial termogravimétrico reveló cuatro eventos con pérdida de masa importante. El primer evento endotérmico inicia en *ca.* $95\text{ }^\circ\text{C}$ y termina en *ca.* $180\text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de transformación máxima en $144\text{ }^\circ\text{C}$ y una pérdida de masa del 13 %. Este evento se asocia al proceso de eliminación del agua adsorbida por la fase LDH. En el segundo evento endotérmico centrado en $238\text{ }^\circ\text{C}$, ocurre una pérdida de masa del 16 %, que inicia en *ca.* $210\text{ }^\circ\text{C}$ y culmina en *ca.* $385\text{ }^\circ\text{C}$. Este se relaciona tanto a la pérdida del agua interlamina

como a la deshidroxilación de la capa tipo brucita. Posterior a estos eventos se da la eliminación de los aniones presentes en la muestra. La suma de las contribuciones de las pérdidas de masa de todas las etapas es del 38 %.

Los eventos anteriores están en acuerdo a lo reportado previamente respecto a la descomposición térmica de un compuesto típico hidróxido doble laminar, la cual involucra procesos endotérmicos de deshidratación, deshidroxilación, y la remoción de aniones. En este sentido, se sabe que los procesos de deshidratación toman lugar en el rango de 100 °C - 300 °C, mientras que la deshidroxilación de las láminas tipo brucita ocurre entre 350 °C - 500 °C, superponiéndose a la descomposición de CO_3^{2-} a CO_2 . La temperatura de los dos primeros eventos endotérmicos puede variar en función del tipo de iones metálicos y su relación molar, así como del tipo de aniones involucrados¹³.

Por su parte Cavani *et al.*¹¹, reportan que la pérdida de los grupos hidróxido unidos a los cationes laminares y la descomposición de los aniones interlaminares, lleva a el colapso del arreglo laminar y conducen a la formación de una mezcla de óxidos metálicos. Los últimos eventos térmicos están relacionados a la descomposición total de la estructura laminar, la cristalización de los óxidos producidos⁹¹ y la formación de un compuesto tipo espinela a temperaturas ca. 1000 °C¹³.

3.2.2. Película Sintetizada a T_R de 80 °C y C de 10.0 mM

La curva de flujo calorífico versus temperatura de esta muestra (ver Figura 3.13) revela un proceso endotérmico que inicia ca. 95 °C, mostrando una mayor actividad en 169 °C y culminando ca. 190 °C. Este evento endotérmico se asocia al proceso de desorción de agua del compuesto $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH}$. Un segundo evento endotérmico ocurre en el rango de 200 °C a 255 °C, el cual se atribuye a la deshidratación interlaminar de la estructura LDH, mismo que conduce a una pérdida de masa del 5.3 %. El siguiente evento ocurre en un rango de 255 °C a 355 °C con un máximo del pico endotérmico en 303 °C y pérdida de masa del 8.2 % ha sido relacionado a la deshidroxilación de la estructura tipo brucita³². El resto de los eventos térmicos detectados están relacionados con la descomposición total de los nitratos

y recristalización de los óxidos presentes; la pérdida de masa acumulada a en el rango de 25 °C hasta 950 °C fue de 36 %.

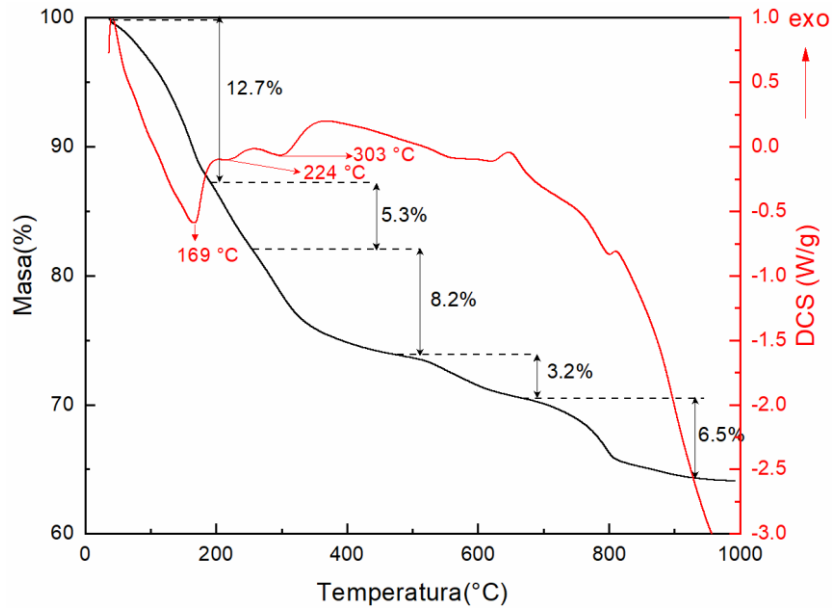


Figura 3.13. Curvas TGA-DSC de la muestra obtenida a $T_R = 80$ °C y $C = 10.0$ mM.

Yasaei *et al.*³², reportaron que el rango de la deshidroxilación de las láminas tipo brucita para una material ZnAl-NO₃-LDH preparado por el método de coprecipitación es 205 °C – 314 °C, al tiempo que inicia la formación de ZnO. Por su parte, Zhang *et al.*⁹³, indicaron que en el rango de 174 °C – 289 °C (con máximo en 263 °C) se inicia el proceso de pérdida de hidróxidos y descomposición de los nitratos, y a mayores temperaturas sobreviene la deshidroxilación total y la eliminación de los aniones nitrato de las capas restantes. Durante este último proceso es cuando se forman gradualmente los óxidos metálicos ZnO y ZnAl₂O₄.

3.2.3. Películas Sintetizadas a T_R de 110 °C y C de 5.0 y 10.0 mM

Las curvas TGA-DSC obtenidas para muestra ZnAl-LDH sintetizada a una $T_R = 110$ °C y $C = 5.0$ mM se presentan en la [Figura 3.14](#) y [3.15](#). Para el caso de esta muestra, se diferencia el evento térmico relacionado a la remoción del agua adsorbida (con un máximo en ~54 °C) y a la pérdida del agua interlamilar e inicio de la deshidroxilación, cuya pérdida de masa es del 14.1 % en un rango de temperatura de 91 °C a 226 °C con una mayor actividad en 184 °C. El tercer evento endotérmico donde ocurre la deshidroxilación total y eliminación de los

aniones presentes, así como el inicio de la formación de ZnO, sucede en un rango de temperatura de 226 °C a 482 °C con una velocidad de transformación máxima en 297 °C y con una pérdida de masa del 9.5%.

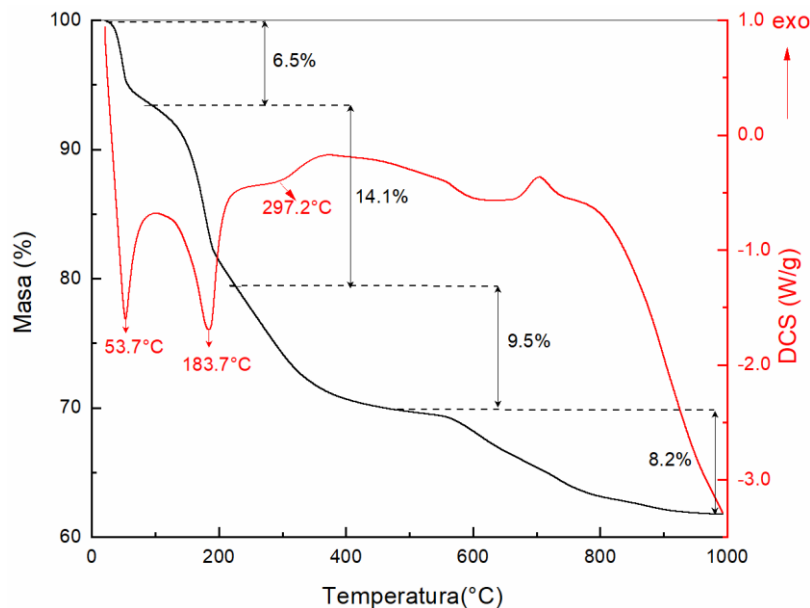


Figura 3.14. Curvas TGA-DSC de la muestra obtenida a $T_R = 110$ °C y $C = 5.0$ mM.

Los resultados anteriores son comparables a los obtenidos por Yasaei *et al.*³² para un material ZnAl-NO₃-LDH preparado por el método de coprecipitación. En su caso, la pérdida en masa asociada a la deshidroxilación y eliminación del anión NO₃⁻ fue de 15.2 % en un intervalo de temperatura de 205 °C - 459 °C. Por su parte, Zhang *et al.*⁹³ reportan que en el rango de 289 °C - 505 °C se da la deshidroxilación total y la eliminación de los aniones, y es durante este proceso que se forman gradualmente los óxidos metálicos.

Las curvas TGA-DSC para la muestra sintetizada empleando unas condiciones de crecimiento de $T_R = 110$ °C y $C = 10.0$ mM se presentan en la [Figura 3.15](#). Los termogramas sugieren cuatro eventos térmicos principales. El primer evento es de tipo endotérmico, con una pérdida en masa del 13.6 % en un rango de 26 °C - 201 °C (con un máximo pico endotérmico en 180 °C). Este se asocia al proceso de eliminación de agua adsorbida y al inicio de la pérdida del agua interlamilar en la estructura ZnAl-LDH. El segundo evento también es endotérmico y ocurre en un rango de 201 °C a 511 °C, con una pérdida en masa del 11 % y una liberación pronunciada de calor en ~285 °C. Este está asociado principalmente

a la deshidroxilación de la capa tipo brucita de los compuestos LDH, así como la eliminación de los aniones NO_3^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} presentes en la estructura, ocurriendo el colapso del arreglo laminar y formación de óxidos metálicos¹¹, como el ZnO.

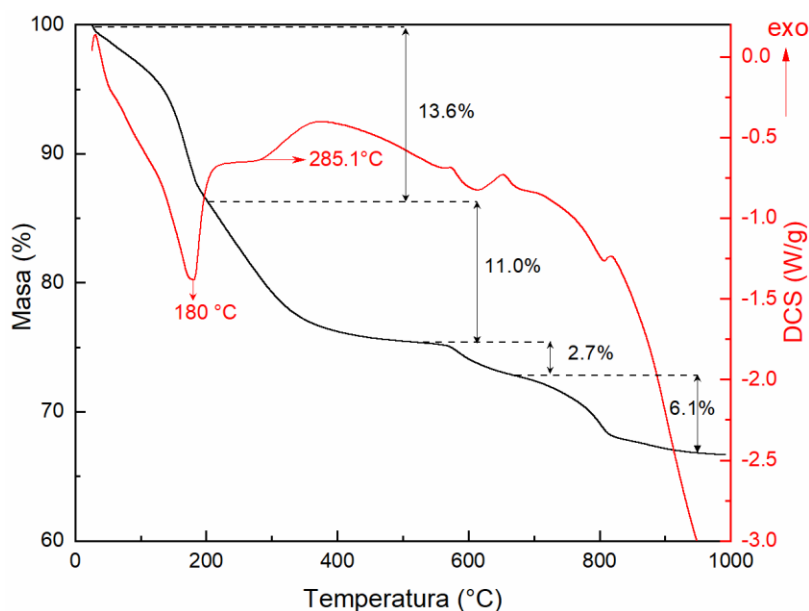


Figura 3.15. Curvas TGA-DSC de la película obtenida a $T_R = 110\text{ °C}$ y $C = 10.0\text{ mM}$.

Finalmente, los últimos eventos térmicos observados en las curvas TGA-DSC de las Figuras 3.13 y 3.14 están relacionados a la descomposición total de la estructura laminar, la cristalización de los óxidos producidos⁹¹ y la formación de un compuesto tipo espinela (ZnAl_2O_4) a temperaturas ca. 1000 °C ¹³.

El proceso de obtención de óxidos mixtos (OM) a partir de una descomposición controlada de compuestos LDH ha sido reportado como un método para obtener OM con mayor actividad catalítica que aquellos sintetizados con métodos convencionales como son las rutas químicas húmedas o cerámicas⁹⁴. Adicionalmente, los óxidos OM obtenidos por descomposición térmica de compuestos LDH son caracterizados por una alta área específica y dispersión homogénea de los cationes metálicos⁹⁵. Asimismo, la obtención de nanohojas de metales de transición mediante transformaciones topotácticas de precursores de LDH tiene la ventaja de una dispersión uniforme y ordenada de sitios activos, al tiempo que las nanoestructuras bidimensionales de LDH proporcionan un espacio confinado para el

crecimiento dirigido de otros materiales funcionales⁹⁶. Ante este escenario, es de interés comprender la disposición de la fase ZnO después de la calcinación de las películas de ZnAl-LDH crecidas sobre los sustratos de Al.

3.2.4. Propiedades Estructurales

En base a los resultados del análisis TGA/DSC se determinaron las temperaturas de calcinación aplicadas a un par muestras representativas. Así, una serie de películas sintetizadas a $T_R = 110\text{ °C}$ y una C de 5.0 y 10.0 mM se les realizó un tratamiento térmico durante 1 h en atmosfera de aire a diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400 y 500 °C). Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas XRD, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y difracción de electrones de área selecta (SAED, por sus siglas en inglés).

Los difractogramas obtenidos de las muestras tratadas a diferentes temperaturas se presentan en la [Figura 3.16](#) y [3.17](#).

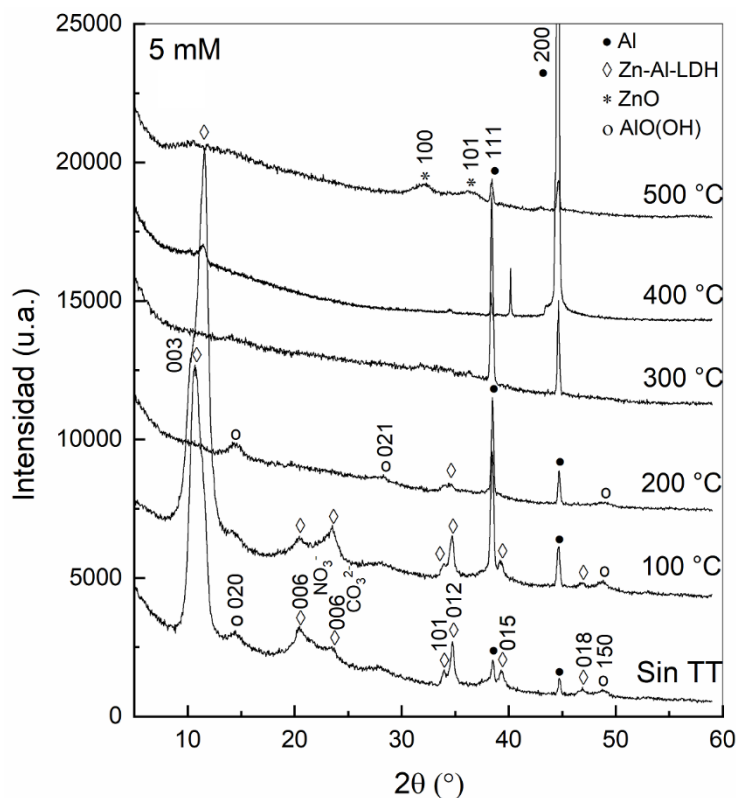


Figura 3.16. Patrones de difracción de la película ZnAl-LDH ($T_R = 110\text{ °C}$ y $C = 5.0\text{ mM}$) antes y después de ser tratadas térmicamente.

En lo que respecta a la película de ZnAl-LDH sintetizada a $T_R = 110\text{ °C}$ y $C = 5.0\text{ mM}$ (Figura 3.16), los patrones XRD muestran que, además de la estructura LDH hay presencia de bohemita como fase minoritaria, cuyo origen se atribuye al ataque químico (basicidad) que sufre el sustrato durante el crecimiento. A diferencia de la muestra crecida a 10.0 mM , posterior al tratamiento térmico a 100 °C las reflexiones 003 y 006 de la estructura LDH no se reducen en este caso, por el contrario, incrementa. Sin embargo, cuando la película se trata entre 200 °C y 300 °C solo se observa la fase bohemita, sugiriendo pérdida del agua interlamilar y deshidroxilación. Finalmente, a la mayor temperatura de tratamiento térmico (500 °C), se identifican reflexiones anchas en el rango 30° a 40° atribuidas a la formación de la fase w -ZnO.

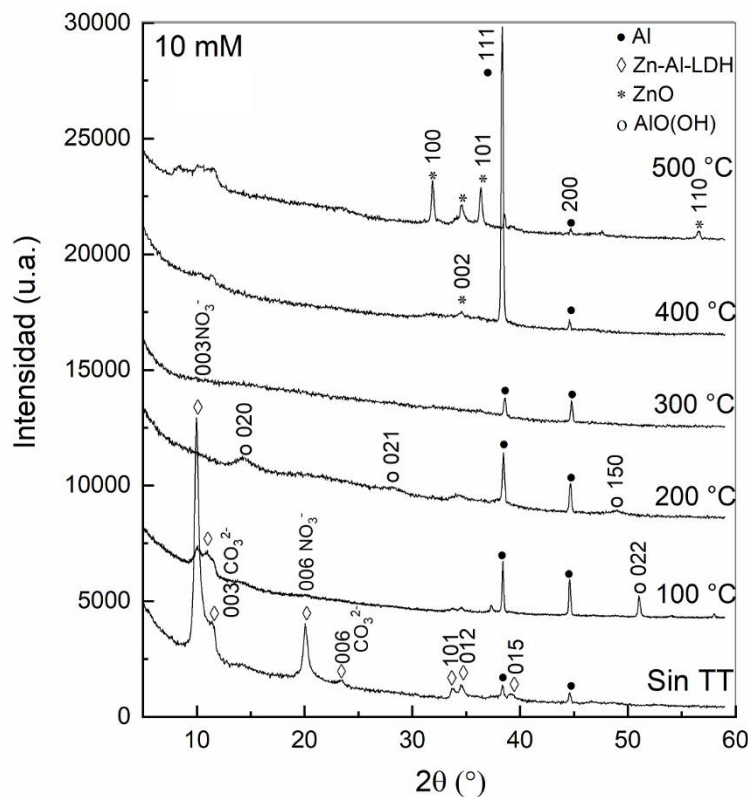


Figura 3.17. Patrones de difracción de la película ZnAl-LDH ($T_R = 110\text{ °C}$ y $C = 10.0\text{ mM}$) antes y después de ser tratadas térmicamente.

Los patrones de difracción correspondientes a la película ZnAl-LDH sintetizada con una concentración de precursores de 10.0 mM (ver Figura 3.17) muestran que su estructura se modifica incluso al ser tratada a 100 °C . A esta temperatura, se observa que la intensidad

de las reflexiones 003 y 006 disminuye notoriamente, lo cual puede ser atribuido a la pérdida de agua de la región interlamina²⁴. Cuando la muestra es tratada a 200 °C, se aprecian reflexiones alrededor de 14.25, 28.29 y 49.00°, atribuidos a los planos cristalográficos 020, 021 y 150, respectivamente, de la fase bohemita ortorrómbica (JCPDS No. 074-1895). La formación de esta se relaciona con la reorganización de la lámina tipo brucita de la estructura LDH ocasionada por la progresiva pérdida de agua. Del difractograma de la muestra tratada a 300 °C se infiere una deshidroxilación total⁹⁷, y a 500 °C la formación de óxido de zinc en fase wurtzita (*w*-ZnO). Esto último, asociado a la presencia de las reflexiones localizadas en 31.9, 36.4 y 56.5° relacionadas a los planos cristalográficos 100, 101 y 110, respectivamente.

El tamaño de cristalito (τ) de la fase ZnO fue estimado usando la ecuación de Scherrer y el perfil de las reflexiones 100 y 101, obteniéndose un valor de 34 y 3 nm para las muestras obtenidas con una concentración de precursores de 10.0 y 5.0 mM, respectivamente. En particular, el último valor es comparable a lo publicado por Liu *et al.*⁴³, quienes reportaron la presencia de partículas de entre 3 y 10 nm en una estructura de ZnAl-LDH calcinada, identificándolas como ZnO y ZnAl₂O₄.

Los resultados del análisis termogravimétrico concuerdan con el análisis realizado por XRD, identificándose el inicio de una reorganización de los cationes que conforman la estructura ZnAl-LDH impulsada por el incremento en la temperatura (~200 °C), el cual culmina con la obtención de óxidos mixtos (~500 °C), en este caso, ZnO.

3.2.5. Morfología

En la [Figura 3.18](#) se presentan micrografías SEM de la película sintetizada a una $T_R = 110$ °C y $C = 10.0$ mM tratada térmicamente a diferentes temperaturas. En este caso, se observa que el tratamiento térmico a 400 y 500 °C resulta en la formación de partículas redondeadas sobre las nanohojas del entramado. Esta segunda morfología característica, se atribuye a la formación de partículas de ZnO producto de la descomposición térmica de la fase LDH.

