

Formación de nanopartículas de CuZn a partir de Cu-Zn-Al tipo-hidrotalcita Generation of ZnCu nanoparticles from Cu-Zn-Al hydrotalcite-type

A. A. Fragoso-Montes de Oca^a, C. Ángeles-Chávez^{b,*}, M. A. Cortes-Jacome^b, J. A. Toledo-Antonio^b,
J. S. Valente^b

^a Laboratorio de Ciencia de los Materiales, ESIME-Unidad Azcapotzalco, IPN, 02550, CDMX, México.

^b Gerencia de Materiales y Productos Químicos, Instituto Mexicano del Petróleo, 07730, CDMX, México.

Resumen

Actualmente grandes esfuerzos están siendo dirigidos para reemplazar catalizadores de metales nobles raros y costosos por metales más económicos y abundantes en la Tierra tal como el Cu y Zn, donde la optimización costo beneficio de la dispersión metálica es parte fundamental de la investigación. En este trabajo reportamos la dispersión de nanopartículas (NPs) bimetalicas CuZn sobre una superficie compuesta por Al-O a través de procesos de calcinación y reducción. Los iones de Cu y Zn fueron incorporados en la estructura cristalina romboidal $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tipo-hidrotalcita a través de la coprecipitación simultánea de las sales metálicas de Cu, Zn, y Al. Posteriormente, los iones de Cu y Zn fueron segregados de la estructura por oxidación y reducción, y NPs bimetalicas de CuZn con tamaños aproximados de 5 nm fueron generados.

Palabras Clave: Hidrotalcita, Nanopartículas, CuZn, Cu-Zn-Al, Catalizador.

Abstract

Currently, great efforts are being directed to replace rare and expensive noble metal catalysts with cheaper and more abundant metals on Earth such as Cu and Zn, and cost-benefit optimization of the metallic dispersion on catalytic support is a fundamental theme of research. In this work, we report the dispersion of CuZn bimetallic nanoparticles (NPs) on a surface composed of Al-O. The bimetallic NPs were generated by the oxidation and reduction of the rhomboidal $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystal structure hydrotalcite-type. A crystal structure that was formed by the simultaneous coprecipitation of the Cu, Zn, and Al metallic salts. Subsequently, the ions Cu and Zn were segregated through calcination and reduction, and CuZn bimetallic NPs with sizes of approximately 5 nm were obtained.

Keywords: Hydrotalcite, Nanoparticles, CuZn, Cu-Zn-Al, Catalyst.

1. Introducción

Hoy en día, las nanopartículas (NPs) metálicas soportadas desempeñan un papel fundamental en diferentes áreas como almacenamiento/conversión de energía, nanoelectrónica, catalizadores para producción sostenible de combustibles y productos químicos, entre otros (Prieto *et al.*, 2013). En el área de la catálisis, el gran interés en utilizar nanomateriales ha impulsado la investigación en la síntesis de diversas NPs altamente funcionalizadas incluyendo también diversas nanoestructuras metálicas. El estudio de estos sistemas se ha visto facilitado por el rápido avance en el desarrollo de metodologías de síntesis para la preparación de NPs con composiciones, formas, tamaños, y estructuras individuales o soportadas. En particular, las bimetalicas presentan

características únicas de acción sinérgica de los dos elementos distintos incrementando sus propiedades colectivas (Antonoglou *et al.*, 2019). Sin embargo, muchos de los procesos químicos comerciales convencionales utilizan catalizadores de metales nobles raros y costosos, por lo que grandes esfuerzos están siendo dirigidos para reemplazarlos por metales más económicos y abundantes en la Tierra como el Cu y Zn (Gawande *et al.*, 2016). Entre los catalizadores más estudiados se encuentran los óxidos metálicos base Cu y/o Zn/Alúmina (Guzman *et al.*, 2021) y la optimización costo beneficio de la dispersión de estos metales sobre soportes térmicamente estables es parte fundamental de la investigación. En el presente estudio se reporta la dispersión de NPs bimetalicas de CuZn sobre un soporte base Al-O, a través de un proceso de oxidación reducción de un compuesto

*Autor para la correspondencia: cangeles@imp.mx

Correo electrónico: afragosom@ipn.mx (Andrés Arturo Fragoso-Montes de Oca), cangeles@imp.mx (Carlos Ángeles-Chávez), macortes@imp.mx (María Antonio Cortés-Jacome), jtoledo@imp.mx (José Antonio Toledo-Antonio), jsanchez@imp.mx (Jaime Sánchez Valente).

Cu-Zn-Al-O con una estructura similar a la hidrotalcita (HT). La HT es un tipo de arcilla ampliamente utilizado en la catálisis heterogénea debido a su naturaleza benigna y características estructurales especiales que se emplea como catalizador o como soporte de fases activas. El arreglo estructural de la HT consiste en capas metálicas conteniendo hidróxidos de Mg^{+2} y Al^{+3} y entre estas capas metálicas, aniones, tal como lo representa la Figura 1. La fórmula general reportada es $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)]_x[A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$ (Rahman, 2013, Labuschagné *et al.*, 2018). Este arreglo de capas metálicas permite la sustitución de otros iones metálicos para obtener la estructura cristalina similar a la HT. Por lo tanto, utilizando una metodología de coprecipitación de sales metálicas de Cu, Zn y Al se logró incorporar los iones de Cu y Zn en la estructura cristalina de la HT y mediante procesos de oxidación y reducción se obtuvieron NPs bimetalicas de CuZn del orden de 5 nm depositados sobre la superficie de las placas hexagonales de Al-O. Por lo tanto, catalizadores con tres cargas metálicas fueron preparados.

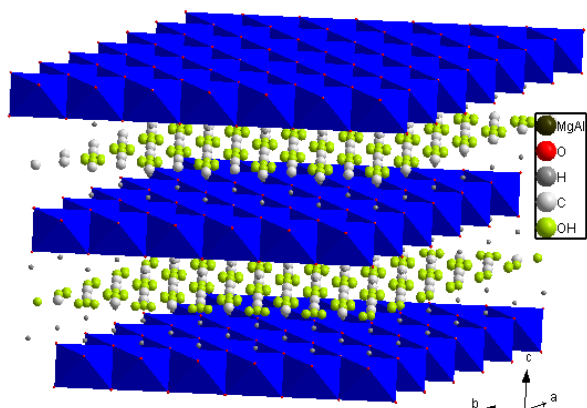


Figura 1: Modelo atómico de la estructura cristalina de la hidrotalcita.

2. Procedimiento Experimental

La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo utilizando el método de coprecipitación (Fragoso-Montes de Oca *et al.*, 2022) y empleando las sales de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. La carga metálica en los catalizadores se definió variando la relación molar MII/MIII en 2, 3 y 4, donde MII corresponde a la relación molar $(Cu^{+2}/Zn^{+2}) = 1$ para las tres relaciones molares propuestas. MIII corresponde al ion Al^{+3} . Cada catalizador fue sintetizado mezclando fracciones molares de cada sal metálica de acuerdo con la relación molar propuesta para conseguir una solución 1M de iones metálicos. En paralelo se prepararon soluciones de KOH (2M) y K_2CO_3 (0.5M) que luego se mezclaron para formar la solución precipitante. Posteriormente, ambas soluciones, mezcla de iones metálicos y precipitante, se vertieron a goteo en 200 ml de agua desionizada bajo agitación vigorosa. El pH de esta solución se mantuvo en 10 controlando la velocidad de goteo del agente precipitante. Terminada la coprecipitación, el sólido resultante se añejó por 15h a 60°C para finalmente filtrar, lavar y secar. Los sólidos obtenidos de la síntesis fueron identificados de acuerdo con la relación molar MII/MIII como CF-2, CF-3 y CF-4. Posteriormente, estos catalizadores fueron calcinados a 400°C durante 4h y reducidos en flujo de hidrógeno de 10mL/min a 400°C durante 1h. Los catalizadores calcinados fueron definidos como CC-2, CC-3 y CC-4 mientras que las muestras reducidas fueron