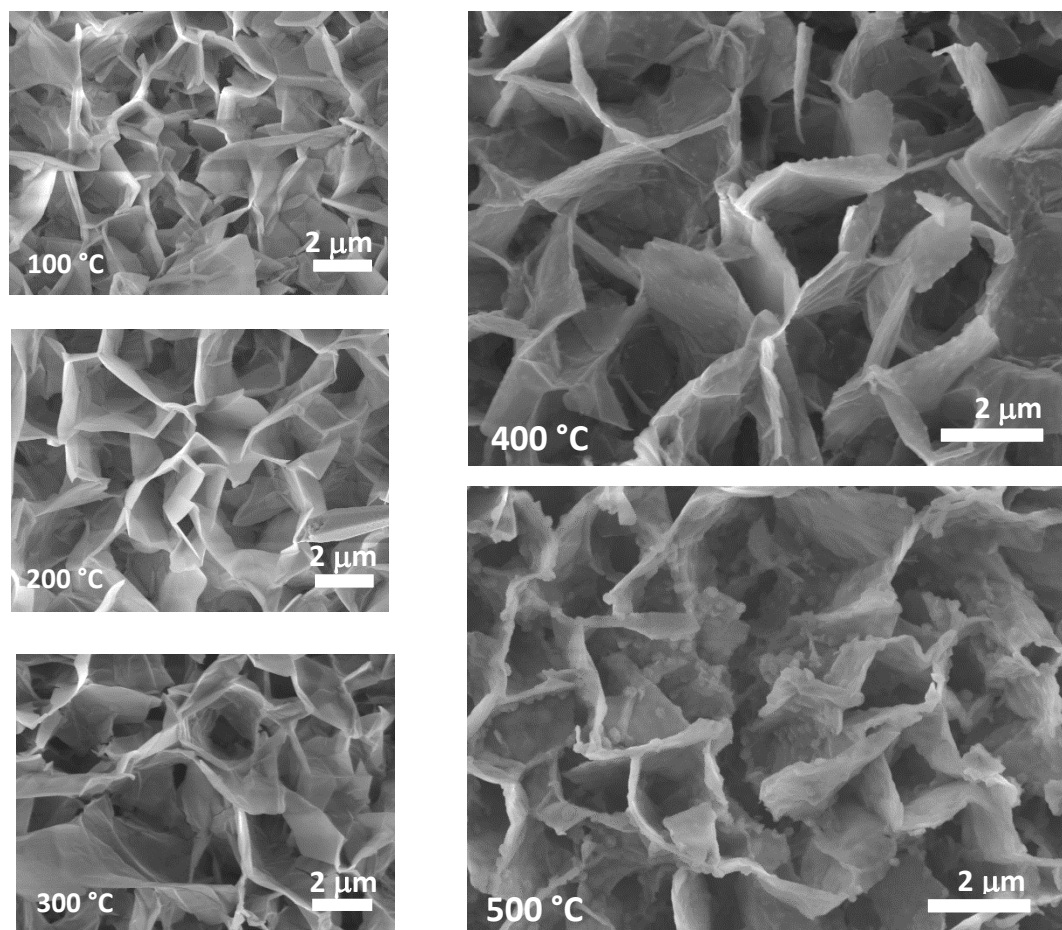


Figura 3.18. Micrografías SEM de películas de ZnAl-LDH crecidas en sustratos de Al usando una temperatura de reacción $T_R = 110^\circ \text{C}$ y una concentración de precursores $C = 10.0 \text{ mM}$, y posteriormente calcinadas a diferentes temperaturas. Las barras de escala representan $2 \mu\text{m}$.

Las partículas asociadas a la fase ZnO tienen un diámetro de $\sim 55 \text{ nm}$ en el caso del tratamiento realizado a 400°C , y su tamaño incrementa hasta $\sim 200 \text{ nm}$ al realizarse la calcinación a 500°C . Asimismo, se puede apreciar que las partículas semiesféricas se encuentran distribuidas homogéneamente en el entramado. Esta característica se atribuye a una composición homogénea de las nanohojas ZnAl-LDH. Una segunda morfología característica fue observada también por He *et al.*⁹⁸ después de realizar un proceso de calcinación a 500°C de una estructura jerárquica ZnAl-LDH crecida sobre microesferas de Al_2O_3 . Estos autores propusieron que su formación se debe a una transformación topotáctica

basada en el hábito natural de los cristales LDH, lo que resulta en la formación de nanoplatos de ZnO hexagonales incrustadas en la superficie de las estructuras LDH.

La [Figura 3.19](#) presenta una micrografía SEM panorámica de una película ZnAl-LDH ($T_R = 110\text{ °C}$ y $C = 5.0\text{ mM}$) calcinada a 500 °C . En ésta se puede apreciar que el tratamiento térmico resulta en la formación de grietas a lo largo de la película, posiblemente debido a la tensión provocada por la contracción de la estructura como resultado de su descomposición térmica. En cuanto a los ensambles de nanohojas que forman las películas, estos no colapsan a razón del proceso de calcinación, conservándose las características propias del entramado previo a su calcinación.

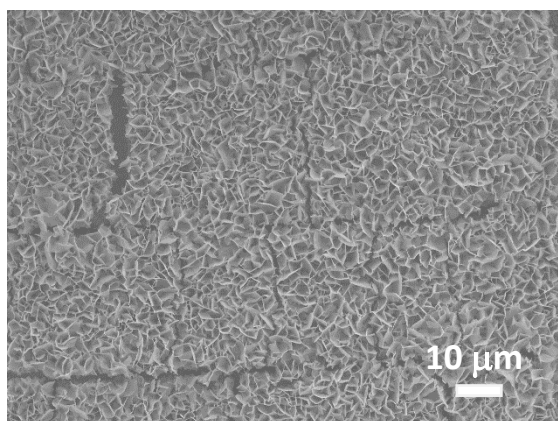


Figura 3.19. Micrografía SEM de una película ZnAl-LDH crecida sobre un sustrato de Al ($T_R = 110\text{ °C}$ y $C = 5.0\text{ mM}$) y posteriormente calcinada a 500 °C .

Dadas las propiedades del ZnO, se propone que el método de síntesis utilizado para la formación de películas nanoestructuradas y su posterior calcinación permite el desarrollo de un material fotocatalizador inmovilizado en un entramado de un material de alta área específica que facilita la adsorción de sustancias de interés.

En la [Figura 3.20 a](#) y [Figura 3.20 b](#) se muestran imágenes TEM características de la muestra ZnAl-LDH sintetizada a una $T_R = 110\text{ °C}$ y $C = 10.0\text{ mM}$, y su correspondiente patrón SAED. En éstas se observan nanohojas, en correspondencia a lo observado en las micrografías SEM. El patrón SAED de la [Figura 3.20 b](#) presenta una serie de anillos concéntricos, indicativo de una estructura policristalina. Estos anillos corresponden a las familias de planos cristalográficos 107 y 113 con espaciamiento de 2.05 Å y 1.51 Å ,

respectivamente, de la estructura romboédrica ZnAl-LDH con grupo espacial $R\bar{3}m$. Imágenes TEM y un patrón SAED de la anterior muestra ZnAl-LDH tratada térmicamente a 500 °C se presentan en la [Figura 3.20 c-d](#). El patrón SAED de la muestra calcinada corresponde a una estructura hexagonal con distancias interplanares de 2.82 y 1.60 Å. La simetría y las distancias calculadas coinciden con los planos cristalográficos 100 y 110, respectivamente, de la estructura wurtzita del ZnO, cuyo grupo espacial es $P6_3mc$.

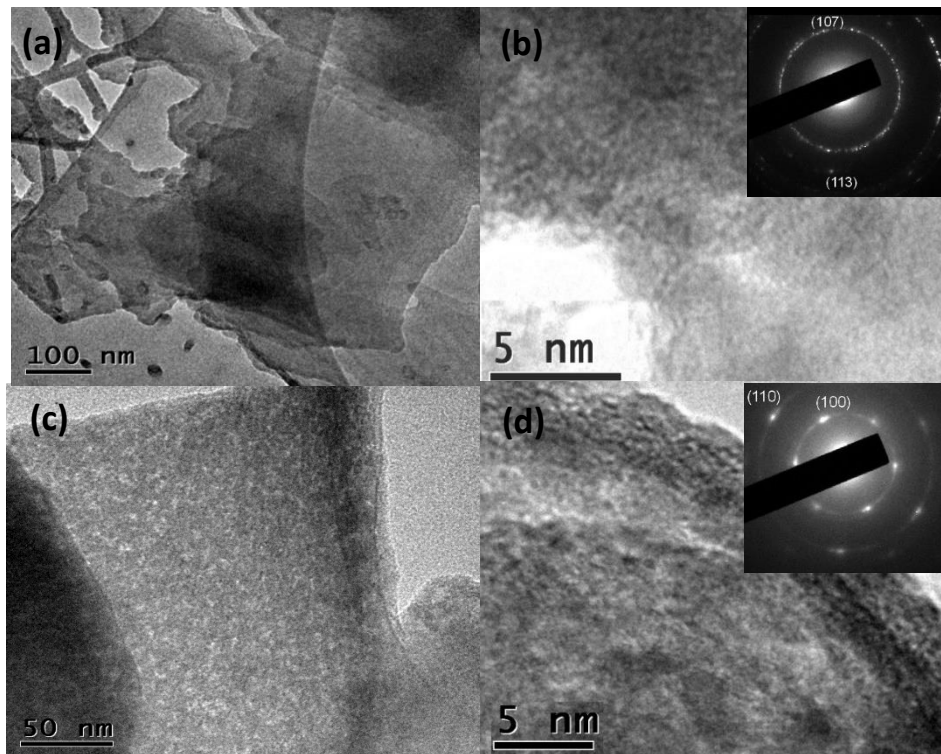


Figura 3.20. Imágenes TEM de la muestra ZnAl-LDH obtenida con una $T_R = 110$ °C y $C = 10.0$ mM antes (a y b) y después (c y d) de ser calcinada a 500 °C. Los recuadros corresponden al patrón SAED.

Estos últimos resultados dan evidencia adicional de la formación de la fase w -ZnO como resultado del proceso de calcinación de las películas de ZnAl-LDH a 500 °C, generando un material posiblemente poroso. La formación de una estructura porosa se atribuye a la rápida disminución de volumen que acompaña a la descomposición térmica de ZnAl-LDH debido a la pérdida aniones de las capas interlaminares y la deshidroxilación de las capas tipo brucita, combinado con la cristalización de nanopartículas de ZnO. Esta clase de

estructura mesoporosa fue observada por Liu *et al.* después de la calcinación de muestras de ZnAl-LDH a 650 °C⁴³.

3.2.6. Propiedades Optoelectrónicas

El efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades optoelectrónicas fue analizado mediante la técnica de DRS. Los espectros DRS de las muestras ($C = 10.0$ mM y 5.0 mM) calcinadas a diferentes temperaturas durante 1 h en una atmósfera de aire se presentan en la [Figura 3.21](#).

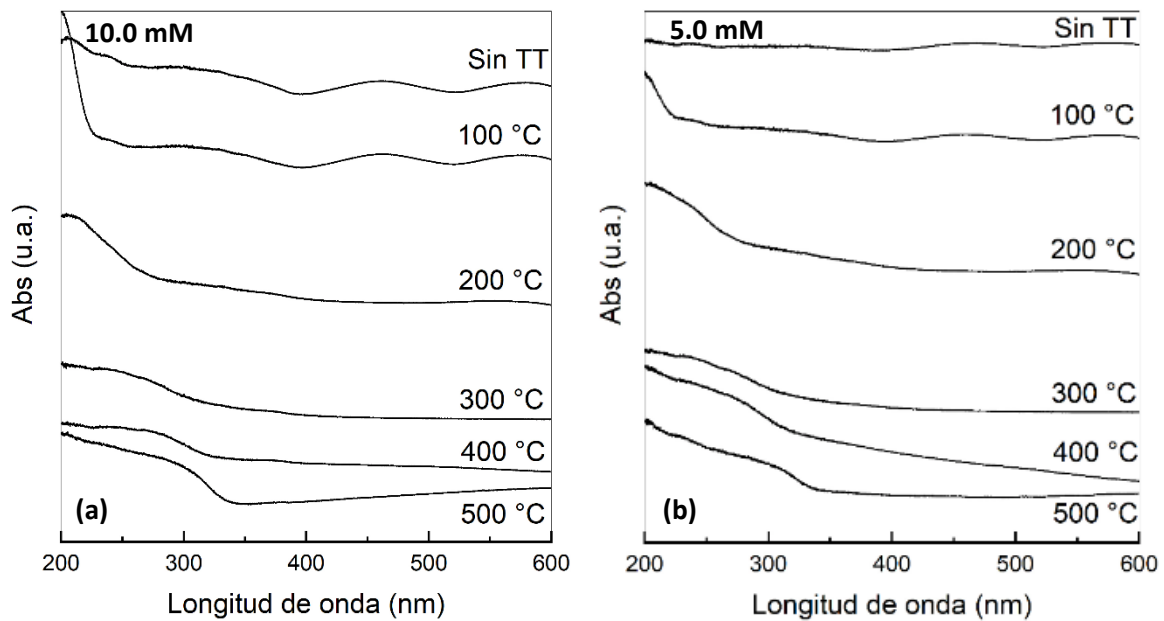


Figura 3.21. Espectros de reflectancia difusa de las muestras de ZnAl-LDH sintetizadas a $T_R = 110$ °C, (a) $C = 10.0$ mM y (b) $C = 5.0$ mM, y posteriormente calcinadas a diferentes temperaturas.

Para el caso de las películas sin tratamiento térmico, se observan dos pequeños bordes de absorción en la región comprendida entre 200 nm y 300 nm. La oscilación del valor de la absorbancia a longitudes de onda mayores de 390 nm se atribuye a un fenómeno de interferencia, como se describió anteriormente. Cuando las muestras son tratadas a 100 °C, se observa un borde de absorción pronunciado alrededor de 215 nm, evidenciado cambios en la estructura original del material. Un efecto análogo se observa en los patrones XRD para la muestra con $C = 10.0$ mM, en los cuales se identifica ya un cambio significativo

inclusive al tratar la muestra a temperaturas tan bajas como 100 °C; esto es particularmente notable en las reflexiones asociadas a la fase tipo-hidrotalcita (ver [Figura 3.17](#)). Conforme aumenta la temperatura de calcinación se observa un único borde de absorción, el cual se recorre progresivamente hacia mayores longitudes de onda, indicando la formación de nueva(s) fase(s), en correspondencia a los resultados de XRD y TGA-DSC.

A partir de la transformación de los espectros DRS empleando el formalismo de Kubelka-Munk, se determinó el valor de la energía de brecha prohibida (E_g) de los materiales asociados a los bordes de absorción aplicando la metodología de línea base para muestras polifásicas⁹². A modo ilustrativo, en la [Figura 3.22](#) se presenta la estimación de la E_g empleando el gráfico de Tauc para las muestras calcinadas a 500 °C. Los valores estimados de E_g para las distintas muestras tratadas térmicamente se enlistan en la [Tabla 3.3](#).

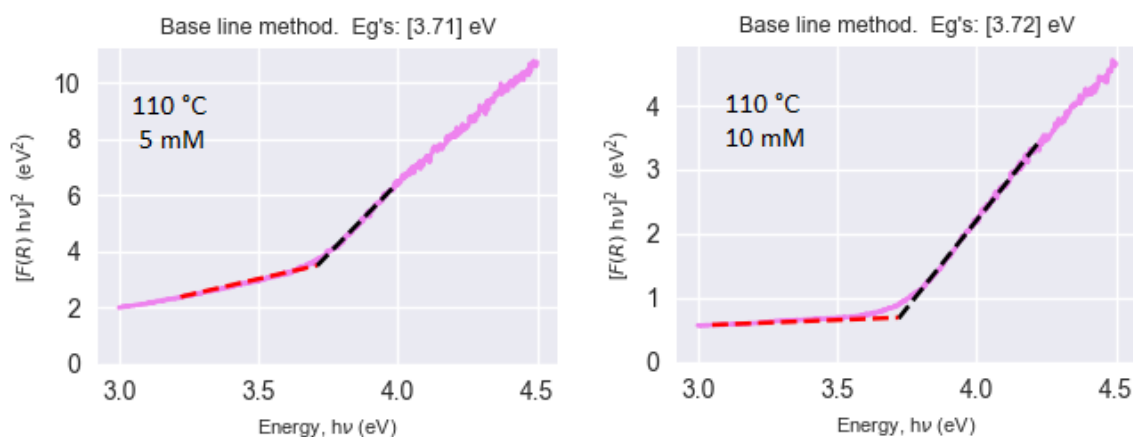


Figura 3.22. Gráficas de Tauc de las películas ZnAl-LDH obtenidas en diferentes condiciones de síntesis y posteriormente calcinadas a 500 °C.

Como se mencionó anteriormente, para la muestra no calcinada se identificaron dos bordes de absorción, cuya energía de brecha prohibida asociada fue de 5.5 y 4.8 eV. Algunos autores han reportado valores similares para estructuras ZnAl-LDH cuando se tiene una mezcla de aniones, siendo el anión predominante el NO_3^- ^{22,99,100}. Es de notar que el valor de la E_g de la fase ópticamente absorbente decrece progresivamente conforme la temperatura de calcinación se incrementa. Lo anterior se atribuye a la formación de nuevas fases como resultado de la descomposición térmica de la fase progenitora ZnAl-LDH. Así, para la

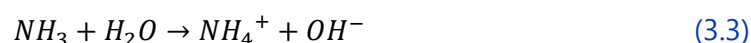
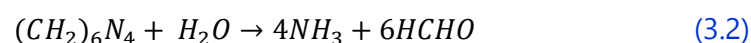
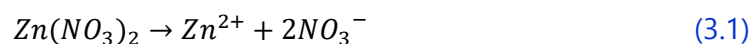
muestra calcinada a 500 °C, el borde de absorción alrededor de 340 nm con E_g estimada en 3.7 eV se asocia a la presencia de w -ZnO. Si bien, la E_g del ZnO en bulto y prístino se reporta en 3.2 eV¹⁰¹, se ha encontrado evidencia que el dopamiento de ZnO por Al incrementa su brecha prohibida debido a corrimiento Burstein-Moss^{102,103}. En este último, una alta densidad de portadores de carga adicionales debido a la formación de defectos sustitucionales (en este caso Al_{Zn}) desplazan el nivel de Fermi hacia el borde de la banda de conducción, poblando los estados cerca del mínimo de dicha banda¹⁰⁴. Como resultado, la energía requerida para la excitación de los electrones de la banda de valencia a los primeros estados desocupados en la banda de conducción es mayor, provocando un incremento aparente de la E_g en semiconductores fuertemente dopados.

Tabla 3.3. Energías de brecha prohibida estimadas para las fases presentes en las muestras obtenidas con $T_R = 110$ °C, $C = 5.0$ y 10.0 mM, y posteriormente calcinadas a diferentes temperaturas.

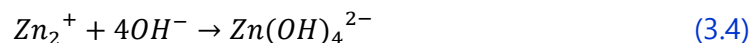
Temperatura de calcinación	C = 5.0 mM		C = 10.0 mM	
	E_{g1} (eV)	E_{g2} (eV)	E_{g1} (eV)	E_{g2} (eV)
Sin calcinar	-	4.8(5)	5.5(3)	4.8(7)
100 °C	5.7(3)	4.8(7)	5.7(4)	4.8(8)
200 °C	-	4.7(8)	-	5.0(0)
300 °C	-	4.2(9)	-	4.1(1)
400 °C	-	4.0(2)	-	3.9(1)
500 °C	-	3.7(1)	-	3.7(2)

3.3. Mecanismo de Reacción

El mecanismo de reacción que conduce a la obtención de la fase ZnAl-DLH ha sido reportado previamente por varios autores. Inicialmente, el $Zn(NO_3)_2$ se disocia en el medio acuoso para formar iones Zn^{2+} (ecuación 3.1), mientras que el HMTA ($(CH_2)_6N_4$), vía una reacción de hidrólisis, genera grupos OH^- , además de formaldehído y amoníaco (ecuaciones 3.2 y 3.3)¹⁰⁵.



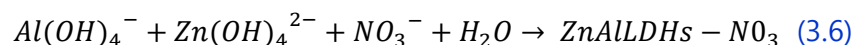
Los cationes Zn^{2+} reaccionan entonces con los aniones OH^- formando unidades básicas de crecimiento $Zn(OH)_4^{2-}$.



El amoniaco reacciona con el sustrato metálico liberando el catión metálico Al^{3+} , al tiempo que torna ligeramente alcalino el pH de la solución precursora, esto permite que se forme el ion aluminato (ecuación 5).



La difusión de ion aluminato en el medio de reacción y en particular en la superficie del sustrato permite que estos iones se combinen con las especies $Zn(OH)_4^{2-}$, generando la fase LDH (ecuación 6)¹⁰⁶.



Finalmente, debido a la presencia de iones CO_3^{2-} y SO_4^{2-} en el medio de reacción, uno atribuido a la difusión de carbón atmosférico y el otro probablemente como resultado del proceso de anodizado del sustrato de aluminio, su incorporación en la estructura LDH puede deberse a procesos de intercambio iónico entre estos y los iones NO_3^- ³².

3.4. Mecanismo de Crecimiento de las Películas ZnAl-LDH

El mecanismo de crecimiento propuesto para la formación de los entramados de nanohojas de ZnAl-LDH se basa en el concepto de selección evolutiva unidimensional (1D) propuesto por van der Drift⁵⁵. Este último fue modificado para adecuarse a un modelo 3D que considera las siguientes premisas: 1) la nueva fase se genera por nucleación heterogénea, 2) no hay nucleación secundaria, 3) los núcleos están orientados al azar, 4) el crecimiento de cristales se desarrolla cerca del equilibrio termodinámico, y 5) el crecimiento de cristales puede verse limitado por obstrucción de espacio.

La [Figura 3.23](#) presenta el esquema del mecanismo de crecimiento de los entramados de LDH obtenidos. Inicialmente, a medida que aumenta la temperatura del medio, se producen especies de crecimiento de Zn-Al. Cuando su concentración es lo suficientemente alta, se agregan para formar núcleos de LDH en la superficie del sustrato, es decir, se produce una nucleación heterogénea. Estos núcleos están orientados aleatoriamente, lo que se ve

favorecido a razón de que el sustrato es un material policristalino no texturizado. A medida que se agotan los sitios de nucleación disponibles, las especies reactivas participan principalmente en el proceso de crecimiento de los cristales. Dado que la síntesis hidrotermal se realiza en condiciones de reacción suaves, el sistema permanece cerca del equilibrio termodinámico, por lo que los cristales de LDH tienden a desarrollar su hábito natural, adquiriendo una morfología en forma de hojas. Contrario a los materiales obtenidos mediante nucleación homogénea (por ejemplo, polvos), las hojas de LDH se anclan al sustrato, conservando su posición y orientación relativas iniciales. Debido a las tasas de crecimiento anisotrópicas de la estructura de LDH, aquellas hojas con las direcciones cristalográficas $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ casi paralelas a la superficie del sustrato se encuentran fácilmente con otras estructuras cercanas, limitando su crecimiento a direcciones cristalográficas más lentas. De manera opuesta, las hojas de LDH cuya dirección de crecimiento más rápida es perpendicular a la superficie del sustrato tienen mayor probabilidad de contar con una ruta de crecimiento sin obstáculos. Luego, a medida que se desarrolla el proceso de crecimiento, prevalecen las hojas de LDH con las direcciones de crecimiento más rápidas alineadas respecto a la normal del sustrato.