nombradas como CCR-2, CCR-3 y CCR-4. Todas las muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDERX), difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET) para conocer la morfología, composición química, estructura del soporte y la dispersión metálica Cu, Zn sobre la superficie del soporte. Los instrumentos de caracterización utilizados fueron: un microscopio FEI Nova Lab Dualbeam para MEB que tiene incorporado un espectroscopio EDAX para EDERX, un difractómetro Siemens D-5000 para DRX y un microscopio JEM2200FS para MET que tiene acoplado un espectroscopio Bruker XFlash 6TI30 para realizar mapeos químicos por EDERX.

3. Resultados y Discusión

Análisis de DRX de las muestras frescas reveló picos de difracción bien definidos indicando productos altamente cristalinos de acuerdo con los patrones de DRX desplegados en la Figura 2. Las tres muestras presentaron los mismos picos de difracción y todos se ajustaron a los datos reportado en la tarjeta JCPDS 38-0487 de la fase $Cu_2Zn_4Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ con estructura cristalina romboidal tipo-hidrotalcita (T-HT). Por lo tanto, los catalizadores frescos estuvieron conformados solamente por la fase $Cu_2Zn_4Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

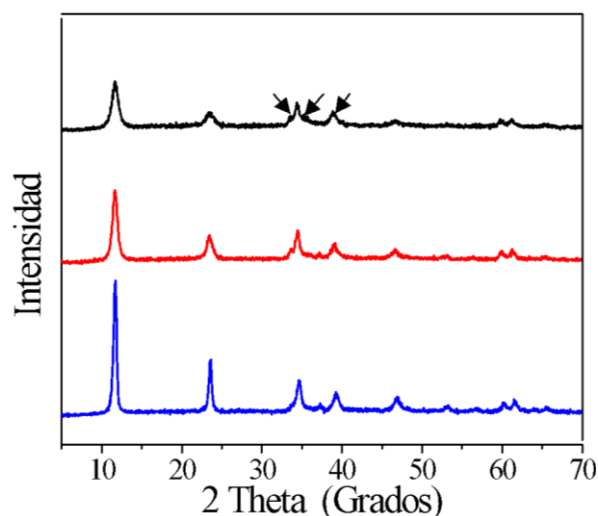


Figura 2: Patrones de DRX de las muestras frescas (a)CF-2, (b)CF-3 y (c)CF-4

De los patrones de DRX, la reflexión (003) destaca por su gran intensidad y su relación con el apilamiento, a lo largo del eje *c*, de capas del plano basal *ab* compuestas de $[MII_{1-x}MIII_x(OH)_2]$, mientras que la reflexión (110) refleja el crecimiento del plano basal *ab* a lo largo de los ejes *a* y *b*. La alta intensidad de la reflexión (003) está indicando un ordenamiento atómico de largo alcance de los cristales T-HT a lo largo del eje *c* comparado con el ordenamiento sobre los ejes *a* y *b* (Ectors *et al.*, 2015). Un análisis cuantitativo de los picos (003) y (006) revela apreciable incremento del ancho total de la altura media (FWHM, siglas en inglés) del pico conforme se incrementa la relación atómica MII/MIII a diferencia de lo ocurrido con el pico (110), ver tabla 1. El incremento del valor prescribe cuantitativamente disminución de la intensidad y aumento del ancho del pico indicando disminución del ordenamiento de

largo alcance a lo largo del eje c , lo que se traduce como una disminución apreciable del número de apilamientos de capas $[\text{MII}_{1-x}\text{MIII}_x(\text{OH})_2]$ a lo largo del eje c comparado con la disminución ocurrida a lo largo de los ejes a y b del plano basal.

Tabla 1: Ancho total de la altura media (FWHM) de los picos de DRX (003), (006) y (110) de las muestras frescas CF.

Muestra	(003)	(006)	(110)
CF-2	0.494	0.456	0.784
CF-3	0.831	0.903	0.821
CF-4	1.061	1.304	0.889

Por otro lado, las micrografías de MEB de los catalizadores frescos despliega la morfología de los cristales T-HT, ver Figuras 3a, 3c y 3e. Los sólidos estuvieron formados por placas hexagonales, similar a la morfología de los cristales de la HT. Cualitativamente se puede apreciar una disminución del espesor de los cristales como la relación atómica MII/MIII en el catalizador se incrementó. De acuerdo con el análisis paramétrico de las reflexiones $(00l)$ y $(hk0)$ de los patrones de DRX descritos anteriormente, es posible asociar la morfología con el hábito de crecimiento de los cristales (Holder & Schaak, 2019, Ectors *et al.*, 2015). Así, por la disminución del espesor de los cristales, este corresponde al eje c mientras que la superficie corresponde al plano basal ab . La medición estadística del espesor constató los resultados determinados por DRX. Una disminución del espesor a lo largo del eje c , es decir, la CF-2 presentó mayor espesor ($25 \pm 4\text{nm}$) que la CF-3 ($16 \pm 2\text{nm}$) y CF-4 ($13 \pm 2\text{nm}$). En cuanto al plano basal, los cambios fueron poco perceptibles debido a la dificultad para realización de la medición. Con respecto a las muestras calcinadas, análisis por MEB constató la conservación de la morfología. Solo cambios ligeros en el espesor de las placas fueron observados, ver Figuras 3b, 3d y 3f. Por ejemplo, para la CF-3 pasó de 16 ± 2 a $15 \pm 3\text{nm}$ en la muestra CC-3, Figuras 3c y 3d.

La composición química elemental de ambos conjuntos de muestras se determinó por EDERX y el concentrado de resultados se encuentra reportado en la tabla 2. El contenido de Al disminuyó de 35 a 22% atómico como la relación atómica nominal entre los metales MII/MIII se incrementó. Lo que denota incremento de la carga metálica de Cu y Zn en las placas como se aprecia en los datos de composición reportados en dicha tabla. La relación atómica entre el $\text{Cu}^{+2}/\text{Zn}^{+2}$ permaneció constante, es decir, muy cercano a 1. Estos resultados señalan que las placas hexagonales de las muestras frescas y calcinadas exhibidas en las micrografías de MEB de la Figura 3, mantienen las relaciones atómicas MII/MIII muy cercanas a las nominales. 1.8, 2.7 y 3.6 para las muestras frescas y 2.1, 2.8 y 3.8 para las muestras calcinadas. Consecuentemente, la relación atómica MII/MII permanece sin cambios sustanciales por el proceso de calcinación.

De acuerdo con estos resultados, solo cambios apreciables en el espesor de los cristales son observados por el incremento de la carga metálica en la estructura cristalina. Luego entonces, los cambios más sustanciales en la estructura ocurren con la calcinación y reducción como lo exhiben los patrones de DRX correspondiente a la CF-3 desplegados en la Figura 4. La