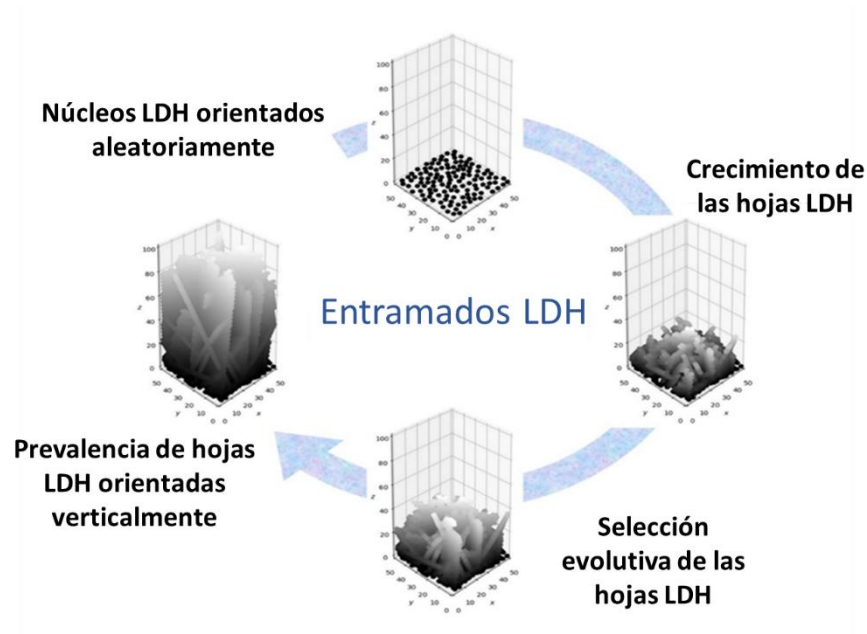


Figura 3.23. Esquema del mecanismo de crecimiento de los entramados de cristales de LDH debido a la selección evolutiva⁸³.

3.4.1. Emulación del Mecanismo de Crecimiento

El método hidrotermal se basa en la precipitación de una fase sólida por reacciones de hidrólisis de precursores disueltos, promovida por energía térmica. Ello implica que las especies químicas disueltas deben superar una barrera de energía química para reaccionar. Según la función de distribución de Boltzmann, la población de un estado dado N_i con energía ε_i está determinada por la temperatura absoluta T del sistema:

$$N_i \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (7),$$

donde k es la constante de Boltzmann. La [Figura 3.24](#) presenta una comparación de la distribución de energía de especies químicas de sistemas con diferentes concentraciones de precursores y temperaturas.

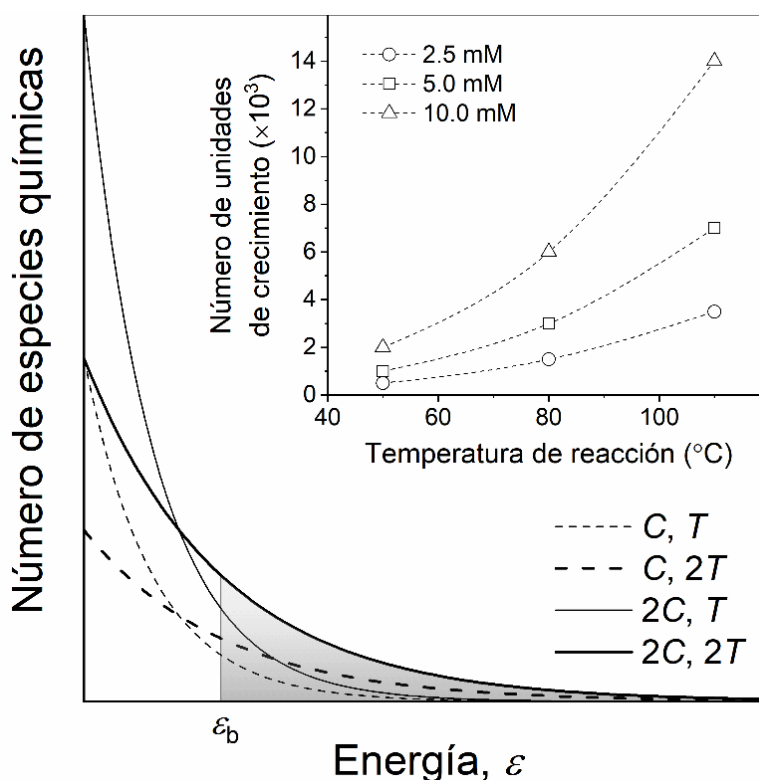


Figura 3.24. Comparación de la distribución de energía de especies químicas entre sistemas con diferente concentración de precursores (C) y temperatura (T)⁸³.

El área sombreada es proporcional al número de especies químicas con energía igual o mayor que la barrera de energía química ε_b , que son capaces de producir unidades de crecimiento de una nueva fase. Como se espera, dada una temperatura T , al aumentar la concentración de precursor (soluto) en un medio no saturado, aumenta el número de unidades de crecimiento en la misma proporción. Sin embargo, dado que la función de distribución de energía es exponencial, un incremento en la temperatura de reacción tiene un efecto mayor en el número de unidades de crecimiento producidas que la concentración de precursor.

Con base en los argumentos anteriores, se utilizó el código de selección evolutiva para generar una serie de estructuras con diferente número de unidades de crecimiento (u.c.s.) para emular el efecto de la temperatura de reacción T_R y la concentración del precursor (ver el recuadro de la [Figura 3.24](#)). El número de u.c.s. empleados para las diferentes emulaciones se determinó de tal manera que éste guardará una relación exponencial con T_R y una dependencia lineal con C (ver [Tabla 3.4](#)).

Tabla 3.4. Número de unidades de crecimiento (u.c.s.) utilizadas en el código de selección evolutiva para emular las diferentes condiciones de temperatura de reacción T_R y concentración de precursores C .

T_R (°C)	C (mM)	<i>u.c.s.</i>
50	2.5	500
50	5.0	1,000
50	10.0	2,000
80	2.5	1,500
80	5.0	3,000
80	10.0	6,000
110	2.5	3,500
110	5.0	7,000
110	10.0	14,000

La [Figura 3.25](#) muestra imágenes representativas de la vista superior de estructuras simuladas con diferente número de unidades de crecimiento. Como puede observarse, las estructuras obtenidas imitan la topología de las estructuras de ZnAl-LDH sintetizadas.

Además, el tamaño relativo de las cavidades sigue la tendencia observada en las micrografías SEM (ver [Figura 3.7](#)). De acuerdo con los resultados, se propone que el tamaño de las cavidades depende fundamentalmente de cuántas unidades de crecimiento están disponibles, es decir, más unidades de crecimiento producen hojas más grandes, lo que resulta en un mecanismo de selección evolutiva más estricto a medida que la película que forma el entramado se vuelve más gruesa. Esto último está en acuerdo con la apariencia de las películas de ZnAl-LDH presentadas en la [Figura 3.1](#).

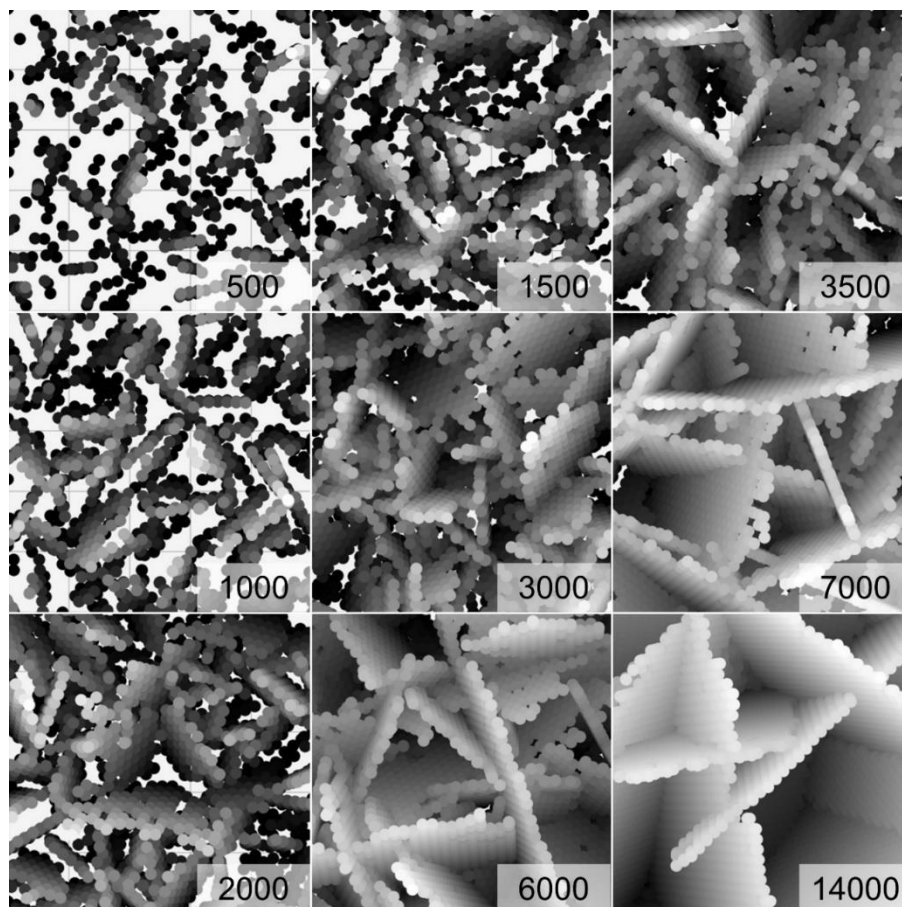


Figura 3.25. Vista superior de estructuras representativas generadas por el algoritmo de selección evolutiva utilizando diferente número de unidades de crecimiento (área del sustrato = 50 unidades \times 50 unidades; número de semillas = 125)⁸³.

El estudio cinético del mecanismo de crecimiento de películas LDH sobre una hoja de aleación de aluminio realizado por Bouali *et al.*⁴⁶ confirma la hipótesis de que a mayor

número de unidades de crecimiento se producen cristales más grandes. Estos autores concluyeron que el engrosamiento de la película está asociado con el aumento en el tamaño de las hojas del entramado que crecen perpendicularmente con respecto a la interfase (sustrato). Asimismo, corroboraron mediante análisis SEM y TEM de sus películas LDH la formación de espacios vacíos (cavidades) entre las hojas.

Para calcular la distribución de los ángulos de inclinación de las hojas de los cristales LDH en las diferentes emulaciones, se introdujo en el código del algoritmo el cálculo del ángulo formado entre la superficie del sustrato y las hojas crecidas del material.

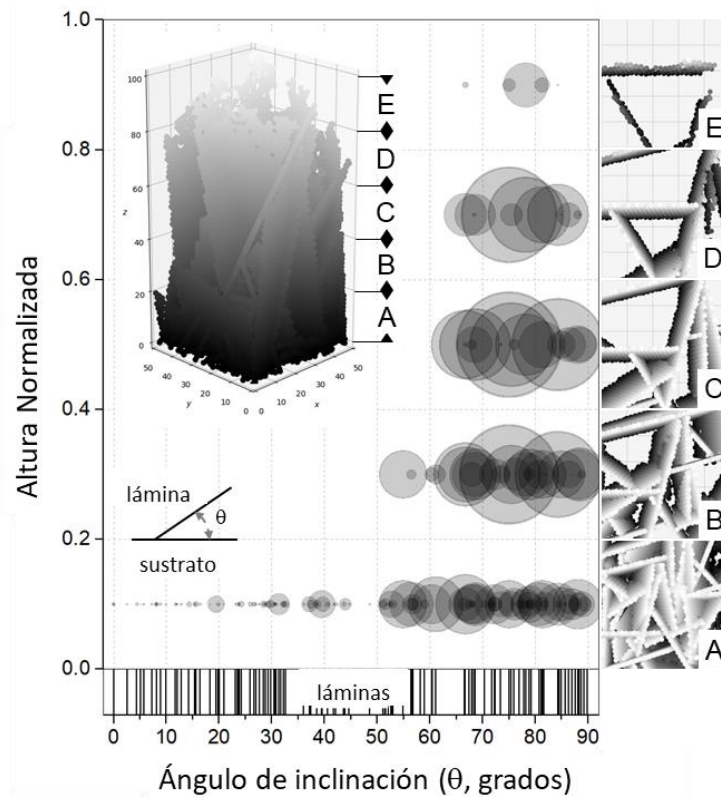


Figura 3.26. Corte transversal y distribución de ángulos de inclinación de las hojas ubicadas a diferentes alturas de una estructura generada por el código de selección evolutiva (área del sustrato 50 unidades x 50 unidades; número de semillas = 125; unidades de crecimiento= 14000; altura total: 106.9 unidades). Tamaño del círculo: número de unidades de crecimiento constituyentes de cada hoja⁸³.

Las estructuras tridimensionales estudiadas fueron generadas empleando 125 celdas hexagonales no superpuestas que representan núcleos de la fase LDH (denominadas en el algoritmo *semillas*) con orientación aleatoria, mismas que se distribuyen uniformemente sobre una superficie plana con área de 50 unidades x 50 unidades. El número de unidades de crecimiento se estableció en 14000. La [Figura 3.26](#) presenta el análisis de la distribución del ángulo de inclinación de las hojas ubicadas a diferentes alturas de la película formada.

De la [Figura 3.26](#) se puede observar que las capas más profundas no tienen una texturización inicial evidente. Luego, conforme aumenta la altura de la estructura (espesor de la película), la distribución de los ángulos de inclinación de las hojas se estrecha y cambia a ángulos mayores. Esto se atribuye a que las hojas cuya dirección de crecimiento más rápida es casi paralela a la superficie del sustrato limitan rápidamente su crecimiento por obstrucción espacial por otras hojas. Por el contrario, aquellas orientadas verticalmente tienen menos probabilidad de que su crecimiento sea obstruido por otras estructuras.

Finalmente, mediante el análisis morfológico de las estructuras obtenidas, se propone que el mecanismo de selección evolutiva genera estructuras jerárquicas complejas a partir de agregados de cristales con fuertes tasas de crecimiento anisotrópico. En el caso de materiales soportados, se trata de películas porosas constituidas por estructuras interconectadas con aparente orientación preferencial. Este tipo de estructuras se vuelven más densas hacia el sustrato donde la alineación vertical no es obvia. Esto último concuerda con las características observadas por Bouali *et al.*⁴⁶ en las imágenes TEM en modo de sección transversal de una películas LDH soportadas en sustratos de Al (ver [Figura 3.27](#)), identificando la formación de una capa con espesor de ~500 nm a lo largo del sustrato y por debajo de los entramados, probablemente formada en las etapas tempranas del crecimiento. El análisis elemental realizado en dicha región se determinó que ésta se constituye de Al, Zn, O y N. En el caso de estructuras LDH sin soporte (polvos), se sugiere que el mecanismo de selección evolutiva genera estructuras radiales con núcleos compactos, por ejemplo, estructuras con morfología tipo flor, erizo, estrella o rosa del desierto¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

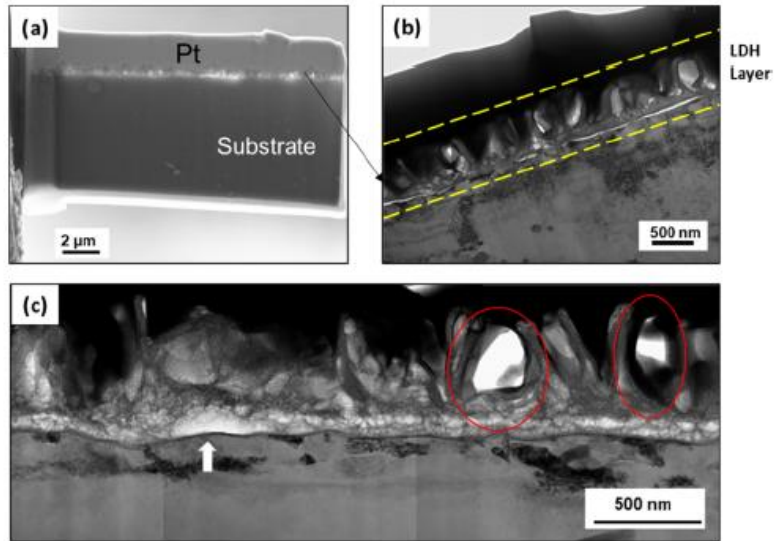


Figura 3.27. Imágenes de sección transversal de una película ZnAl-LDH crecida sobre una hoja de aleación de aluminio AA2024 observada por (a) SEM y (b-c) STEM⁴⁶.

Conclusiones

El método hidrotermal probó ser un método *in situ* adecuado para obtener películas de ZnAl-LDH sobre láminas comerciales de aluminio anodizado 5205 H-8 bajo condiciones suaves de reacción, esto es, sin recurrir a solventes orgánicos y empleando temperaturas de reacción entre 50 y 110°C.

Las películas de ZnAl-LDH obtenidas están constituidas por entramados de estructuras tipo hoja de dimensiones nanométricas con orientación perpendicular al sustrato formando cavidades. Las características de los entramados obtenidos dependen de la concentración de precursores y temperatura de reacción empleados. Específicamente, se observa que, al variar la concentración de los precursores desde un valor de 2.5 a 10.0 mM, las dimensiones de las cavidades formadas se incrementan. Esto se atribuye a una mayor disponibilidad de unidades de crecimiento, que bajo las condiciones de síntesis empleadas favorecen el crecimiento lateral de las nanohojas, al tiempo que restringen su ensanchamiento. Un efecto similar resulta al aumentar la temperatura de reacción desde 50 a 110 °C.

En general, la evolución térmica de las películas analizadas sigue la de los materiales LDH, esto es, inicia con la deshidratación superficial e interlaminar, seguido de la deshidroxilación de la capa tipo brucita y pérdida de aniones, y finalmente la formación de óxidos mixtos. Así, se propone que el método empleado para la obtención de películas de ZnAl-LDH y su posterior calcinación a 500 °C permite el desarrollo de un material soportado, altamente poroso que contiene ZnO:Al.

Se identifica que el crecimiento de las películas nanoestructuradas ZnAl-LDH está gobernado por el mecanismo de selección evolutiva. Este mecanismo establece que, conforme la película crece, aquellas estructuras 2D con su dirección de crecimiento más rápida alineada a la normal del sustrato son las que prevalecen. En este sentido, se sugiere que la huella del mecanismo de selección evolutiva es la formación de películas porosas constituidas por elementos interconectados con orientación preferente, caracterizados por regiones más compactas en dirección al sustrato.

El algoritmo de selección evolutiva desarrollado emula adecuadamente la estructura de los entramados de ZnAl-LDH obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis, permitiendo identificar que tanto la concentración de precursores como la temperatura de reacción modulan sus características vía el número de especies químicas disponibles para su crecimiento.

En base a los resultados se propone que, un algoritmo de selección evolutiva modificado puede emplearse para emular el crecimiento de nanoestructuras no soportadas de morfología tipo-flor, -erizo, -estrella o -rosa del desierto, demostrando que la selección evolutiva es el mecanismo que subyace a la morfología característica de estos ensambles tridimensionales.

Finalmente, se sugiere que las películas LDH calcinadas pueden evaluarse como elementos fotocatalíticos para la eliminación de contaminantes en medios acuosos debido a la formación de partículas de ZnO dispersas homogéneamente en nanoestructuras soportadas de área extensa.

Referencias

- (1) Johnston, A. L.; Lester, E.; Williams, O.; Gomes, R. L. Understanding Layered Double Hydroxide Properties as Sorbent Materials for Removing Organic Pollutants from Environmental Waters. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (4), 105197. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105197>.
- (2) Guo, L.; Wu, W.; Zhou, Y.; Zhang, F.; Zeng, R.; Zeng, J. Layered Double Hydroxide Coatings on Magnesium Alloys: A Review. *J. Mater. Sci. Technol.* **2018**, *34* (9), 1455–1466. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.03.003>.
- (3) Nava-Andrade, K.; Carbajal-Arízaga, G. G.; Obregón, S.; Rodríguez-González, V. Layered Double Hydroxides and Related Hybrid Materials for Removal of Pharmaceutical Pollutants from Water. *J. Environ. Manage.* **2021**, *288* (December 2020), 112399. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112399>.
- (4) Prasad, C.; Tang, H.; Liu, Q. Q.; Zulfiqar, S.; Shah, S.; Bahadur, I. An Overview of Semiconductors/Layered Double Hydroxides Composites: Properties, Synthesis, Photocatalytic and Photoelectrochemical Applications. *J. Mol. Liq.* **2019**, *289*, 111114. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111114>.
- (5) Srikanth, B.; Goutham, R.; Badri Narayan, R.; Ramprasath, A.; Gopinath, K. P.; Sankaranarayanan, A. R. Recent Advancements in Supporting Materials for Immobilised Photocatalytic Applications in Waste Water Treatment. *J. Environ. Manage.* **2017**, *200*, 60–78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063>.
- (6) He, S.; Han, J.; Shao, M.; Liang, R.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. Layered Double Hydroxides: Structure-Property Relationships. *Handb. Solid State Chem.* **2017**, 541–569. <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol1019>.
- (7) Sahoo, D. P.; Das, K. K.; Mansingh, S.; Sultana, S.; Parida, K. Recent Progress in First Row Transition Metal Layered Double Hydroxide (LDH) Based Electrocatalysts towards Water Splitting: A Review with Insights on Synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *469*, 214666. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214666>.
- (8) Taviot-Guého, C.; Prévot, V.; Forano, C.; Renaudin, G.; Mousty, C.; Leroux, F. Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (27), 1–33. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703868>.
- (9) Liu, Z.; Teng, L.; Ma, L.; Liu, Y.; Zhang, X.; Xue, J.; Ikram, M.; Ullah, M.; Li, L.; Shi, K. Porous 3D Flower-like CoAl-LDH Nanocomposite with Excellent Performance for NO₂ Detection at Room

- Temperature. *RSC Adv.* **2019**, *9*(38), 21911–21921. <https://doi.org/10.1039/c9ra02799h>.
- (10) Lee, W.; Kim, E.; Choi, J.; Lee, K. B. Kinetic Analysis of Secondary Crystal Growth for Hydrotalcite Film Formation. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*(2), 884–890. <https://doi.org/10.1021/cg5016737>.
- (11) F.Cavani, F.Trifirò, A. V. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173–301. [https://doi.org/doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- (12) Chaillot, D.; Bennici, S.; Brendlé, J. Layered Double Hydroxides and LDH-Derived Materials in Chosen Environmental Applications: A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*(19), 24375–24405. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08498-6>.
- (13) Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, P. K. D. *Handbook of Layered Materials*, 2004.
- (14) Richetta, M.; Digiambardino, L.; Mattoccia, A.; Medaglia, P. G.; Montanari, R.; Pizzoferrato, R.; Scarpellini, D.; Varone, A.; Kaciulis, S.; Mezzi, A.; et al. Surface Spectroscopy and Structural Analysis of Nanostructured Multifunctional (Zn, Al) Layered Double Hydroxides. *Surf. Interface Anal.* **2016**, *48*(7), 514–518. <https://doi.org/10.1002/sia.5973>.
- (15) Fan, G.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*(20), 7040–7066. <https://doi.org/10.1039/c4cs00160e>.
- (16) Kumari, P.; Pal, B.; Das, R. K. Applied Clay Science Superior Adsorptive Removal of Eco-Toxic Drug Diclofenac Sodium by Zn – Al LDH · XBi 2 O 3 Layer Double Hydroxide Composites. *Appl. Clay Sci.* **2021**, *208*(November 2020), 106119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106119>.
- (17) Baliarsingh, N.; Parida, K. M.; Pradhan, G. C. Effects of Co, Ni, Cu, and Zn on Photophysical and Photocatalytic Properties of Carbonate Intercalated MII/Cr LDHs for Enhanced Photodegradation of Methyl Orange. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*(10), 3834–3841. <https://doi.org/10.1021/ie403769b>.
- (18) Xiong, X.; Zhao, Y.; Shi, R.; Yin, W.; Zhao, Y.; Waterhouse, G. I. N.; Zhang, T. Selective Photocatalytic CO₂ Reduction over Zn-Based Layered Double Hydroxides Containing Tri or Tetravalent Metals. *Sci. Bull.* **2020**, *65*(12), 987–994. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.03.032>.
- (19) Ciocarlan, R. G.; Wang, H.; Cuypers, B.; Mertens, M.; Wu, Y.; Van Doorslaer, S.; Seftel, E. M.; Cool, P. ZnTi Layered Double Hydroxides as Photocatalysts for Salicylic Acid Degradation under Visible Light Irradiation. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *197*(June), 105757. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105757>.
- (20) Wang, S. L.; Lin, C. H.; Yan, Y. Y.; Wang, M. K. Synthesis of Li/Al LDH Using Aluminum and LiOH.