calcinación transformó el ordenamiento de largo alcance de la estructura cristalina de la placa hexagonal T-HT (Figura 4a) a una estructura con ordenamiento cristalino de corto alcance, es decir, a una estructura amorfa (Figura 4b). Sin embargo, la morfología hexagonal de las placas se conservó, ver Figura 3. Un pico ancho sobresale a 35.58° , en 2-theta sugiriendo la formación de nanopartículas de óxidos metálicos. El pico solamente se ajustó con compuestos de óxidos de cobre como el CuO y Cu_4O_3 cuya reflexión más intensa se localiza a 35.5° (JCPDS 80-0076) y 35.6° (JCPDS 83-1665), respectivamente. La detección de óxidos de cobre en la muestra da a entender que la calcinación segregó el cobre de las capas de $[\text{MII}_{1-x}\text{MIII}_x(\text{OH})_2]$ colapsando la estructura cristalina a un ordenamiento de corto alcance entre los átomos de Zn-Al-O, causando una ligera disminución del espesor sin modificar la morfología como lo constató análisis MEB. En cuanto a la relación atómica entre las placas se mantuvo (Tabla. 2), significando que el cobre segregado y oxidado quedó depositado sobre la superficie de las placas.

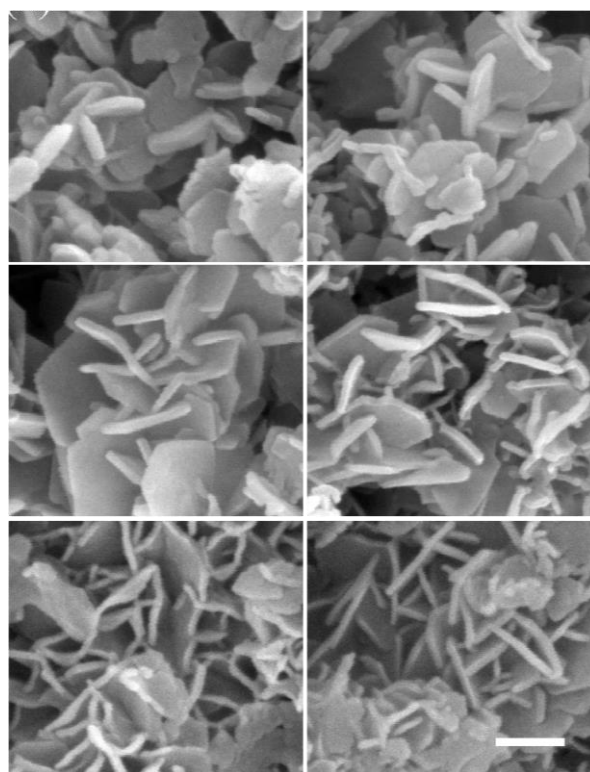


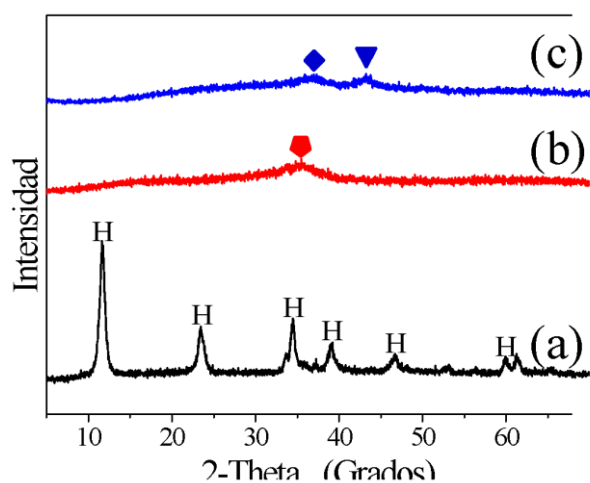
Figura 3: Micrografías de MEB mostrando la morfología de los cristales T-HT en las muestras frescas (a)CF-2, (c)CF-3 y (e)CF-4, y muestras calcinadas (b)CC-2, (d)CC-3 y (f)CC-4.