- Appl. Clay Sci.* **2013**, *72*, 191–195. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.001>.
- (21) Mishra, G.; Dash, B.; Pandey, S. Layered Double Hydroxides: A Brief Review from Fundamentals to Application as Evolving Biomaterials. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *153* (June 2017), 172–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.
- (22) Ahmed, A. A. A.; Talib, Z. A.; Bin Hussein, M. Z.; Zakaria, A. Zn-Al Layered Double Hydroxide Prepared at Different Molar Ratios: Preparation, Characterization, Optical and Dielectric Properties. *J. Solid State Chem.* **2012**, *191* (3), 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.013>.
- (23) Abdel-Aziz, M. H.; Zoromba, M. S.; Bassyouni, M.; Zwawi, M.; Alshehri, A. A.; Al-Hossainy, A. F. Synthesis and Characterization of Co-Al Mixed Oxide Nanoparticles via Thermal Decomposition Route of Layered Double Hydroxide. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1206*, 127679. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127679>.
- (24) Ahmed, A. A. A.; Talib, Z. A.; Hussein, M. Z. bin. Thermal, Optical and Dielectric Properties of Zn-Al Layered Double Hydroxide. *Appl. Clay Sci.* **2012**, *56* (3), 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.024>.
- (25) Wang, D.; Chen, X.; Evans, D. G.; Yang, W. Well-Dispersed Co₃O₄/Co₂MnO₄ Nanocomposites as a Synergistic Bifunctional Catalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *Nanoscale* **2013**, *5* (12), 5312–5315. <https://doi.org/10.1039/c3nr00444a>.
- (26) Elhalil, A.; Farnane, M.; Machrouhi, A.; Mahjoubi, F. Z.; Elmoubarki, R.; Tounsadi, H.; Abdennouri, M.; Barka, N. Effects of Molar Ratio and Calcination Temperature on the Adsorption Performance of Zn/Al Layered Double Hydroxide Nanoparticles in the Removal of Pharmaceutical Pollutants. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2018**, *3* (2), 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.03.005>.
- (27) Li, A.; Deng, H.; Ye, C.; Jiang, Y. Fabrication and Characterization of Novel ZnAl-Layered Double Hydroxide for the Superadsorption of Organic Contaminants from Wastewater. *ACS Omega* **2020**, *5* (25), 15152–15161. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01092>.
- (28) Silva, A. F. da; Duarte, J. L. da S.; Meili, L. Different Routes for MgFe/LDH Synthesis and Application to Remove Pollutants of Emerging Concern. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *264* (January), 118353. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118353>.
- (29) Wang, Z.; Fang, P.; Kumar, P.; Wang, W.; Liu, B.; Li, J. Controlled Growth of LDH Films with Enhanced Photocatalytic Activity in a Mixed Wastewater Treatment. *Nanomaterials* **2019**, *9* (6), 807. <https://doi.org/10.3390/nano9060807>.

- (30) Xia, S.-J. J.; Liu, F.-X. X.; Ni, Z.-M. M.; Xue, J.-L. L.; Qian, P.-P. P. Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalysts for Visible-Light Degradation of Rhodamine B. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *405* (3), 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.064>.
- (31) Arrabito, G.; Bonasera, A.; Prestopino, G.; Orsini, A.; Mattoccia, A.; Martinelli, E.; Pignataro, B.; Medaglia, P. Layered Double Hydroxides: A Toolbox for Chemistry and Biology. *Crystals* **2019**, *9* (7), 361. <https://doi.org/10.3390/cryst9070361>.
- (32) Yasaei, M.; Khakbiz, M.; Ghasemi, E.; Zamanian, A. Synthesis and Characterization of ZnAl-NO₃ Layered Double Hydroxide: A Novel Structure for Intercalation and Release of Simvastatin. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *467–468* (October 2018), 782–791. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.202>.
- (33) Jamil, S.; Rauf, S.; Rahat, A.; Kausar, F.; Ali, S. Morphologically Controlled Synthesis, Characterization and Application of Zinc-Aluminum Layered Double Hydroxide Nano Needles. *Chem. Phys.* **2020**, *528* (February 2019), 110530. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110530>.
- (34) Ma, L.; Qiang, Y.; Zhao, W. Designing Novel Organic Inhibitor Loaded MgAl-LDHs Nanocontainer for Enhanced Corrosion Resistance. *Chem. Eng. J.* **2020**, No. August, 127367. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127367>.
- (35) Iqbal, M. A.; Secchi, M.; Iqbal, M. A.; Montagna, M.; Zanella, C.; Fedel, M. MgAl-LDH/Graphene Protective Film: Insight into LDH-Graphene Interaction. *Surf. Coatings Technol.* **2020**, *401* (August), 126253. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126253>.
- (36) Cui, F.; Yang, Z.; Liu, L.; Meng, J.; Jiang, Y. Preparation of a Peony-Liked 3-D Hydrotalcite and Its Electrochemical Performance as a Zinc Negative Electrode. *Mater. Res. Bull.* **2019**, *115* (November 2018), 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.022>.
- (37) Li, X.; Liu, J.; Ji, X.; Jiang, J.; Ding, R.; Hu, Y.; Hu, A.; Huang, X. Ni/Al Layered Double Hydroxide Nanosheet Film Grown Directly on Ti Substrate and Its Application for a Nonenzymatic Glucose Sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **2010**, *147* (1), 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.018>.
- (38) Lü, Z.; Zhang, F.; Lei, X.; Yang, L.; Evans, D. G.; Duan, X. Microstructure-Controlled Synthesis of Oriented Layered Double Hydroxide Thin Films: Effect of Varying the Preparation Conditions and a Kinetic and Mechanistic Study of Film Formation. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (21), 6069–6075. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.06.037>.
- (39) Ding, P.; Li, Z.; Wang, Q.; Zhang, X.; Tang, S.; Song, N.; Shi, L. In Situ Growth of Layered Double

- Hydroxide Films under Dynamic Processes: Influence of Metal Cations. *Mater. Lett.* **2012**, *77*, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.124>.
- (40) Iqbal, M. A.; Fedel, M. The Effect of the Surface Morphologies on the Corrosion Resistance of in Situ Growth MgAl-LDH Based Conversion Film on AA6082. *Surf. Coatings Technol.* **2018**, *352*, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.006>.
- (41) Iqbal, M. A.; Fedel, M. Effect of Operating Parameters on the Structural Growth of ZnAl Layered Double Hydroxide on AA6082 and Corresponding Corrosion Resistance Properties. *J. Coatings Technol. Res.* **2019**, *16* (5), 1423–1433. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00227-0>.
- (42) Bouali, A. C.; Iuzviuk, M. H.; Serdechnova, M.; Yasakau, K. A.; Wieland, D. C. F.; Dovzhenko, G.; Maltanova, H.; Zobkalo, I. A.; Ferreira, M. G. S.; Zheludkevich, M. L. Zn-Al LDH Growth on AA2024 and Zinc and Their Intercalation with Chloride: Comparison of Crystal Structure and Kinetics. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *501* (July 2019), 144027. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144027>.
- (43) Liu, J.; Li, Y.; Huang, X.; Li, G.; Li, Z. Layered Double Hydroxide Nano- and Microstructures Grown Directly on Metal Substrates and Their Calcined Products for Application as Li-Ion Battery Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (9), 1448–1458. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701383>.
- (44) Mikhailau, A.; Maltanova, H.; Poznyak, S. K.; Salak, A. N.; Zheludkevich, M. L.; Yasakau, K. A.; Ferreira, M. G. S. One-Step Synthesis and Growth Mechanism of Nitrate Intercalated ZnAl LDH Conversion Coatings on Zinc. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (48), 6878–6881. <https://doi.org/10.1039/c9cc02571e>.
- (45) Kuang, Y.; Zhao, L.; Zhang, S.; Zhang, F.; Dong, M.; Xu, S. Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures. *Materials (Basel)*. **2010**, *3* (12), 5220–5235. <https://doi.org/10.3390/ma3125220>.
- (46) Bouali, A. C.; Iuzviuk, M. H.; Serdechnova, M.; Yasakau, K. A.; Drozdenko, D.; Lutz, A.; Fekete, K.; Dovzhenko, G.; Wieland, D. C. F.; Terry, H.; et al. Mechanism of LDH Direct Growth on Aluminum Alloy Surface: A Kinetic and Morphological Approach. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (21), 11687–11701. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02281>.
- (47) Guo, X.; Zhang, F.; Evans, D. G.; Duan, X. Layered Double Hydroxide Films: Synthesis, Properties and Applications. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (29), 5197–5210. <https://doi.org/10.1039/c0cc00313a>.
- (48) Zhang, F.; Sun, M.; Xu, S.; Zhao, L.; Zhang, B. Fabrication of Oriented Layered Double Hydroxide

- Films by Spin Coating and Their Use in Corrosion Protection. *Chem. Eng. J.* **2008**, *141* (1–3), 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.03.016>.
- (49) Chen, H.; Zhang, F.; Fu, S.; Duan, X. In Situ Microstructure Control of Oriented Layered Double Hydroxide Monolayer Films with Curved Hexagonal Crystals as Superhydrophobic Materials. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (23), 3089–3093. <https://doi.org/10.1002/adma.200600615>.
- (50) Zhang, F.; Liu, Z.-G.; Zeng, R.-C.; Li, S.-Q.; Cui, H.-Z.; Song, L.; Han, E.-H. Corrosion Resistance of Mg–Al-LDH Coating on Magnesium Alloy AZ31. *Surf. Coatings Technol.* **2014**, *258*, 1152–1158. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.017>.
- (51) Byrappa, K.; Adschiri, T. Hydrothermal Technology for Nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53* (2), 117–166. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>.
- (52) Wu, L.; Pan, F.; Liu, Y.; Zhang, G.; Tang, A.; Atrens, A. Influence of PH on the Growth Behaviour of Mg–Al LDH Films. *Surf. Eng.* **2018**, *34* (9), 674–681. <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1382062>.
- (53) Li, B.; He, J. Multiple Effects of Dodecanesulfonate in the Crystal Growth Control and Morphosynthesis of Layered Double Hydroxides. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (29), 10909–10917. <https://doi.org/10.1021/jp8039274>.
- (54) Forticaux, A.; Dang, L.; Liang, H.; Jin, S. Controlled Synthesis of Layered Double Hydroxide Nanoplates Driven by Screw Dislocations. *Nano Lett.* **2015**, *15* (5), 3403–3409. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00758>.
- (55) Van der Drift, A. Evolutionary Selection, a Principle Governing Growth Orientation in Vapour-Deposited Layers. *Philips Res. Rep* **1967**, *22* (3), 267.
- (56) Guo, X.; Xu, S.; Zhao, L.; Lu, W.; Zhang, F.; Evans, D. G.; Duan, X. One-Step Hydrothermal Crystallization of a Layered Double Hydroxide/Alumina Bilayer Film on Aluminum and Its Corrosion Resistance Properties. *Langmuir* **2009**, *25* (17), 9894–9897. <https://doi.org/10.1021/la901012w>.
- (57) Li, J.; Sun, Q.; Jin, C.; Li, J. Comprehensive Studies of the Hydrothermal Growth of ZnO Nanocrystals on the Surface of Bamboo. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (1), 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.010>.
- (58) The Aluminum Association Inc. International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys. *Alum. Assoc. Arlington, Virginia* **2006**, No. April 2006, 28.
- (59) Bayan, S.; Choudhury, B.; Satpati, B.; Chakraborty, P.; Choudhury, A. A Comprehensive

- Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis of ZnO Nanowalls: Correlation to Photocatalytic Responses. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*(9), 095304. <https://doi.org/10.1063/1.4914047>.
- (60) Feng, Y.; Wang, G.; Liao, J.; Li, W.; Chen, C.; Li, M.; Li, Z. Honeycomb-like ZnO Mesoporous Nanowall Arrays Modified with Ag Nanoparticles for Highly Efficient Photocatalytic Activity. *Sci. Rep.* **2017**, *7*(11622), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11100-8>.
- (61) Tapia Villegas, E. Nanoestructuras de ZnO Crecidas Sobre Aluminio Por El Método Hidrotermal: Efecto de La Temperatura y Concentración de Los Precusores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2017.
- (62) Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed.; Addison-Wesley Publishing Company, Inc: Massachusetts, 1978.
- (63) Douglas, A. S.; F. Jamer, H.; Stanley, R. C. *Principios de Análisis Instrumental*, 6ta ed.; Cengage Learning, 2008.
- (64) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer, Ed.; 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.
- (65) Wang, Y.; Özcan, A. S.; Özyaydin, G.; Ludwig, K. F.; Bhattacharyya, A.; Moustakas, T. D.; Zhou, H.; Headrick, R. L.; Siddons, D. P. Real-Time Synchrotron x-Ray Studies of Low- and High-Temperature Nitridation of c-Plane Sapphire. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (23), 235304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.235304>.
- (66) Simeone, D.; Baldinozzi, G.; Gosset, D.; Le Caer, S.; Bézar, J. F. Grazing Incidence X-Ray Diffraction for the Study of Polycrystalline Layers. *Thin Solid Films* **2013**, *530*, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.068>.
- (67) Yacobi, B.G., Kazmerski, L.L., Holt, D. B. (Eds. . *Microanalysis of Solids*, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1492-7>.
- (68) Webb, J.; Holgate, J. H. MICROSCOPY | Scanning Electron Microscopy. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Elsevier, 2003; Vol. 272, pp 3922–3928. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00779-3>.
- (69) Weili, Z.; Wang, Z. L. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Zhou, W., Wang, Z. L., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0>.
- (70) Shindo, D.; Oikawa, T. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. In *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, Springer Japan: Tokyo, 2002; pp 81–102. https://doi.org/10.1007/978-4-431-66988-3_4.
- (71) Hodoroaba, V.-D. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). In *Characterization of*

- Nanoparticles*, Elsevier, 2020; pp 397–417. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3>.
- (72) Holgate, J. H.; Webb, J. MICROSCOPY | Transmission Electron Microscopy. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Elsevier, 2003; pp 3928–3934. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00780-X>.
- (73) Tang, C. Y.; Yang, Z. *Transmission Electron Microscopy (TEM)*, Elsevier B.V., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>.
- (74) Asadabad, M. A.; Eskandari, M. J. Electron Diffraction. In *Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences*, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/61781>.
- (75) Williams, D. B.; Carter, C. B. The Instrument. In *Transmission Electron Microscopy*, Springer US: Boston, MA, 1996; pp 131–153. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2519-3_9.
- (76) Wagner, M. Thermal Analysis in Practice : Fundamental Aspects. *Therm. Anal. Pract.* **2017**, 66–143. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.007>.
- (77) Wagner, M. Thermogravimetric Analysis in Handbook Thermal Analysis Practice. *Carl Hanser Verlag, Munich* **2018**, 162–186. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.010>.
- (78) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, 8a ed.; Cengage Learning, 2005.
- (79) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Análise Instrumental Skoog Espanhol. *Principios de Análisis Instrumental*. 2001, pp 607–843.
- (80) Applications, E.; Hernández-Ramírez, A.; Medina-Ramírez, I. *Photocatalytic Semiconductors*, Hernández-Ramírez, A., Medina-Ramírez, I., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>.
- (81) Escobedo, M. A.; Sánchez-Mora, E.; Pal, U. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures. *Rev. Mex. Física S* **2007**, 53 (5), 18–22.
- (82) Roeyfaers, M. B. J.; Sels, B. F.; Uji-i, H.; De Schryver, F. C.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E.; Hofkens, J. Spatially Resolved Observation of Crystal-Face-Dependent Catalysis by Single Turnover Counting. *Nature* **2006**, 439 (7076), 572–575. <https://doi.org/10.1038/nature04502>.
- (83) Pedraza-Chan, M. S.; Salazar-Kuri, U.; Sánchez-Zeferino, R.; Ruiz-López, I. I.; Escobedo-Morales, A. Emulation of Evolutionary Selection as the Growth Mechanism of Supported Layered Double Hydroxide Frameworks. *Appl. Clay Sci.* **2021**, 210 (January), 106159. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106159>.
- (84) Miyata, S. Anion-Exchange Properties of Hydrot Alcite-like Compounds. **1983**, 31 (4), 305–311.

- (85) Klopogge, J. T.; Hickey, L.; Frost, R. L. FT-Raman and FT-IR Spectroscopic Study of Synthetic Mg/Zn/Al-Hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35* (11), 967–974. <https://doi.org/10.1002/jrs.1244>.
- (86) Staal, L. B.; Charan Pushparaj, S. S.; Forano, C.; Prevot, V.; Ravnsbæk, D. B.; Bjerring, M.; Nielsen, U. G. Competitive Reactions during Synthesis of Zinc Aluminum Layered Double Hydroxides by Thermal Hydrolysis of Urea. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (41), 21795–21806. <https://doi.org/10.1039/c7ta05761j>.
- (87) Mendoza-Damián, G.; Tzompantzi, F.; Mantilla, A.; Pérez-Hernández, R.; Hernández-Gordillo, A. Improved Photocatalytic Activity of SnO₂-ZnAl LDH Prepared by One Step Sn⁴⁺ Incorporation. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *121–122*, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.007>.
- (88) Klopogge, J. T.; Wharton, D.; Hickey, L.; Frost, R. L. Infrared and Raman Study of Interlayer Anions CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and ClO₄⁻ in Mg/Al-Hydrotalcite. *Am. Mineral.* **2002**, *87*(5–6), 623–629.
- (89) Yu, L.; Wei, J.; Luo, Y.; Tao, Y.; Lei, M.; Fan, X.; Yan, W.; Peng, P. Dependence of Al³⁺ on the Growth Mechanism of Vertical Standing ZnO Nanowalls and Their NO₂ Gas Sensing Properties. *Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *204*, 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.071>.
- (90) Bayan, S.; Satpati, B.; Chakraborty, P. ZnS Nanoparticle Decorated ZnO Nanowall Network: Investigation through Electron Microscopy and Secondary Ion Mass Spectrometry. *Surf. Interface Anal.* **2015**, *47*(1), 37–44. <https://doi.org/10.1002/sia.5642>.
- (91) Dutta, K.; Das, S.; Pramanik, A. Concomitant Synthesis of Highly Crystalline Zn-Al Layered Double Hydroxide and ZnO: Phase Interconversion and Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *366*(1), 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.081>.
- (92) Escobedo-Morales, A.; Ruiz-López, I. I.; Ruiz-Peralta, M. deL.; Tepech-Carrillo, L.; Sánchez-Cantú, M.; Moreno-Orea, J. E. Automated Method for the Determination of the Band Gap Energy of Pure and Mixed Powder Samples Using Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Heliyon* **2019**, *5*(4), e01505. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01505>.
- (93) Zhang, Z.; Hua, Z.; Lang, J.; Song, Y.; Zhang, Q.; Han, Q.; Fan, H.; Gao, M.; Li, X.; Yang, J. Eco-Friendly Nanostructured Zn–Al Layered Double Hydroxide Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Activity. *CrystEngComm* **2019**, *21* (31), 4607–4619. <https://doi.org/10.1039/c9ce00530g>.
- (94) Carriazo, D.; Del Arco, M.; García-López, E.; Marc, G.; Martín, C.; Palmisano, L.; Rives, V. Zn,Al

- Hydroxaltes Calcined at Different Temperatures: Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity in Gas-Solid Regime. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *342–343*, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.04.015>.
- (95) Yuan, S.; Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, H. ZnO Nanorods Decorated Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxides as Photocatalysts with a High Adsorptive Capacity. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *348*(1–3), 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.06.040>.
- (96) Zhou, L.; Shao, M.; Wei, M.; Duan, X. Advances in Efficient Electrocatalysts Based on Layered Double Hydroxides and Their Derivatives. *J. Energy Chem.* **2017**, *26* (6), 1094–1106. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.09.015>.
- (97) Perego, C.; Villa, P. Catalyst Preparation Methods. *Catal. Today* **1997**, *34* (3–4), 281–305. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7).
- (98) He, S.; Zhang, S.; Lu, J.; Zhao, Y.; Ma, J.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. Enhancement of Visible Light Photocatalysis by Grafting ZnO Nanoplatelets with Exposed (0001) Facets onto a Hierarchical Substrate. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (38), 10797–10799. <https://doi.org/10.1039/c1cc14360c>.
- (99) Saber, O.; Kotb, H. M. Designing Dual-Function Nanostructures for Water Purification in Sunlight. *Appl. Sci.* **2020**, *10* (5). <https://doi.org/10.3390/app10051786>.
- (100) Hu, M.; Lou, H.; Yan, X.; Hu, X.; Feng, R.; Zhou, M. In-Situ Fabrication of ZIF-8 Decorated Layered Double Oxides for Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *271* (April), 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.048>.
- (101) Escobedo-Morales, A.; Pérez-Centeno, A.; Aranda-García, R.; Arana-Toro, C.; Méndez-Blas, A.; Chigo-Anota, E. ZnO Micro- and Nanostructures Obtained by Thermal Oxidation: Microstructure, Morphogenesis, Optical, and Photoluminescence Properties. *Crystals* **2016**, *6* (10), 135. <https://doi.org/10.3390/cryst6100135>.
- (102) Muiva, C. M.; Sathiaraj, T. S.; Maabong, K.; Saber, O.; Kotb, H. M.; Hu, M.; Lou, H.; Yan, X.; Hu, X.; Feng, R.; et al. Effect of Doping Concentration on the Properties of Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis for Transparent Electrode Applications. *Ceram. Int.* **2018**, *90* (8), 68–72. <https://doi.org/10.3390/app10051786>.
- (103) Yoo, Y. Z.; Fukumura, T.; Jin, Z.; Hasegawa, K.; Kawasaki, M.; Ahmet, P.; Chikyow, T.; Koinuma, H. ZnO-CoO Solid Solution Thin Films. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (8), 4246–4250. <https://doi.org/10.1063/1.1402142>.

- (104) Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors*; Graduate Texts in Physics; Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-23880-7>.
- (105) Saranya, A.; Devasena, T.; Sivaram, H.; Jayavel, R. Role of Hexamine in ZnO Morphologies at Different Growth Temperature with Potential Application in Dye Sensitized Solar Cell. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, No. March, 0–8. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.028>.
- (106) Liu, J.; Huang, X.; Li, Y.; Sulieman, K. M.; He, X.; Sun, F. Facile and Large-Scale Production of ZnO/Zn-Al Layered Double Hydroxide Hierarchical Heterostructures. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (43), 21865–21872. <https://doi.org/10.1021/jp064487v>.
- (107) Sun, Y.; Wang, L.; Yu, X.; Chen, K. Facile Synthesis of Flower-like 3D ZnO Superstructures via Solution Route. *CrystEngComm* **2012**, *14* (9), 3199. <https://doi.org/10.1039/c2ce06335b>.
- (108) Wu, Z.; Wu, Q.; Du, L.; Jiang, C.; Piao, L. Progress in the Synthesis and Applications of Hierarchical Flower-like TiO₂ Nanostructures. *Particuology* **2014**, *15*, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.04.003>.
- (109) BoopathiRaja, R.; Parthibavarman, M. Desert Rose like Heterostructure of NiCo₂O₄/NF@PPy Composite Has High Stability and Excellent Electrochemical Performance for Asymmetric Super Capacitor Application. *Electrochim. Acta* **2020**, *346*, 136270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136270>.

Apéndice A

Código del Algoritmo de Selección Evolutiva (Python 3.7.6)

```
# --- UPLOAD REQUIRED LIBRARIES ---

from numpy import cross, eye, dot, rad2deg, arccos
from scipy.linalg import expm, norm
from math import sqrt, pi
from random import randint, choice
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits import mplot3d

# --- EMULATION SETTINGS ---

# Set growing parameters.
substrate_lenght = 50
box_height = 100
num_seeds = 125
num_growth_units = 14000

# --- AUXILIAR FUNCTIONS AND CLASSES ---

def rotate(point, rot_axis, rot_angle):
    """Rotate the point around the input axis."""

    rotation_matrix = expm(cross(eye(3),
rot_axis/norm(rot_axis)*rot_angle))
    point_rot = list(dot(rotation_matrix, point))

    return point_rot

def translate(point, vector):
    """Translate the point by vector."""

    point_trans = [(point[i] + vector[i]) for i in range(3)]

    return point_trans

def distance(point_1, point_2):
    """Calculate the distance between two points."""

    delta_x = point_1[0] - point_2[0]
    delta_y = point_1[1] - point_2[1]
    delta_z = point_1[2] - point_2[2]
    distance = sqrt(delta_x**2 + delta_y**2 + delta_z**2)

    return distance

def cell_random_parameters(xy_limit):
```

```

"""Generate a random cell center, rot_axis and rot_angle set."""

# Generate the (x, y) coordinates; z = 0.
center = [randint(0, xy_limit) for i in range(2)]
center.append(0)
# Generate axis; mesh: 100 x 100 x 100.
rot_axis = [randint(0, 100) for i in range(3)]
# Generate rotation angle (0 rad <= rot_angle <= 2*Pi rad).
angle = randint(0, 360)
rot_angle = (pi/180)*angle

return center, rot_axis, rot_angle

def validate_range(location):
    """Unable location sites outside the substrate area."""

    x_criterion = (0 <= location[0] <= substrate_lenght)
    y_criterion = (0 <= location[1] <= substrate_lenght)
    z_criterion = (0 <= location[2])
    valid_location = (x_criterion and y_criterion and z_criterion)

    return valid_location

class Cell:
    """Generate a cell instance."""

    def __init__(self, center, rot_axis, rot_angle, parent_cell):
        self.center = center
        self.rot_axis = rot_axis
        self.rot_angle = rot_angle
        self.parent_cell = parent_cell

        # Define the size of the cell.
        side = 1.0
        high = 1.5
        # Locate the vertices of the cell (hexagonal).
        vertices_basis = [[side, 0.0, (high/2)], [side, 0.0, -(high/2)]]
        vertices = []
        for vertex_basis in vertices_basis:
            for i in range (6):
                new_vertex = rotate(vertex_basis, [0, 0, 1], (i*pi/3))
                vertices.append(new_vertex)
        # Locate the neighbor cells.
        neighbor = [(vertices[0][i] + vertices[1][i]) for i in range(2)]
        neighbor.append(0.0)
        neighbors = [rotate(neighbor, [0, 0, 1], (i*pi/3)) for i in range
(6)]

        # neighbors.append([0.0, 0.0, high]) # unabled site
        # neighbors.append([0.0, 0.0, -high]) # unabled site
        # Rotate and translate the cell.
        self.vertices = []
        for vertex in vertices:
            vertex_rot = rotate(vertex, self.rot_axis, self.rot_angle)
            vertex_trans = translate(vertex_rot, self.center)
            vertex_trans = [round(coord, 3) for coord in vertex_trans]

```

```

        self.vertices.append(vertex_trans)
        self.axis = [self.vertices[0][i] - self.vertices[6][i] for i in
range(3)]
        self.axis = [round((self.axis[i] / norm(self.axis)), 3) for i in
range(3)]
        self.neighbors = []
        for neighbor in neighbors:
            neighbor_rot = rotate(neighbor, self.rot_axis,
self.rot_angle)
            neighbor_trans = translate(neighbor_rot, self.center)
            neighbor_trans = [round(coord, 3) for coord in
neighbor_trans]
            self.neighbors.append(neighbor_trans)
            # Obtain relevant distances.
            neighbor_distances = [distance(self.center, neighbor) for neighbor
in self.neighbors]
            self.max_neighbor_distance = round(max(neighbor_distances), 3)
            # Obtain the angle between the cell axis and the normal of the
substrate (+z-axis).
            ref_vector = [0, 0, 1]
            unit_ref_vector = [ref_vector[i] / norm(ref_vector) for i in
range(3)]
            dot_product = dot(unit_ref_vector, self.axis)
            phi_rad = arccos(dot_product)
            self.phi = round(rad2deg(phi_rad), 3)
            # Obtain the angle between the assembled plane and the substrate
surface.
            if self.phi > 90:
                self.inclination_angle = 180 - self.phi
            else:
                self.inclination_angle = self.phi
            self.inclination_angle = round(self.inclination_angle, 3)

# --- EMULATION ALGORITHM ---

# Generate non-overlapping seeds.
print("Generating seeds...")
cells = []
i = 0
while i < num_seeds:
    # Generate a new seed.
    center, rot_axis, rot_angle =
cell_random_parameters(substrate_lenght)
    parent_cell = i + 1
    new_cell = Cell(center, rot_axis, rot_angle, parent_cell)
    if len(cells) == 0:
        cells.append(new_cell)
        print(f"Seed {len(cells)}: {new_cell.center}")
        i += 1
    else:
        # Look for neighbor cells.
        minimum_spacing = 2 * new_cell.max_neighbor_distance
        test_cell_distances = [distance(new_cell.center, cell.center) for
cell in cells]
        min_test_cell_distance = min(test_cell_distances)
        distance_criterion = (min_test_cell_distance >= minimum_spacing)

```

```

        if distance_criterion:
            cells.append(new_cell)
            print(f"Seed {len(cells)}: {new_cell.center}")
            i += 1
        else:
            pass

# Add growth units.
print("\nGenerating growth units...")
# Initialize available locations list.
available_locations = []
for cell in cells:
    locations = [neighbor for neighbor in cell.neighbors if
validate_range(neighbor)]
    available_locations = available_locations + locations
i = 0
while i < num_growth_units:
    # Choose a location for the new cell.
    target_location = choice(available_locations)
    # Generate the new cell.
    parent_cell_index = 0
    for cell in cells:
        if target_location in cell.neighbors:
            break
        else:
            parent_cell_index += 1
    new_cell = Cell(target_location, cells[parent_cell_index].rot_axis,
cells[parent_cell_index].rot_angle, cells[parent_cell_index].parent_cell)
    available_locations.remove(target_location)
    cells.append(new_cell)
    print(f"Growth unit {len(cells) - num_seeds}: {new_cell.center}")
    i += 1
    # Update available locations.
    new_locations = [location for location in new_cell.neighbors if
validate_range(location)]
    for new_location in new_locations[:]:
        for location in available_locations:
            test_distance = distance(new_location, location)
            if test_distance < 0.01:
                new_locations.remove(new_location)
                break
    for new_location in new_locations[:]:
        reference_distance = distance(new_cell.center, new_location)
        for cell in reversed(cells):
            test_distance = distance(new_location, cell.center)
            if test_distance < reference_distance:
                new_locations.remove(new_location)
                break
    available_locations = available_locations + new_locations
# Stop iterations.
if len(available_locations) == 0:
    print("There is no more available growing sites")
    break

# --- PROCESS, SAVE AND DISPLAY RESULTS ---

# Order cell centers by height.

```

```

centers = [cell.center for cell in cells]
ordered_centers = []
while centers:
    heights = [center[2] for center in centers]
    min_height = min(heights)
    index = heights.index(min_height)
    target_center = centers.pop(index)
    ordered_centers.append(target_center)
centers = ordered_centers

# Generate cell centers file.
filename = 'output_file.txt'
with open(filename, 'w') as file_object:
    file_object.write("--- MODEL SETTINGS ---\n")
    file_object.write(f"Substrate size: {substrate_lenght}\n")
    file_object.write(f"Number of seeds: {num_seeds}\n")
    file_object.write(f"Number of growth units: {num_growth_units}\n\n")
    file_object.write("--- CENTERS COORDINATES (x, y, z) ---\n")
    for center in centers:
        coord = f"{center[0]}, {center[1]}, {center[2]}\n"
        file_object.write(coord)

# Plot cells array.
print("\nGenerating plot...")
fig = plt.figure(figsize = (6, 6))
ax = plt.axes(projection = '3d')
my_cmap = plt.get_cmap('gray')
x_centers = [center[0] for center in centers]
y_centers = [center[1] for center in centers]
z_centers = [center[2] for center in centers]
im = ax.scatter3D(x_centers, y_centers, z_centers, cmap=my_cmap,
c=z_centers, marker='o', s=50, alpha=1, zorder=1)
ax.view_init(40, 225)
ax.dist = 9.5
ax.set_xlim3d(0, substrate_lenght)
ax.set_ylim3d(0, substrate_lenght)
ax.set_zlim3d(0, box_height)
ax.set_xlabel("$x$")
ax.set_ylabel("$y$")
ax.set_zlabel("$z$")
cbar= fig.colorbar(im)
cbar.ax.set_ylabel("Height")
print("Job finished!")
plt.show()

```

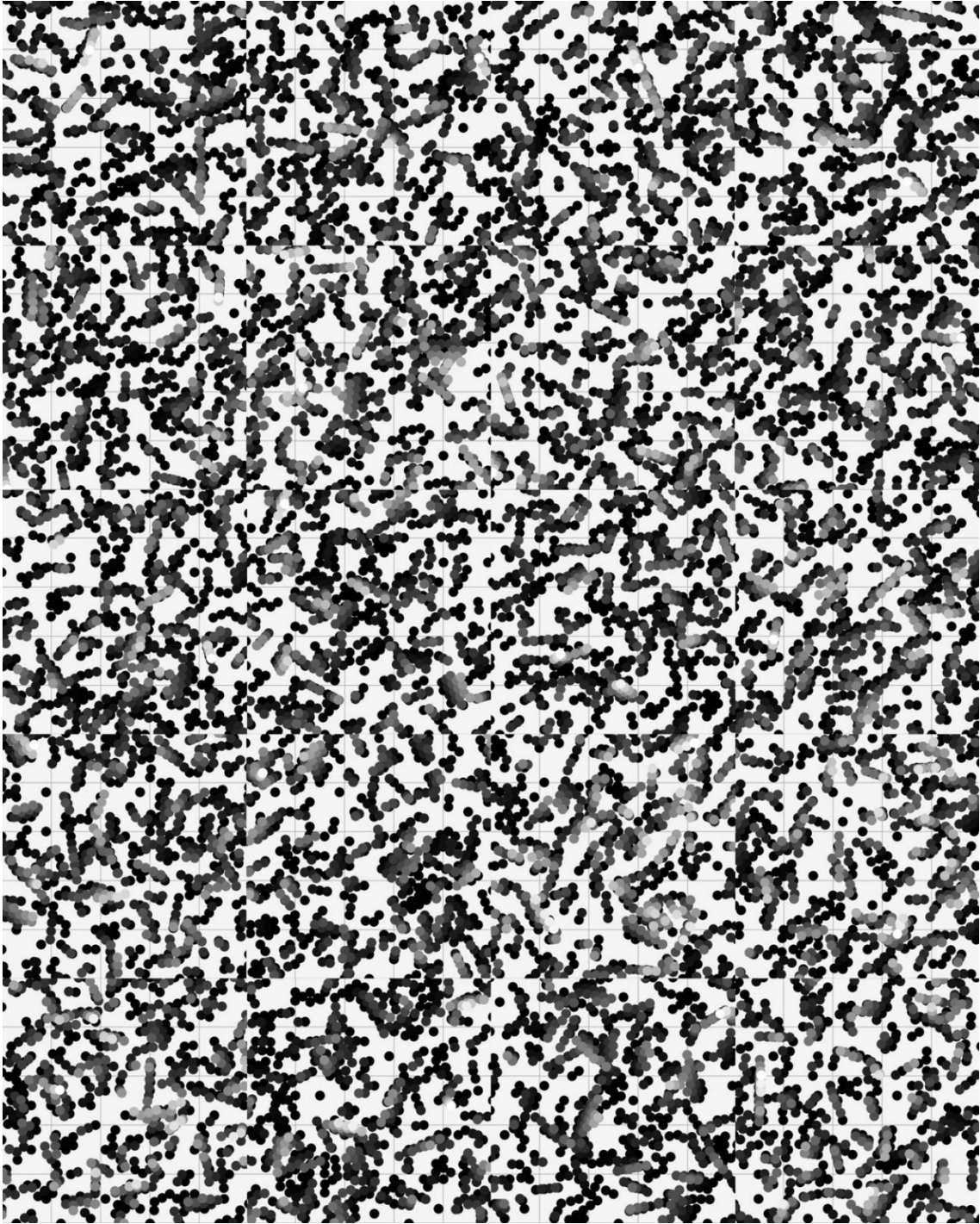


Figura A1. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: substrate_lenght = 50; num_seeds = 125; num_growth_units = 500.

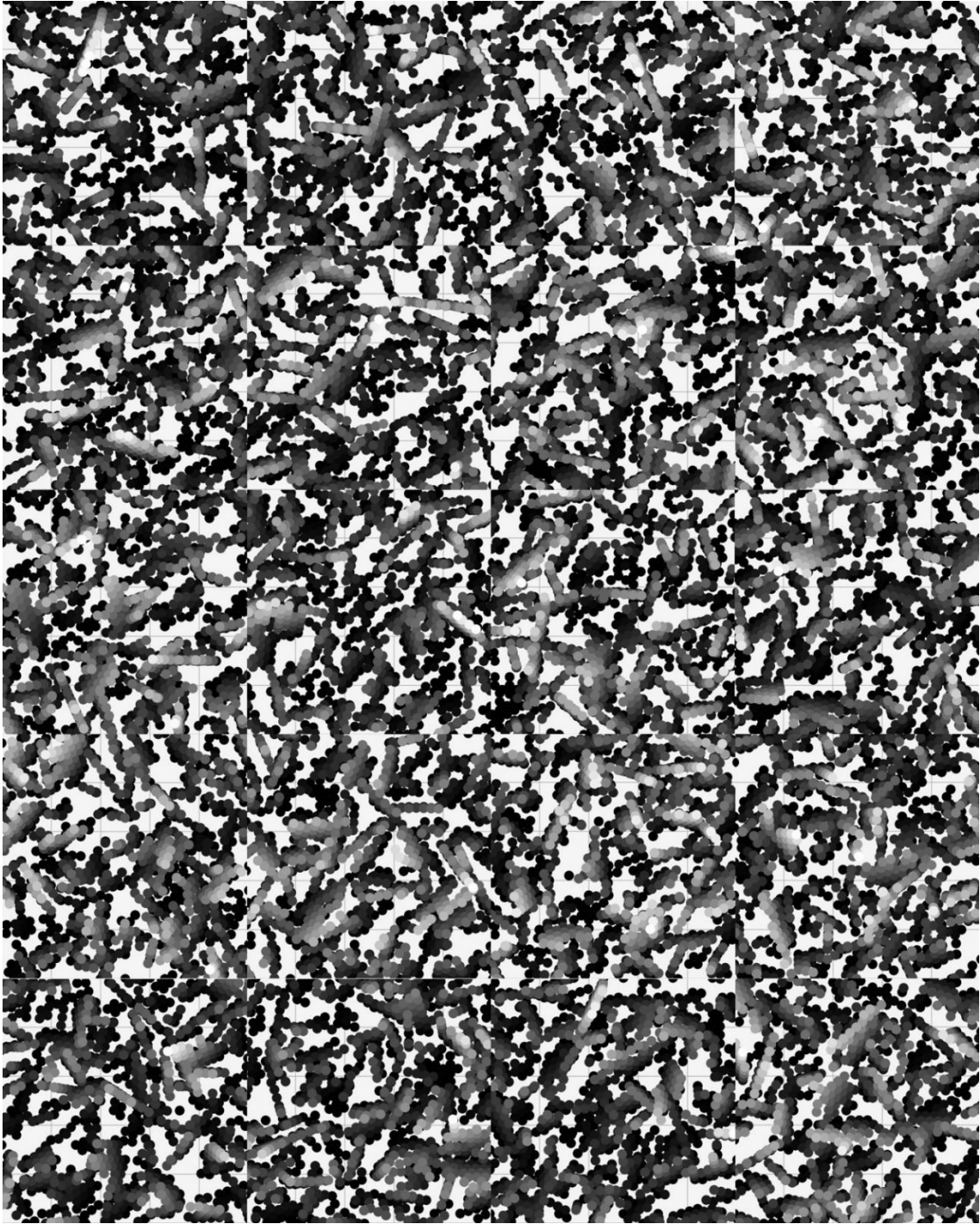


Figura A2. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: `substrate_lenght = 50`; `num_seeds = 125`; `num_growth_units = 1000`.