Con la reducción, la estructura amorfa de Zn-Al-O experimentó una nueva transformación. El patrón de DRX de la Figura 4c, exhibe la desaparición del pico detectado a 35.58° y aparición de dos nuevos picos anchos localizados a 36.93° y 43.2° coexistiendo con el material amorfo. El primer pico se ajustó con la reflexión más intensa de la estructura cristalina del ZnO localizado a 36.25° (JCPDS 36-1451) mientras que el segundo se ajustó con las reflexiones más intensas de los compuestos metálicos como el Zn, Cu_5Zn_8 y Cu localizados a 43.2° (JCPDS 87-0713), 43.2° (JCPDS 71-0397) y 43.3° (JCPDS 85-1326), respectivamente. La obtención de estas posibles fases metálicas prescribe que las nanopartículas de óxidos de cobre formados durante el proceso de calcinación se

redujeron a cobre metálico. Los iones zinc conformando la estructura amorfa Zn-Al-O fueron segregados como ZnO y posteriormente reducidos a Zn metálico. Parte de los átomos de Zn forman una aleación con el cobre obteniendo partículas de CuZn en diferentes proporciones como el Cu₅Zn₈.

Tabla 2: Composición química elemental de las muestras frescas CF y calcinadas CC obtenidas de la cuantificación de los espectros generados por MEB-EDERX.

MII/MIII	CF			CC		
	Al	Cu	Zn	Al	Cu	Zn
	%At.	%At.	%At.	%At.	%At.	%At.
2	35.0	32.8	32.2	32.0	33.9	34.1
3	26.9	36.7	36.5	26.3	37.4	36.3
4	21.6	39.4	39.0	20.6	40.1	39.3



H Cu₂Zn₄Al₂(OH)16CO₃·4H₂O Cu_xO_y ZnO Cu_xZn_yCu₅Zn₈

Figura 4: Patrones de DRX de la muestra (a) fresca CF-3, (b) calcinada CC-3 y (c) reducida CCR-3.

Evidencia detallada de lo ocurrido por la calcinación y posteriormente reducción de la CF-3 fue obtenido por MET. La Figura 5a, exhibe una imagen anular de campo oscuro de CF-3, mostrando las placas hexagonales de los cristales T-HT. La imagen revela partículas pequeñas brillantes depositadas sobre la superficie de las placas. La distribución de los elementos químicos que conforman la placa se despliega en los mapas químicos de las Figuras 5c-5f. La región de mapeo corresponde al área mostrada en la Figura 5a. A grandes rasgos se aprecia una distribución uniforme de los átomos de O, Al, Cu y Zn conformando la placa. No resuelve claramente una acumulación de elementos metálicos correspondientes a las partículas brillantes. Sin embargo, su presencia sugiere una fase cristalina adicional coexistiendo con la fase T-HT, cuya concentración fue indetectable por DRX. Presencia de una segunda fase como Cu(OH)₂, en concentraciones pequeñas, ha sido reportado por investigadores que han estudiado el mismo sistema pero con diferentes concentraciones de metales (Rodríguez-Ruiz *et al.*, 2016). Consecuentemente, podría tratarse de la misma fase que durante la calcinación es oxidada,

también para generar los óxidos de cobre. Análisis MET de alta resolución se ejecutó para confirmar la fase sugerida y el resultado obtenido es exhibido en la Figura 5b. La imagen solo evidencia el alto grado de empaquetamiento del arreglo atómico [MII_{1-x}MIII_x(OH)₂] en el plano basal *ab* cuya distancia interatómica planar {110} es de 0.152 nm. Espaciado interplanar debajo del límite de resolución puntual de 0.19nm del instrumento de medición cuando se observa el cristal a lo largo de la dirección [001] dificultando la revelación del arreglo atómico ordenado, tanto de la placa como de las partículas brillantes. Este último es más complicado debido al efecto del espesor de la placa. Sin embargo, su presencia parece no afectar la formación de las nanopartículas bimetalicas.