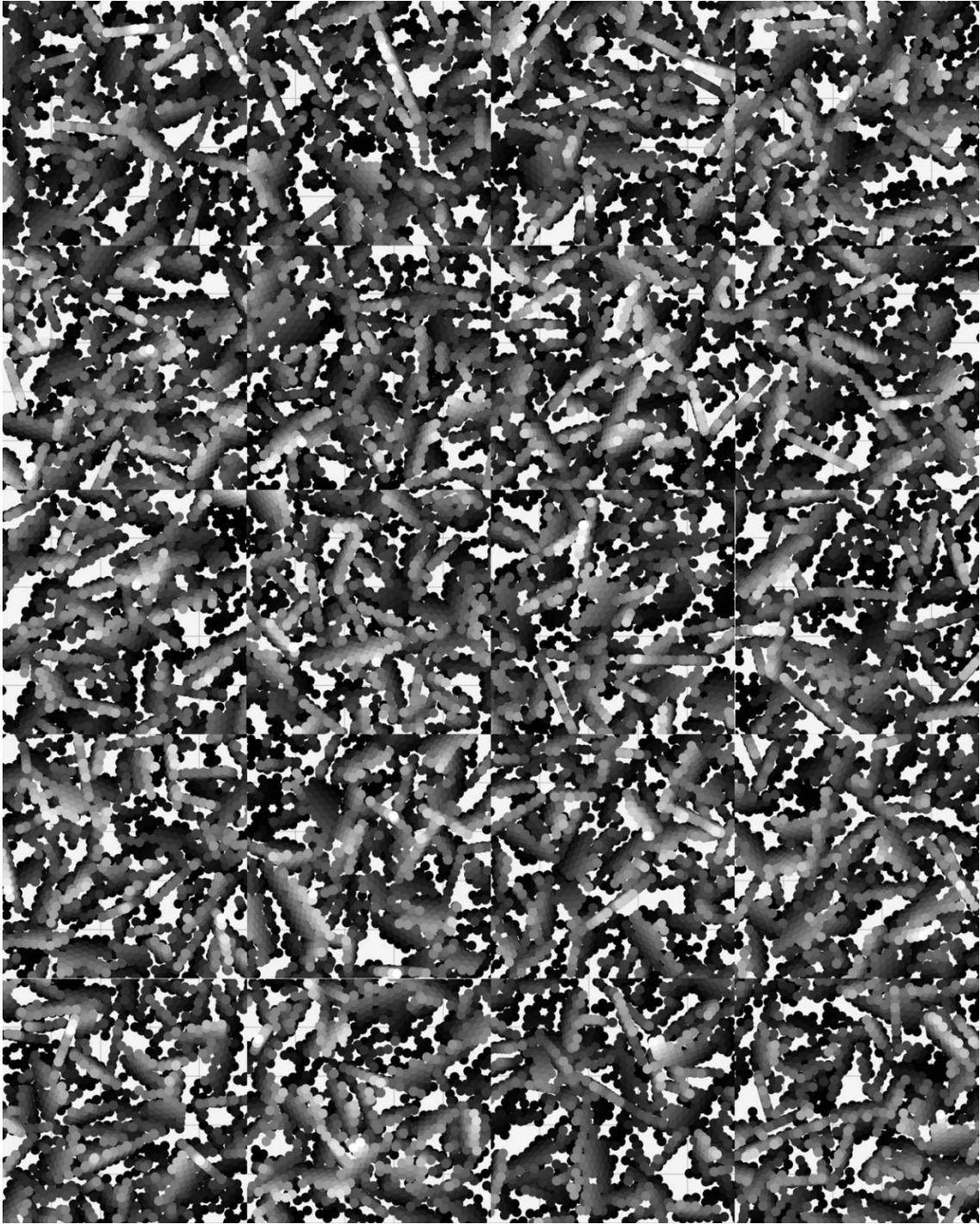


Figura A3. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: `substrate_lenght = 50`; `num_seeds = 125`; `num_growth_units = 1500`.

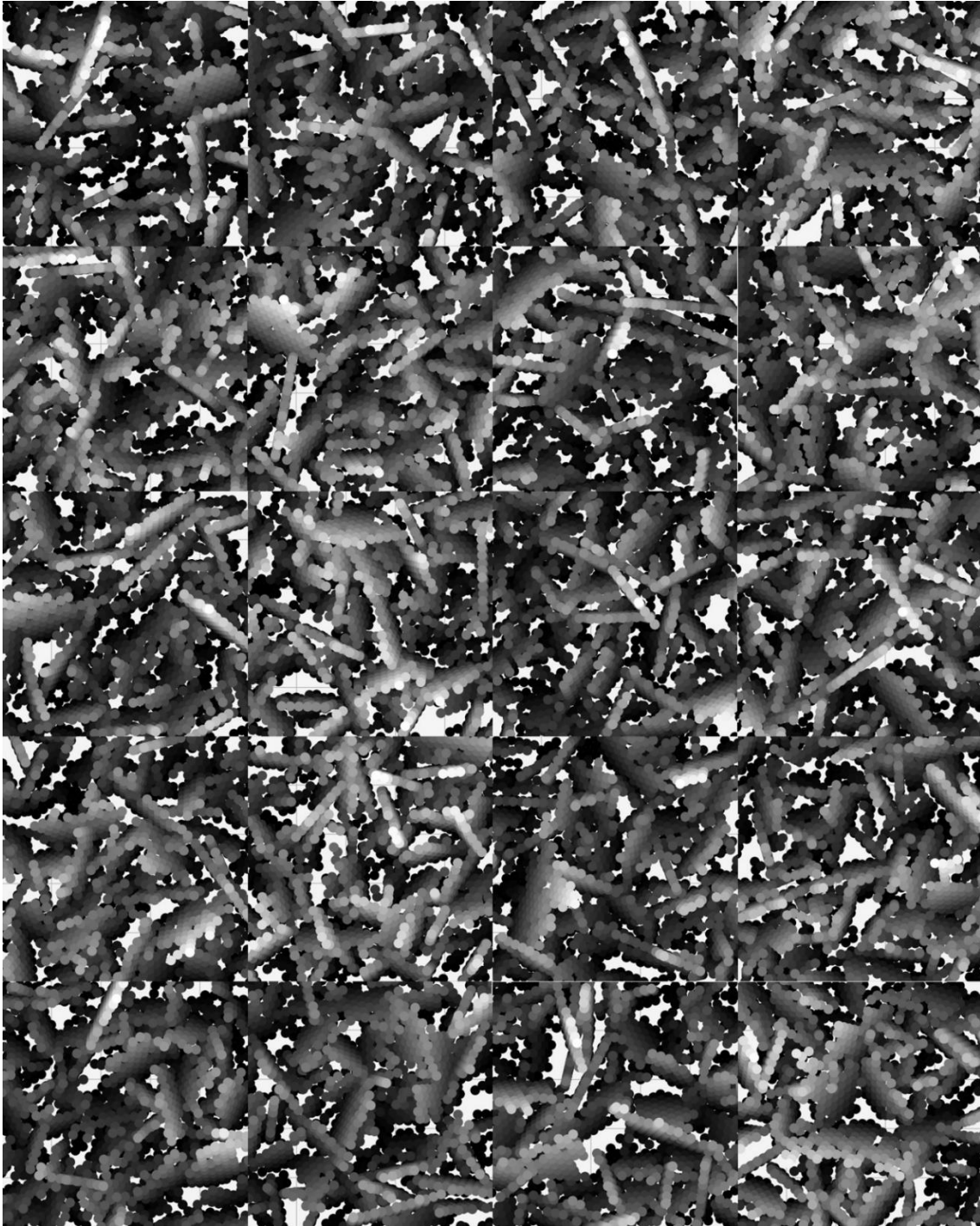


Figura A4. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: `substrate_lenght = 50`; `num_seeds = 125`; `num_growth_units = 2000`.

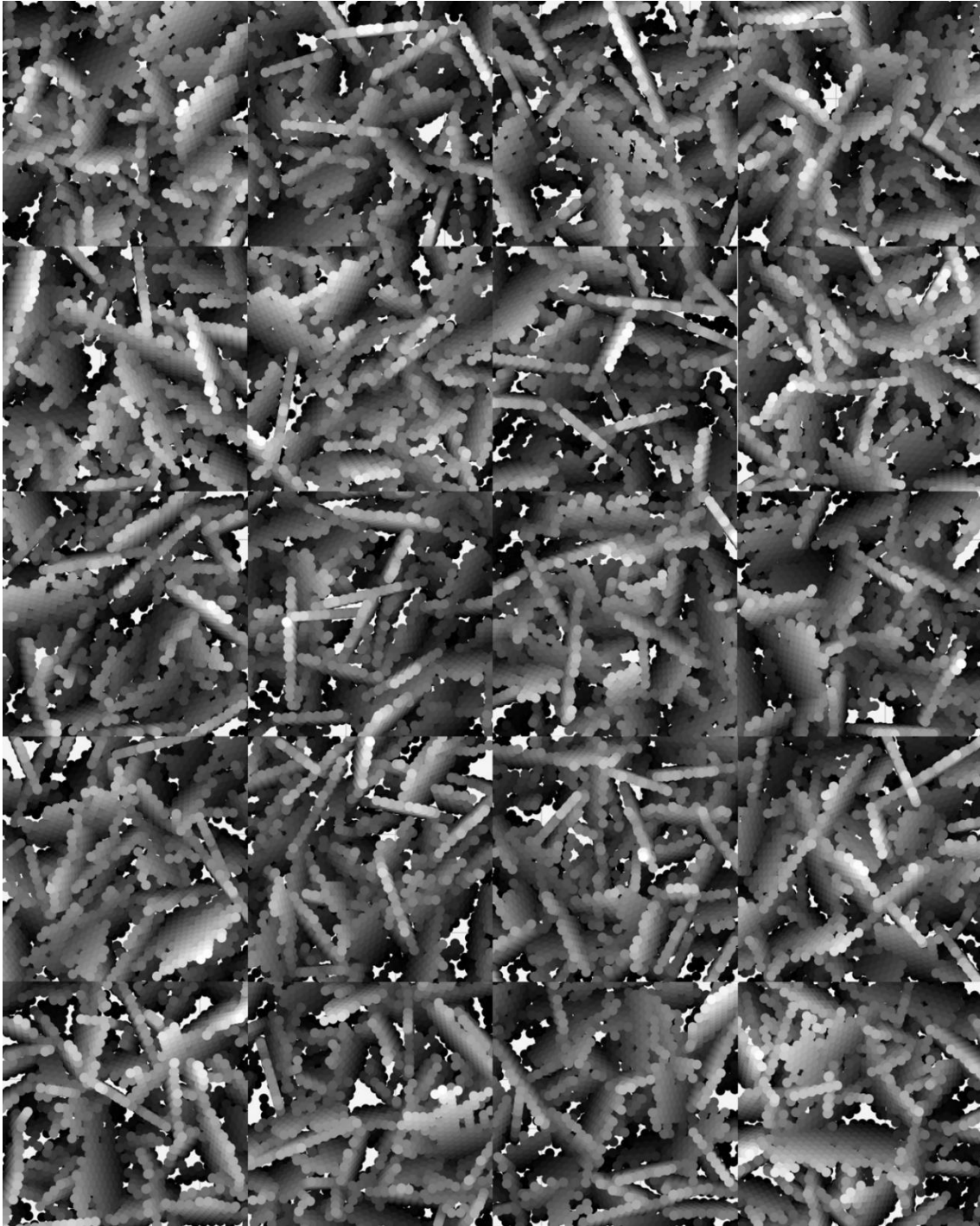


Figura A5. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: `substrate_lenght = 50`; `num_seeds = 125`; `num_growth_units = 3000`.

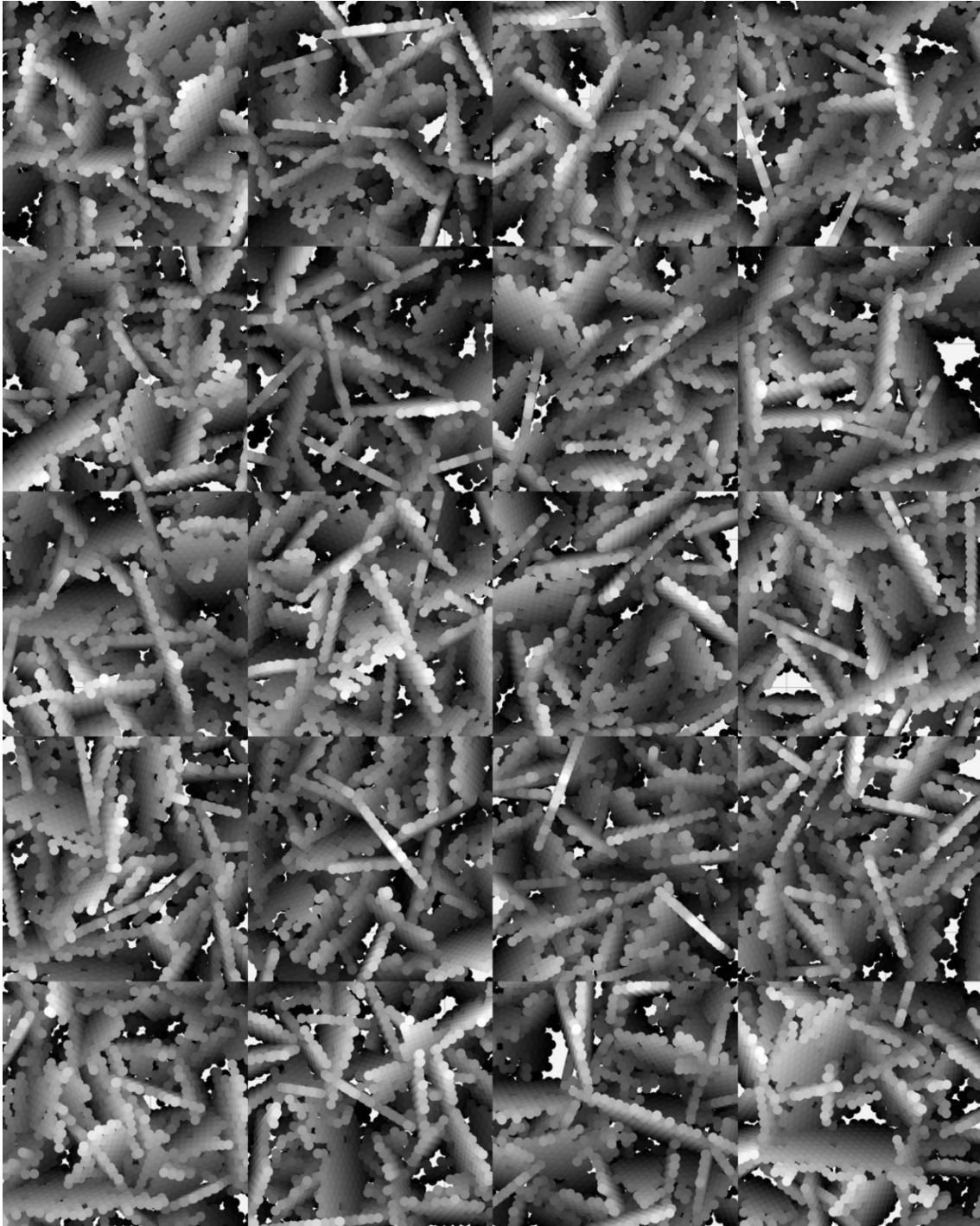


Figura A6. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: `substrate_lenght = 50`; `num_seeds = 125`; `num_growth_units = 3500`.

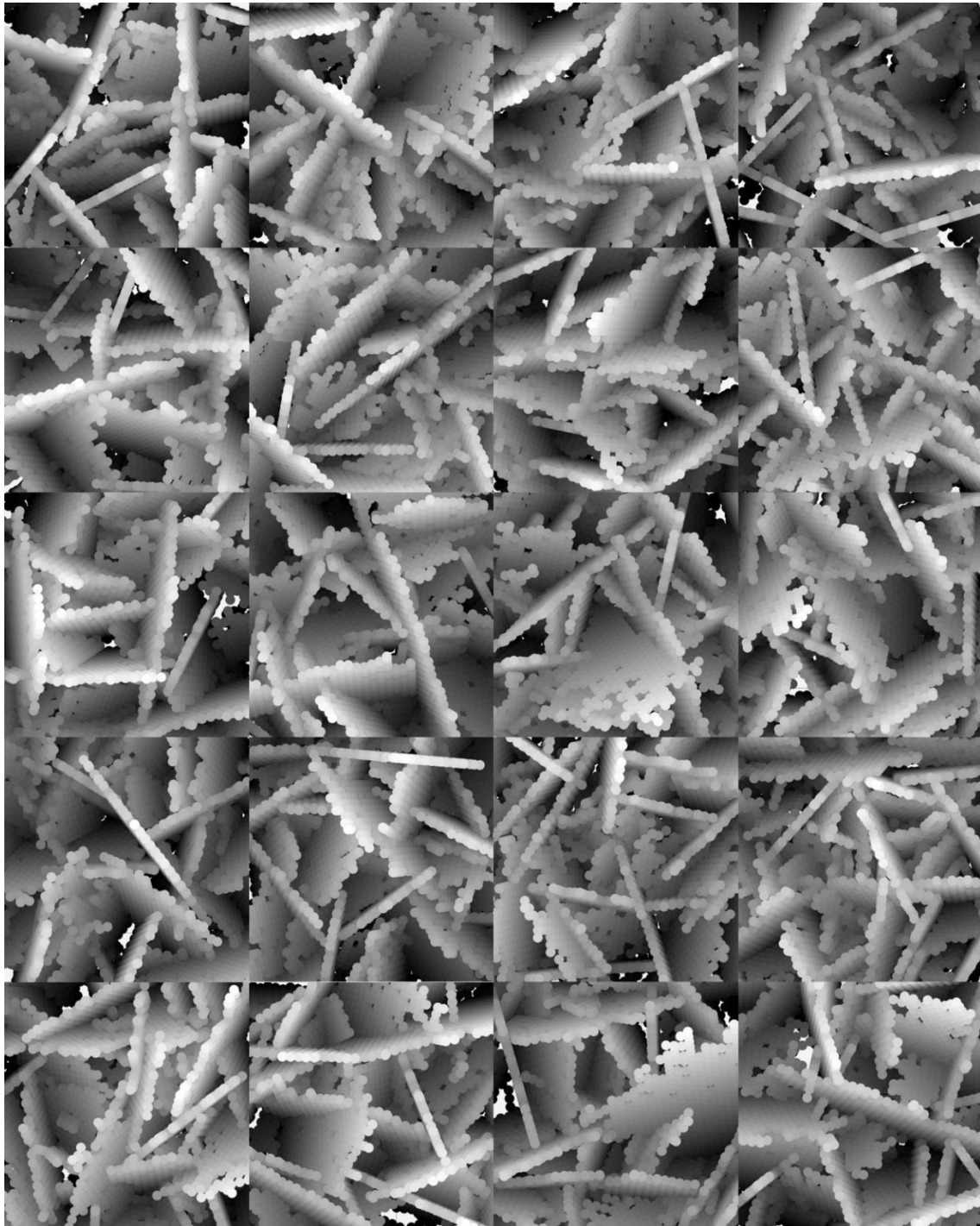


Figura A7. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: `substrate_lenght = 50`; `num_seeds = 125`; `num_growth_units = 6000`.

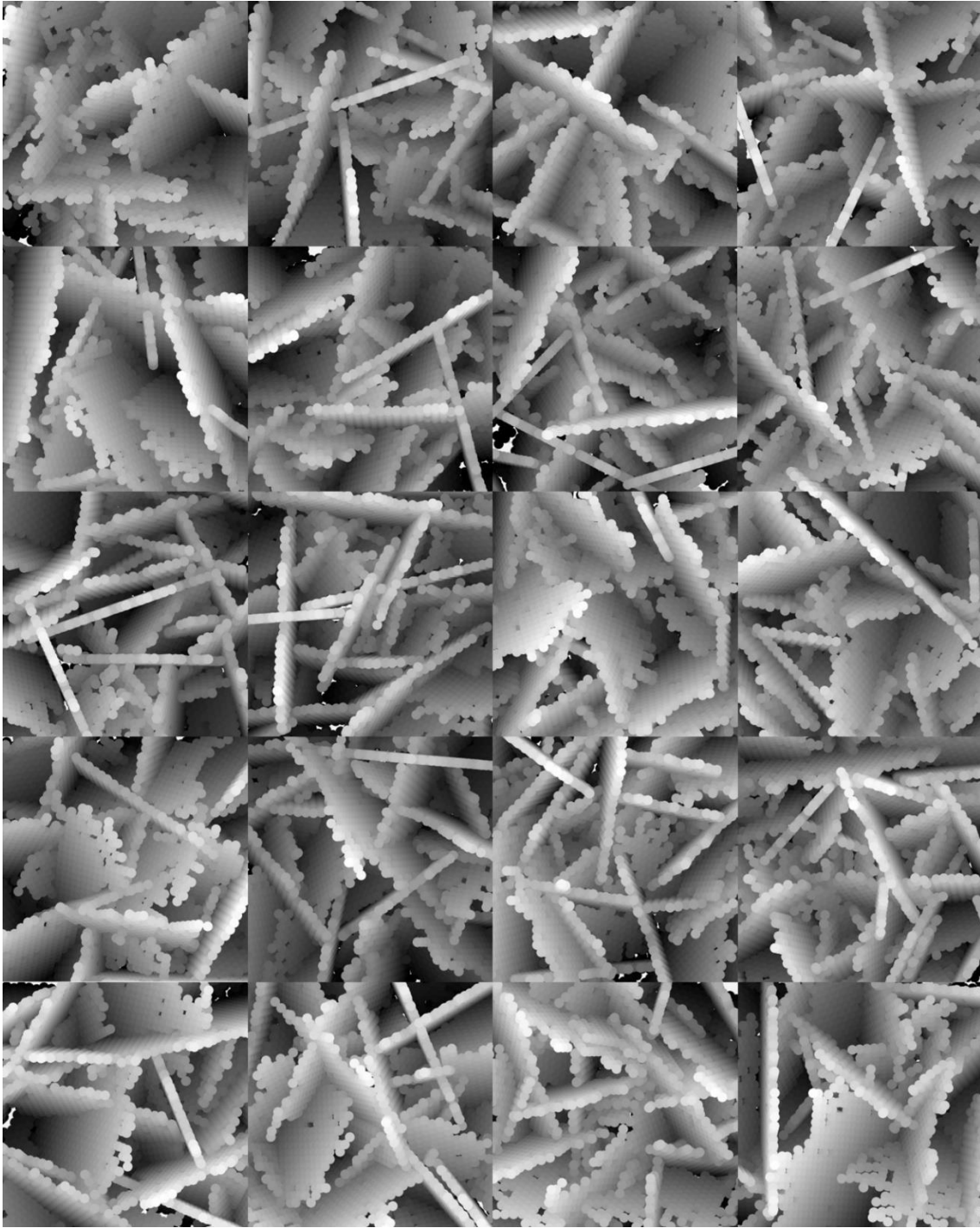


Figura A8. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: `substrate_lenght = 50`; `num_seeds = 125`; `num_growth_units = 7000`.

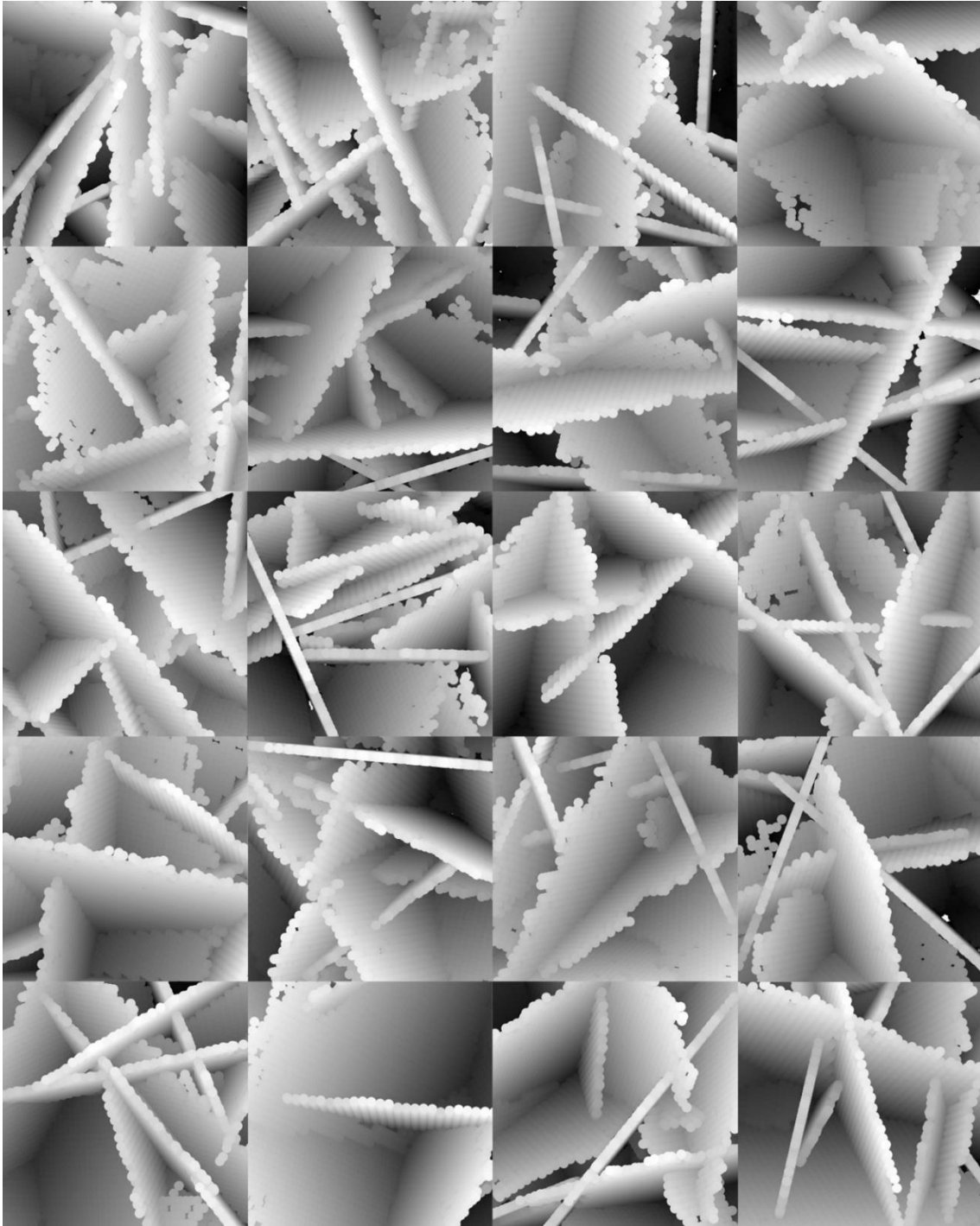


Figura A9. Vista superior de 20 estructuras representativas generadas por el código de selección evolutiva. Parameters settings: `substrate_lenght = 50`; `num_seeds = 125`; `num_growth_units = 14000`.

Apéndice B

Publicación de los Resultados del Proyecto de Investigación

Pedraza-Chan, M. S.; Salazar-Kuri, U.; Sánchez-Zeferino, R.; Ruiz-López, I. I.; Escobedo-Morales, A. Emulation of Evolutionary Selection as the Growth Mechanism of Supported Layered Double Hydroxide Frameworks. *Appl. Clay Sci.* **2021**, *210*, 106159. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106159>.



Research Paper

Emulation of evolutionary selection as the growth mechanism of supported layered double hydroxide frameworks



M.S. Pedraza-Chan^a, U. Salazar-Kuri^b, R. Sánchez-Zeferino^c, I.I. Ruiz-López^a,
A. Escobedo-Morales^{a,*}

^a Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Avenida San Claudio y 18 Sur, C.P. 72570 Puebla, Puebla, Mexico

^b Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, C.P. 72570 Puebla, Puebla, Mexico

^c Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora C.P. 83000, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Layered double hydroxide
Hydrotalcite-like compound
Growth mechanism
Evolutionary selection

ABSTRACT

The evolutionary selection is proposed as the actual growth mechanism of supported layered double hydroxide (LDH) frameworks constituted by interconnected sheet-like structures with apparent preferential orientation. This growth mechanism was emulated through an algorithm that accounts for different synthesis conditions. The generated structures were compared with supported ZnAl-LDH frameworks synthesized by hydrothermal route using different precursor concentrations and reaction temperatures. The simulated structures were found to mimic the topology of the synthesized LDH frameworks. Moreover, the proposed model anticipates the effect of the synthesis parameters in the resulting morphological features. Finally, the distinctive characteristics of those structures generated by the evolutionary selection mechanism are proposed.

1. Introduction

The layered double hydroxides (LDH), also known as hydrotalcite-like materials, are two-dimensional (2D) anionic clays constituted by stacked brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)-like layers of metallic hydroxides and anionic species located in the interlaminar space (Fan et al., 2014; Arrabito et al., 2019). The feasibility of tailoring the chemical composition of LDHs has allowed to use them as photocatalysts (Xia et al., 2013), gas sensors (Shi et al., 2015; Liu et al., 2019), optoelectronic building blocks (Prestopino et al., 2019), nanocontainers (Sakr et al., 2013; Ma et al., 2020) and nanoreactors (Taviot-Guého et al., 2018). Additionally, the intrinsic ionic character of the surface of LDH structures enables them to interact with other materials. This feature has been exploited to produce low-cost three-dimensional (3D) composites (Gu et al., 2015).

As other laminar structures, the LDH crystals tend to develop 2D morphologies. In this regard, hexagonal plates and sheet-like structures have been synthesized through wet chemical routes (Xu et al., 2018; Ma et al., 2020). These structures exhibit their basal crystallographic planes (*ab*-planes) as the dominant facets, having the stacking direction of brucite-like layers normal to them. In addition, LDH frameworks constituted by interconnected 2D structures have been grown on metal

substrates using the chemical bath deposition (CBD) method (Liu et al., 2008; Lobinsky and Tolstoy, 2018) and hydrothermal route (Wu et al., 2018). This kind of supported assemblies has been envisaged as potential materials for gas sensing and catalysis. In these materials, the 2D structures seem to be vertically oriented to the substrate surface. Since the microstructure of materials influences their performance, several research groups have focused on determining the growth mechanism behind the formation of LDH frameworks to tune the resulting microstructure. For example, Li and He (2008) proposed that their 3D assemblies of curved LDH sheets result from the strong electrostatic interaction between LDH crystals and dodecanesulfonate, which is used as both template and interlayer anion. Moreover, incorporation of this large ion in the interlayer space facilitates the bending of LDH crystals, generating intricated structures. Nonetheless, the synthesis of LDH frameworks without adding any surfactant agent has also been reported. Forticaux et al. (2015) proposed a dislocation-driven mechanism, suggesting that the observed bifurcations in the LDH frameworks are generated from new dislocation sources on step edges or partially delaminated helicoids. However, this mechanism does not explain some of the subtle features of LDH frameworks, for example, large intersecting angles or misalignments of adjacent sheets. Chen et al. (2006) suggested an alternative growth mechanism involving interaction extrusion stress

* Corresponding author.

E-mail address: alejandro.escobedo@correo.buap.mx (A. Escobedo-Morales).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106159>

Received 18 January 2021; Received in revised form 25 April 2021; Accepted 24 May 2021

Available online 2 June 2021

0169-1317/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

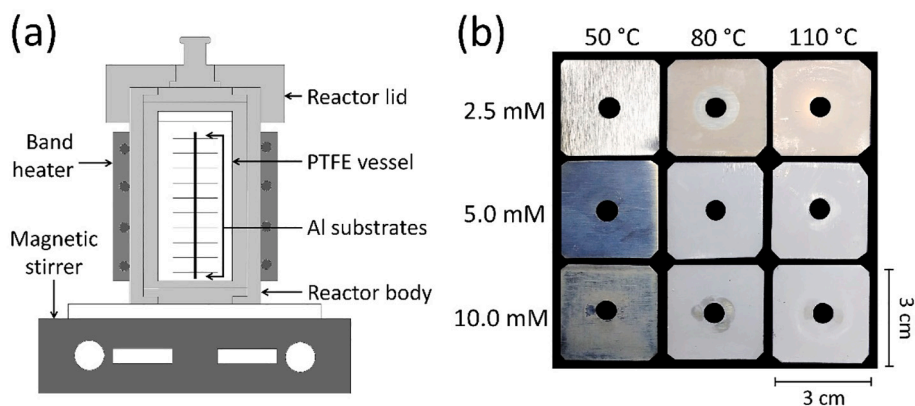


Fig. 1. (a) Scheme of the experimental setup used to grow ZnAl-LDH films on aluminum substrates through hydrothermal method. (b) Photograph of representative samples using different precursor concentrations and reaction temperatures.

between LDH crystals. Other authors have glimpsed the evolutionary selection as the actual mechanism behind the formation of supported LDH frameworks (Guo et al., 2010; Lee et al., 2015). Van der Drift (1967) introduced this concept to explain the morphological features of textured vapor-deposited PbO films. He proposed a 2D model based on space obstruction, where the growing of tilted crystals is hindered when they reach the side of those with their fastest growth direction aligned to the normal of the substrate. Although the model convincingly explains the apparent preferential orientation of his samples, it considers the growing 2D crystals as elements without lateral boundaries, which is not representative of actual 3D LDH frameworks.

Here, we propose an algorithm based on an extended version of the evolutionary selection mechanism to emulate the formation of 3D LDH frameworks. Additionally, the synthesis parameters (precursor concentration and reaction temperature) were considered in the algorithm to determine their effect on the structural features of this kind of materials. The generated frameworks are qualitatively compared with the morphological features of ZnAl-LDH films grown on aluminum substrates by hydrothermal method using different synthesis conditions.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of materials

Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 99.6%, J. T. Baker), hexamethylenetetramine (HMTA; $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$; 99%, Sigma-Aldrich), anodized aluminum sheet (5205H-18 alloy, thickness 0.06 mm, La Paloma) and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 99.5%, J. T. Baker) were purchased and

used as received without further purification. Ultrapure deionized water was used in all the experiments (18.2 M Ω cm, EasyPure RoDI, Thermo Scientific D13321).

The studied materials were synthesized through a hydrothermal chemical route. The precursor concentration and reaction temperature were chosen as synthesis variables. In a typical synthesis, ten aluminum pieces (3 cm \times 3 cm) used as substrates were cut from the metal sheet. The substrates were washed with soap and rinsed with abundant deionized water. Then, they were immersed in ethanol and sonicated for 5 min. Afterward, the metal substrates were rinsed with deionized water and placed horizontally on a pole, which was introduced in a polytetrafluoroethylene (PTFE) vessel. Separately, a specific amount of zinc nitrate was dissolved in 50 ml of deionized water. Then, it was dropped into an equal volume of an equimolar HMTA aqueous solution prepared previously. The mass of zinc nitrate was such that after having mixed both solutions, its concentration was 2.5, 5.0 or 10.0 mM. The mixed solution was then poured into the PTFE vessel; the aluminum substrates remained immersed in the reaction medium. Finally, the PTFE vessel was introduced into a stainless-steel autoclave and heated up to 50, 80 or 110 $^\circ\text{C}$ (heating rate: 1 $^\circ\text{C min}^{-1}$) for 4 h under magnetic stirring. Once cooled the system, the aluminum substrates were withdrawn from the reaction medium, rinsed with abundant deionized water, and dried at room temperature. Fig. 1 presents a scheme of the experimental setup and the appearance of representative samples obtained under different synthesis conditions.

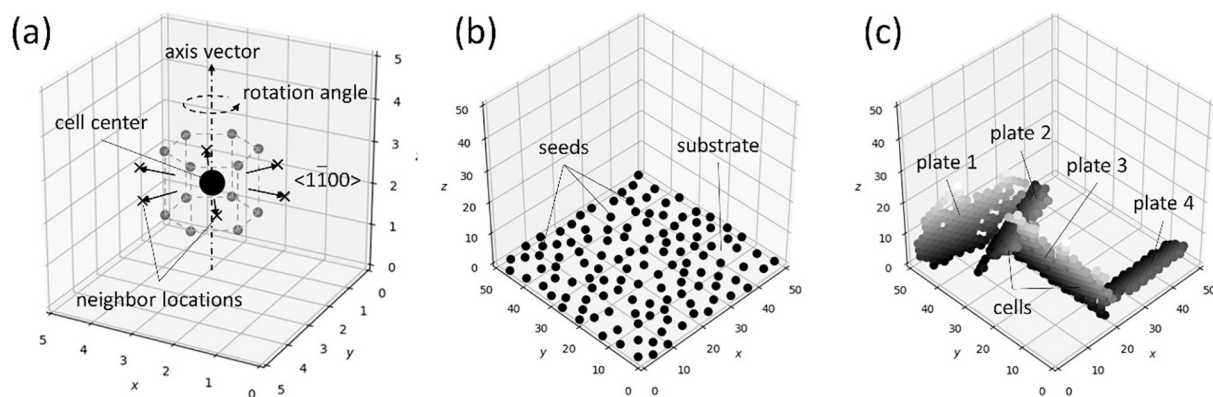


Fig. 2. (a) Virtual cell implemented in the evolutionary selection code. (b) Seed cells implanted on the substrate surface (substrate area = 50 units \times 50 units; number of seeds = 125; number of growth units = 0). (c) Structure generated by the evolutionary selection code (substrate area = 50 units \times 50 units; number of seeds = 4; number of growth units = 500).

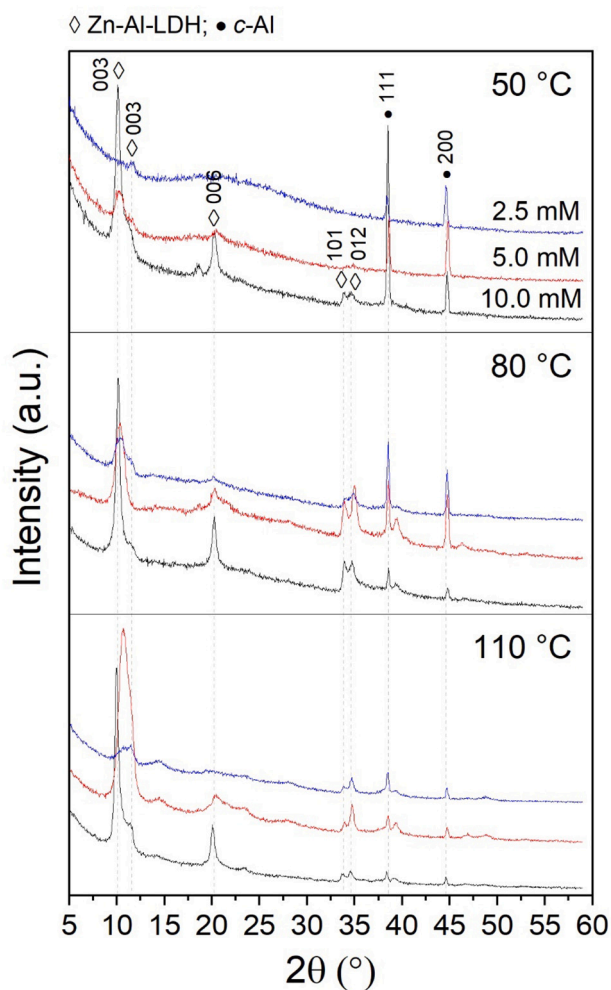


Fig. 3. X-ray patterns of the ZnAl-LDH films grown on aluminum substrates using different precursor concentrations and reaction temperatures.

2.2. Materials characterization

The effect of the precursor concentration and reaction temperature on the microstructure of the films grown on the aluminum substrates was studied by scanning electron microscopy (SEM; Tescan Vega TS-5136SB electron microscope) and grazing incidence x-ray diffraction (GIXRD; Panalytical Empyrean diffractometer using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation at an incidence angle of 1.0° , steep size of 0.02° , and scanning rate of $10^\circ \text{ min}^{-1}$). The analyzed face (up-side or down-side) was selected randomly for each sample.

2.3. Evolutionary selection algorithm

A two-step algorithm that generates 3D frameworks emulating the evolutionary selection growth mechanism was devised. In the first step, a set of non-overlapping cells (seeds) with random orientation are evenly distributed on a plane surface (substrate). The geometric features of the virtual cells were designed to produce assemblies that resemble

the habit of LDH crystals (see Fig. 2). The characteristic morphology of such materials –sheets or hexagonal plates– indicates that the fastest growth rates are along the $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ directions (or *ab*-face) (Roeflaers et al., 2006; Lee et al., 2015). In correspondence, the crystal growth along $\langle 0001 \rangle$ direction (*c*-axis) was limited in the virtual cells. In the second step, a predetermined number of cells (growth units) are placed iteratively at some of the available sites chosen by random sampling. The list of available sites is integrated by empty neighbor cell locations that fulfill the following requirements: 1) its (*x*, *y*) coordinates lie within the substrate limits, and 2) its associated cell volume does not overlap with any of a previously placed cell. The iterative process goes on until the growth units exhaust or there is no available site. This algorithm was implemented in Python 3.7.6; the source code is available in the Supplementary Information. In this study, the substrate area and number of seed cells parameters were set in 50 units \times 50 units and 125, respectively. The number of growth units was varied to emulate different synthesis conditions.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure

X-ray patterns of representative samples using different synthesis conditions are shown in Fig. 3. In the diffractograms, two reflections at 38.5° and 44.6° are observed. These diffraction peaks match the 111 and 200 reflections of the *c*-Al phase (JCPDS No. 04–0787), respectively, associated with the metal substrate. Additionally, a set of reflections at 10.1° , 20.2° , 33.9° , and 35.0° appears. They were identified as x-ray reflections of the ZnAl-LDH phase (JCPDS No. 38–0486). In addition, most of the patterns exhibit a shoulder around 11.4° . According to the literature, it indicates the presence of several types of anionic species in the interlayer space of the LDH structures; they were identified as NO_3^- and CO_3^{2-} species (Yasaei et al., 2019). While the used chemical precursors are the source of nitrate ions, the presence of carbonate species can be attributed to atmospheric carbon dissolved in the reaction medium. The relative intensity of the 003 reflections suggests that nitrate anions prevail as the precursor concentration increases. Additionally, the x-ray peaks associated with the LDH phase become prominent with the reaction temperature and/or precursor concentration. It was attributed to growing of thicker ZnAl-LDH films, in agreement with the appearance of the obtained samples (see Fig. 1).

Fig. 4 presents SEM micrographs of the obtained samples using different synthesis conditions. The SEM analysis reveals that the films grown on the metal substrates are constituted by frameworks of interconnected ZnAl-LDH sheets with thickness of around 100 nm. These 2D structures tend to present vertical orientation. Interestingly, their x-ray patterns do not suggest texturization. The most notable effect of changing the synthesis conditions is the apparent size of the generated cavities in the frameworks, which increases with either the precursor concentration or reaction temperature. Its apparent size can be related to the number of interconnected sheets per unit area/volume, i.e., fewer sheets generate larger cavities.

3.2. Reaction mechanism

The reaction mechanism of the ZnAl-LDH phase can be found elsewhere (Liu et al., 2006; Saranya et al., 2018). Briefly, zinc ions are formed by chemical dissociation of the zinc salt precursor in the aqueous

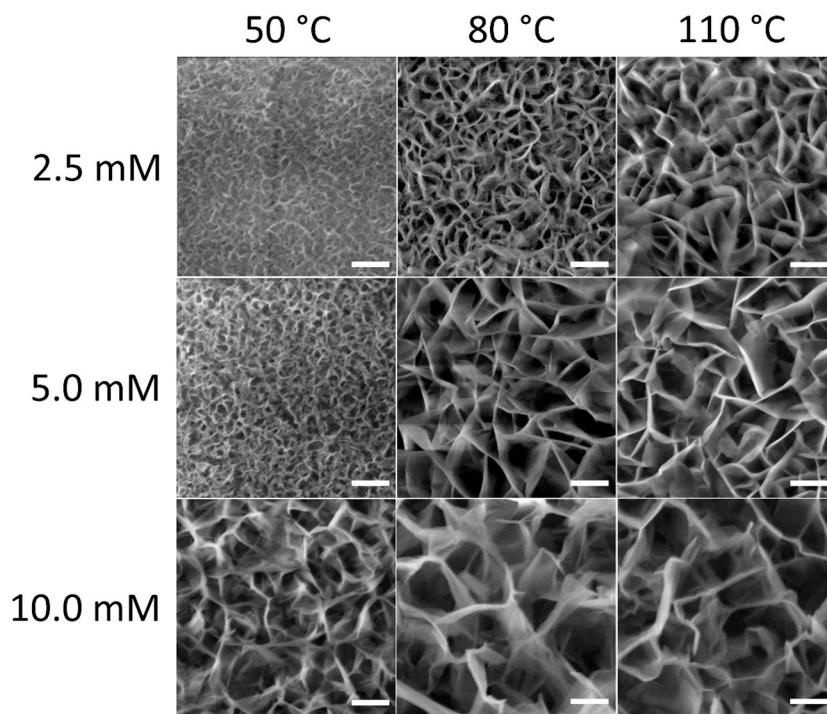


Fig. 4. SEM micrographs of ZnAl-LDH frameworks grown on Al substrates using different precursor concentrations and reaction temperatures through hydrothermal method. The scale bars represent 2 μ m.

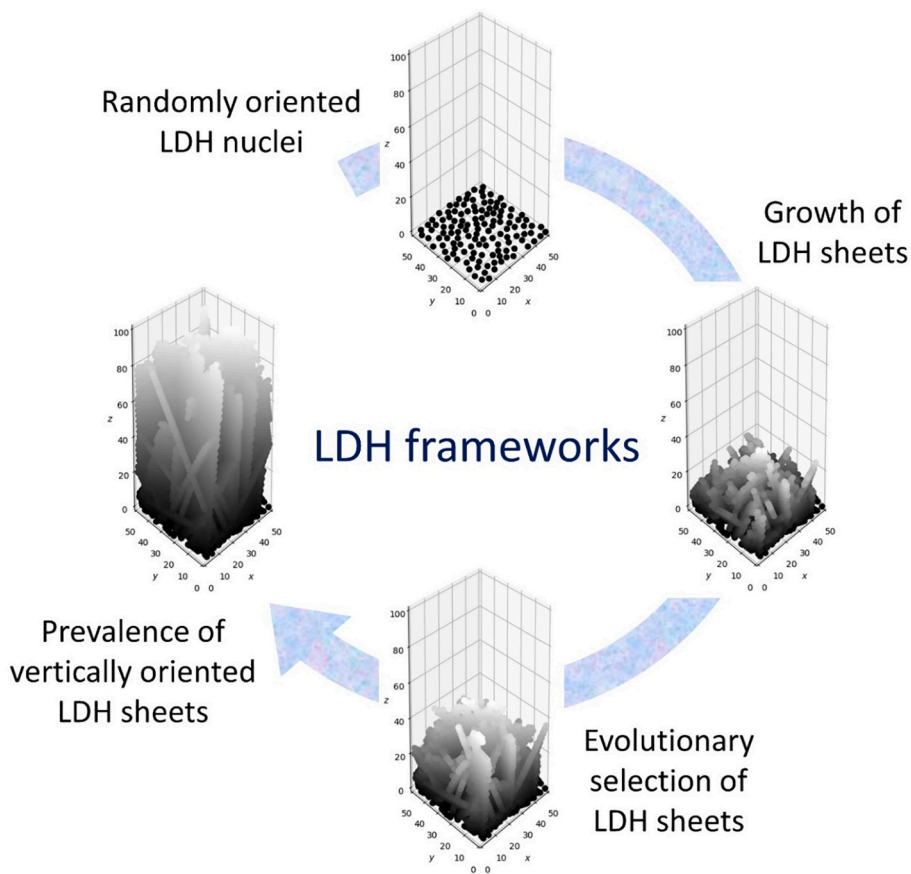


Fig. 5. Scheme of the growth mechanism of LDH frameworks owing to evolutionary selection.

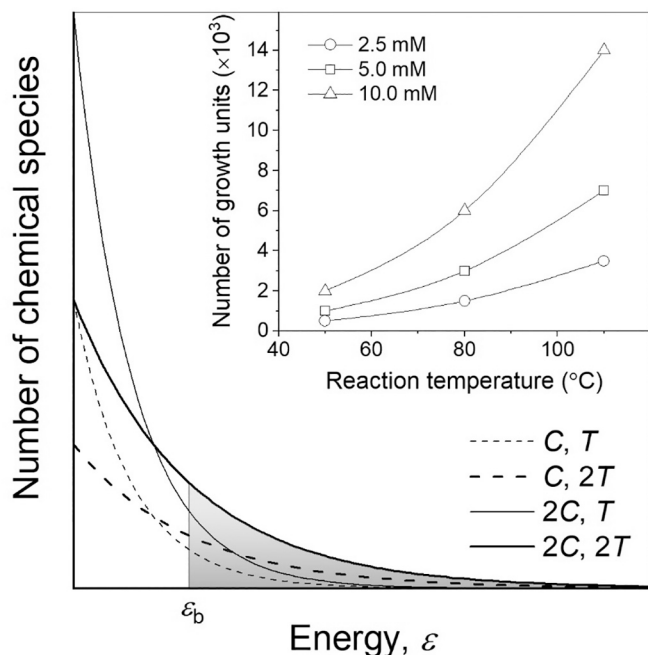
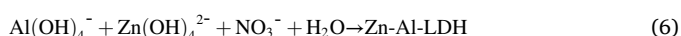
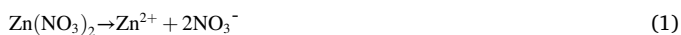


Fig. 6. Energy distribution of the chemical species in systems with different precursor concentrations (C) and temperatures (T). The shaded area is proportional to the fraction of chemical species with equal or higher energy than the chemical energy barrier ϵ_b . *Inset:* number of growth units used in the evolutionary selection code to emulate different synthesis conditions.

medium (Eq. (1)). Additionally, through a series of hydrolysis reactions, HMTA produces ammonia, formaldehyde, and hydroxyl groups (Eqs. (2)–(3)). Then, Zn^{2+} and OH^- ions react to produce zinc hydroxide species (Eq. (4)). Simultaneously, aluminum hydroxide species are produced in the reaction medium due to dissolution of an aluminum salt precursor or, in this case, by corrosion products of the metal substrate immersed in the basic medium (Eq. (5)). Finally, zinc and aluminum hydroxide species combine to produce growth units of the ZnAl-LDH phase (Eq. (6)).



3.3. Growth mechanism

The proposed growth mechanism is based on the 2D evolutionary selection mechanism proposed by Van der Drift (1967). The latter was extended to 3D space considering the following assumptions: *i*) the new phase is generated by heterogeneous nucleation, *ii*) secondary nucleation is absent, *iii*) nuclei are randomly oriented, *iv*) crystal growth develops close to thermodynamic equilibrium, and *v*) crystal growing can be limited by space obstruction.

Fig. 5 presents a scheme of the proposed growth mechanism of the obtained LDH frameworks. Initially, as the temperature of the medium increases ZnAl growth species are produced. When its concentration is high enough, they aggregate to form LDH nuclei on the surface of the substrate, i.e., heterogeneous nucleation occurs. The nuclei are randomly oriented; it is favored because the substrate is a non-textured polycrystalline material. As the available nucleation sites deplete, the reactive species participate mostly in the crystal growth process. Since the hydrothermal synthesis is driven under mild reaction conditions, the system remains close to its thermodynamic equilibrium. Therefore, LDH crystals tend to develop their natural habit, getting a sheet-like morphology. Conversely to those samples obtained through homogeneous nucleation (e.g., powders), the LDH sheets are anchored to the substrate, retaining their relative position and orientation throughout the growth process. Because the LDH crystals have anisotropic growth rates, those sheets with $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ directions nearly parallel to the substrate surface readily meet other nearby structures, letting their subsequent growth along to slower crystallographic directions. Oppositely, LDH sheets with their fastest growth direction perpendicular to the substrate surface have more chance to find an unobstructed growth path. Then, as the growth process develops, those LDH sheets with their fastest growth direction nearly aligned to the normal of the substrate prevail.

3.4. Emulation of growth mechanism

The hydrothermal method relies on the precipitation of a solid phase attributed to hydrolysis reactions of dissolved precursors promoted by thermal energy. It implies the dissolved chemical species must overcome a chemical energy barrier to react. According to the Boltzmann distribution function, the population of a given state N_i with energy ϵ_i is determined by the absolute temperature T of the system:

$$N_i \propto \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad (7)$$

where k is the Boltzmann's constant. Fig. 6 compares the energy distribution of the chemical species of systems with different precursor concentrations and temperatures. The shaded area is proportional to the fraction of chemical species with equal or higher energy than the overall chemical energy barrier ϵ_b , which can produce growth units of the new phase. In this regard, it is likely that the number of growth units be nearly proportional to the precursor concentration. However, because the temperature of the system modulates how steeply the energy distribution decays, the number of generated growth units follows an exponential-type behavior with the reaction temperature. Therefore, it is expected that this synthesis parameter has a larger effect on the number of produced growth units than the precursor concentration.

Based on the previous arguments, the evolutionary selection code was used to generate a series of structures having different number of growth units to emulate the effect of precursor concentration and reaction temperature (see inset of Fig. 6). Fig. 7 shows representative top-view images of the resulting structures (additional images are presented in the Supplementary Information). It can be noted that the obtained structures mimic the topology of the synthesized ZnAl-LDH frameworks. Moreover, the apparent size of the cavities follows the same trend observed in the SEM micrographs (see Fig. 4). It is proposed that the size of the cavities fundamentally depends on how many growth units are available, i.e., the LDH sheets tend to reach each other as they get larger, resulting in a more stringent evolutionally selection mechanism for those thicker frameworks. It agrees with the appearance of the ZnAl-LDH films presented in Fig. 1.

Fig. 8 presents the inclination angle distribution of the sheets located

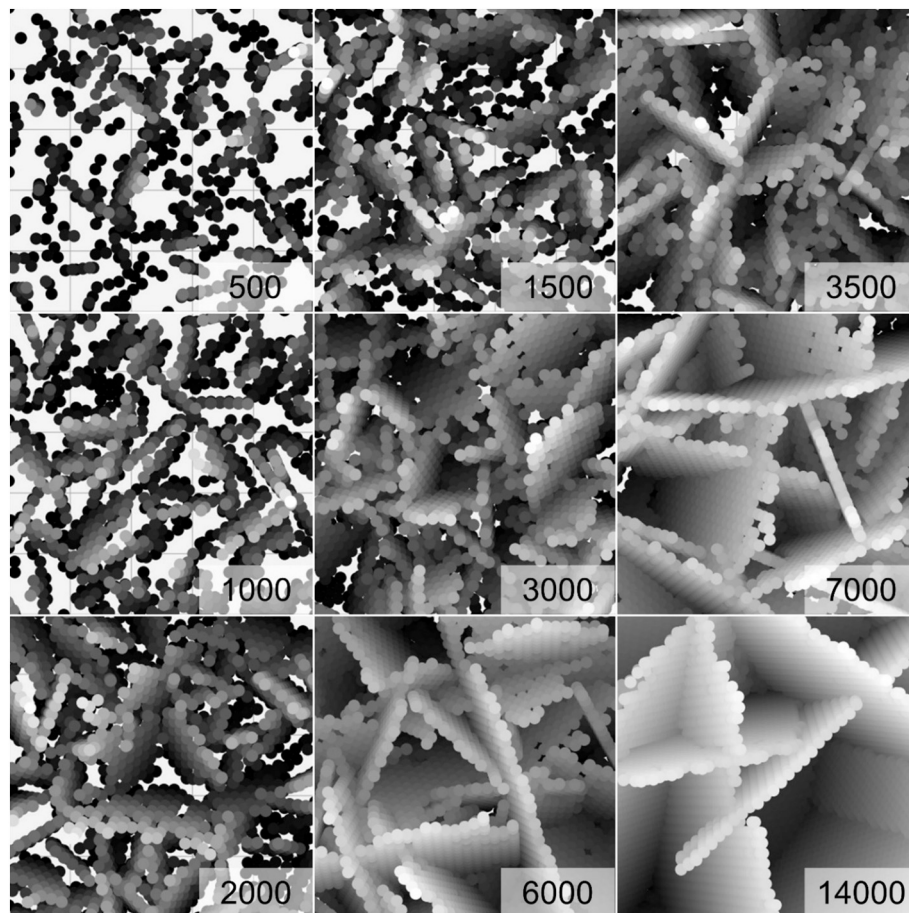


Fig. 7. Top-view of representative structures generated by the evolutionary selection code using different number of growth units (substrate area = 50 units \times 50 units; number of seeds = 125).

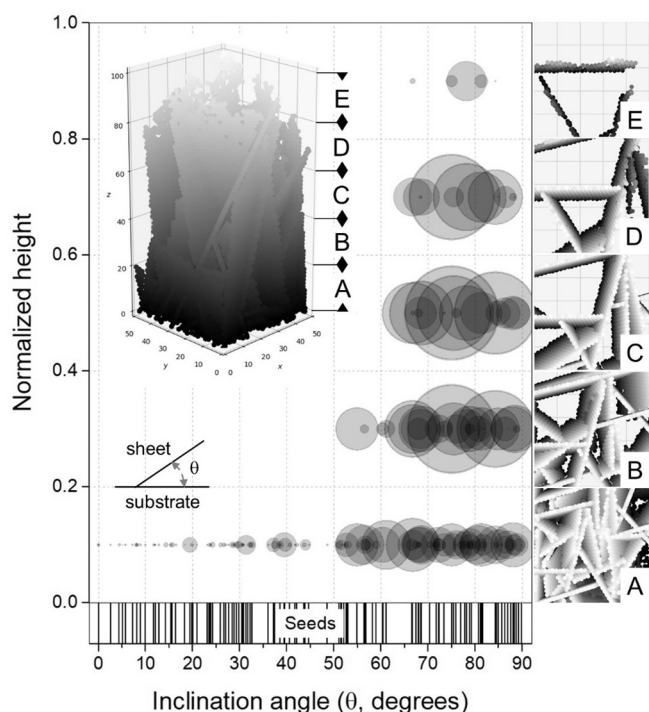


Fig. 8. Transversal slices and inclination angle distribution of the sheets located at different heights of a structure generated by the evolutionary selection code (substrate area = 50 units \times 50 units; number of seeds = 125; growth units = 14000). Total height: 106.9 units. Circle size: relative number of constituent growth units.

at different heights of a structure generated using the largest number of growth units (14000). As can be noted, the implanted seeds have random orientation. However, the sheets located at the deepest layer show an incipient texturization. This feature is more evident toward the upper side of the structure, where the inclination angle distribution gets narrow and shifts to larger angles. This is because those sheets with their faster growth direction nearly parallel to the substrate readily limit their growth by spatial hindrance. The opposite occurs for those vertically oriented sheets, which have less chance to be obstructed. Therefore, as the framework grows, it progressively develops preferential orientation by selection of those sheets with large inclination angle. The latter might explain why, unlike SEM analysis, the x-ray patterns of our ZnAl-LDH films do not hint texturization.

Finally, it is proposed that the evolutionary selection mechanism generates structured assemblies of crystals with strong anisotropic growth rates. In the case of supported materials, these are porous films constituted by interconnected structures with apparent preferential orientation. This kind of structures get denser toward the substrate direction, where vertical alignment is not obvious. The latter agrees with the features observed in cross-sectional SEM micrographs of supported LDH films reported previously (Chen et al., 2006; Liu et al., 2008). In the case of unsupported structures, it is suggested that the evolutionary selection mechanism generates radial structures with compact cores, e. g., flower-, star- and desert rose-like aggregates (Sun et al., 2012; Wu et al., 2014; BoopathiRaja and Parthibavarman, 2020).

4. Conclusions

In summary, the structures generated by the implemented evolutionary selection algorithm mimic those of the supported ZnAl-LDH frameworks synthesized through a hydrothermal method, indicating that this mechanism is the origin of their characteristic morphology. For this kind of structures, the evolutionary selection states that those LDH

sheets with their fastest growth direction nearly aligned to the normal of the substrate prevail. It is suggested that the evolutionary selection fingerprint is the formation of porous structures constituted by interconnected elements with apparent non-aleatory orientation, characterized by more compact regions toward the inner direction. The precursor concentration and reaction temperature modulate the characteristic morphology of the obtained supported ZnAl-LDH frameworks. It is attributed to the number of growth units that the settled synthesis conditions produce. Finally, it is proposed that the evolutionary selection growth mechanism is also responsible for other kinds of structured assemblies observed in unsupported materials.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

M.-S.P.Ch. acknowledges the financial support given by the Mexican Council of Science and Technology (CONACYT-MX) through the doctoral scholarship No. 711605. The authors thank Dr. G. F. Pérez-Sánchez for his assistance in SEM analysis.

Appendix A. Supplementary data

Evolutionary selection code (Python 3.7.6) and representative structures generated using different parameters settings. Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106159>.

References

- Arrabito, G., Bonasera, A., Prestopino, G., Orsini, A., Mattoccia, A., Martinelli, E., Pignataro, B., Medaglia, P., 2019. Layered double hydroxides: a toolbox for chemistry and biology. *Crystals* 9, 361. <https://doi.org/10.3390/cryst9070361>.
- BoopathiRaja, R., Parthibavarman, M., 2020. Desert rose like heterostructure of NiCo2O4/NF@PPY composite has high stability and excellent electrochemical performance for asymmetric super capacitor application. *Electrochim. Acta* 346, 136270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136270>.
- Chen, H., Zhang, F., Fu, S., Duan, X., 2006. In situ microstructure control of oriented layered double hydroxide monolayer films with curved hexagonal crystals as superhydrophobic materials. *Adv. Mater.* 18, 3089–3093. <https://doi.org/10.1002/adma.200600615>.
- Fan, G., Li, F., Evans, D.G., Duan, X., 2014. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7040–7066. <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>.
- Forticaux, A., Dang, L., Liang, H., Jin, S., 2015. Controlled synthesis of layered double hydroxide nanolayers driven by screw dislocations. *Nano Lett.* 15, 3403–3409. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00758>.
- Gu, Z., Atherton, J.J., Xu, Z.P., 2015. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications. *Chem. Commun.* 51, 3024–3036. <https://doi.org/10.1039/C4CC07715F>.
- Guo, X., Zhang, F., Evans, D.G., Duan, X., 2010. Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications. *Chem. Commun.* 46, 5197. <https://doi.org/10.1039/c0cc00313a>.
- Lee, W., Kim, E., Choi, J., Lee, K.B., 2015. Kinetic analysis of secondary crystal growth for hydroxalcite film formation. *Cryst. Growth Des.* 15, 884–890. <https://doi.org/10.1021/cg5016737>.
- Li, B., He, J., 2008. Multiple effects of dodecanesulfonate in the crystal growth control and morphosynthesis of layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. C* 112, 10909–10917. <https://doi.org/10.1021/jp8039274>.
- Liu, J., Huang, X., Li, Y., Sulieman, K.M., He, X., Sun, F., 2006. Facile and large-scale production of ZnO/Zn–Al layered double hydroxide hierarchical heterostructures. *J. Phys. Chem. B* 110, 21865–21872. <https://doi.org/10.1021/jp064487v>.
- Liu, J., Li, Y., Huang, X., Li, G., Li, Z., 2008. Layered double hydroxide nano- and microstructures grown directly on metal substrates and their calcined products for application as Li-ion battery electrodes. *Adv. Funct. Mater.* 18, 1448–1458. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701383>.
- Liu, Z., Teng, L., Ma, L., Liu, Y., Zhang, X., Xue, J., Ikram, M., Ullah, M., Li, L., Shi, K., 2019. Porous 3D flower-like CoAl-LDH nanocomposite with excellent performance for NO₂ detection at room temperature. *RSC Adv.* 9, 21911–21921. <https://doi.org/10.1039/C9RA02799H>.
- Lobinsky, A.A., Tolstoy, V.P., 2018. Synthesis of 2D Zn–Co LDH nanosheets by a successive ionic layer deposition method as a material for electrodes of high-

- performance alkaline battery–supercapacitor hybrid devices. *RSC Adv.* 8, 29607–29612. <https://doi.org/10.1039/C8RA00671G>.
- Ma, L., Qiang, Y., Zhao, W., 2020. Designing novel organic inhibitor loaded MgAl-LDHs nanocontainer for enhanced corrosion resistance. *Chem. Eng. J.* 127367 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127367>.
- Prestopino, G., Arrabito, G., Generosi, A., Mattoccia, A., Paci, B., Perez, G., Verona-Rinati, G., Medaglia, P.G., 2019. Emerging switchable ultraviolet photoluminescence in dehydrated Zn/Al layered double hydroxide nanoplatelets. *Sci. Rep.* 9, 11498. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48012-8>.
- Roeffaers, M.B.J., Sels, B.F., Uji-i, H., De Schryver, F.C., Jacobs, P.A., De Vos, D.E., Hofkens, J., 2006. Spatially resolved observation of crystal-face-dependent catalysis by single turnover counting. *Nature* 439, 572–575. <https://doi.org/10.1038/nature04502>.
- Sakr, A.A.-E., Zaki, T., Saber, O., Hassan, S.A., Aboul-Gheit, A.K., Faramawy, S., 2013. Synthesis of Zn–Al LDHs intercalated with urea derived anions for capturing carbon dioxide from natural gas. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, 957–962. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.02.003>.
- Saranya, A., Devasena, T., Sivaram, H., Jayavel, R., 2018. Role of hexamine in ZnO morphologies at different growth temperature with potential application in dye sensitized solar cell. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 0–1 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.028>.
- Shi, W., Bai, L., Guo, J., Zhao, Y., 2015. A three dimensional nanowall of calcein/layered double hydroxide as an electrogenerated chemiluminescence sensor. *RSC Adv.* 5, 89056–89061. <https://doi.org/10.1039/C5RA17826F>.
- Sun, Y., Wang, L., Yu, X., Chen, K., 2012. Facile synthesis of flower-like 3D ZnO superstructures via solution route. *CrystEngComm* 14, 3199–3204. <https://doi.org/10.1039/c2ce06335b>.
- Taviot-Guého, C., Prévot, V., Forano, C., Renaudin, G., Mousty, C., Leroux, F., 2018. Tailoring hybrid layered double hydroxides for the development of innovative applications. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1703868. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703868>.
- Van der Drift, A., 1967. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. *Philips Res. Rep.* 22, 267.
- Wu, Z., Wu, Q., Du, L., Jiang, C., Piao, L., 2014. Progress in the synthesis and applications of hierarchical flower-like TiO₂ nanostructures. *Particuology* 15, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.04.003>.
- Wu, L., Pan, F., Liu, Y., Zhang, G., Tang, A., Atrens, A., 2018. Influence of pH on the growth behaviour of Mg–Al LDH films. *Surf. Eng.* 34, 674–681. <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1382062>.
- Xia, S.-J., Liu, F.-X., Ni, Z.-M., Xue, J.-L., Qian, P.-P., 2013. Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B. *J. Colloid Interface Sci.* 405, 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.064>.
- Xu, Z., Shi, J., Haroone, M.S., Chen, W., Zheng, S., Lu, J., 2018. Zinc-aluminum oxide solid solution nanosheets obtained by pyrolysis of layered double hydroxide as the photoanodes for dye-sensitized solar cells. *J. Colloid Interface Sci.* 515, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.037>.
- Yasaei, M., Khakbiz, M., Ghasemi, E., Zamanian, A., 2019. Synthesis and characterization of ZnAl-NO₃(-CO₃) layered double hydroxide: a novel structure for intercalation and release of simvastatin. *Appl. Surf. Sci.* 467–468, 782–791. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.202>.