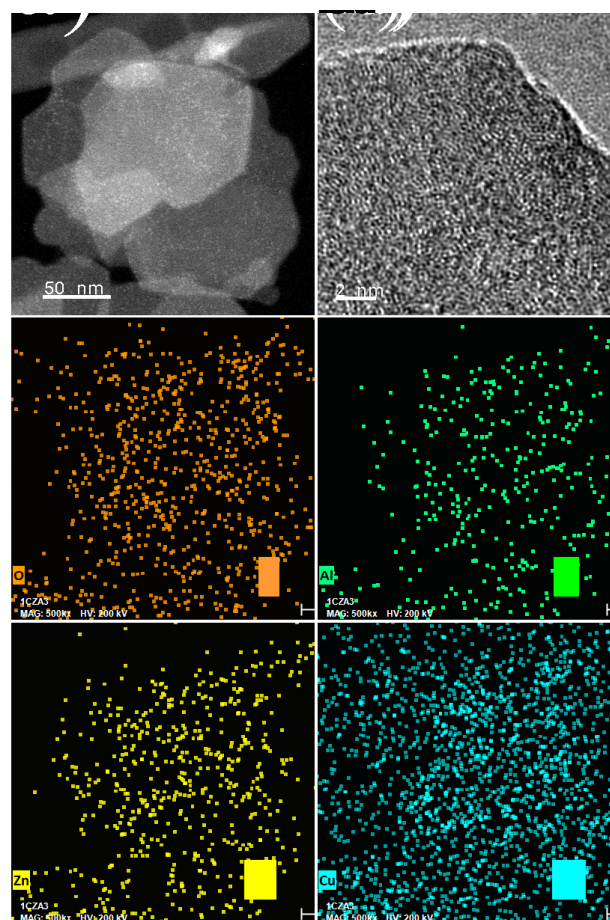


Figura 5: Imágenes de MET de la muestra fresca CF-3. (a) anular de campo oscuro y (b) resolución atómica. Mapas químicos de (c) Oxígeno, (d) Aluminio, (e) Zinc y (f) Cobre.

Cuando la muestra se calcina, la placa exhibe un contraste gris homogéneo correspondiente a los átomos Zn-Al-O, ver Figura 6a. La superficie está llena de huecos, posiblemente generado por la segregación de los iones cobre. La evidencia de nanopartículas de óxidos se traslapa con el contraste generado por el grueso de la placa. Sin embargo, se constata sobre la estructura amorfa del arreglo atómico Zn-Al-O como líneas de resolución atómica (resaltado con líneas blancas) en la Figura 6b. El espaciado interplanar de 0.252 nm se asocia al plano (111) del CuO identificado en el patrón de DRX. Después de la reducción, la Figura 6c exhibe una placa hexagonal cubierta de nanopartículas metálicas de alrededor de 5 nm y diferente grado de brillantez. De acuerdo con los

resultados de DRX de la Figura 4c, las más brillantes podrían corresponder a cobre y zinc metálico debido a que ambos tienen el mismo factor de empaquetamiento de 0.74 pero diferente estructura, FCC y HCP, respectivamente. Sin embargo, la brillantez de las nanopartículas de Zn podría verse disminuida por su menor densidad que la del cobre, 7.13 g/cm^3 contra 8.96 g/cm^3 , compitiendo en contraste con las nanopartículas Cu_5Zn_8 de estructura BCC cuyo factor de empaquetamiento es 0.68. Mayor detalle es observado en la Figura 6d. La red atómica de las nanopartículas se revela con líneas en regiones claras y oscuras con espaciados interplanares alrededor de 0.200 nm en concordancia con los resultados de DRX de la Figura 4c. Las oscuras, producidas por el metal de mayor densidad, es decir, cobre metálico, generalmente se encuentran rodeados o pegados con líneas de red menos oscuras de Zn y/o CuZn, señalado por flechas blancas. El espaciado interplanar de 0.260 nm de las líneas de red atómicas resaltadas en blanco corresponde al plano (002) de la misma tarjeta JCDPS del ZnO reportada en el análisis de DRX de la Figura 4c y también reportada en la síntesis por impregnación de Cu y Zn en catalizadores de Cu/ZnO/ Al_2O_3 (Jiang *et al.*, 2020).

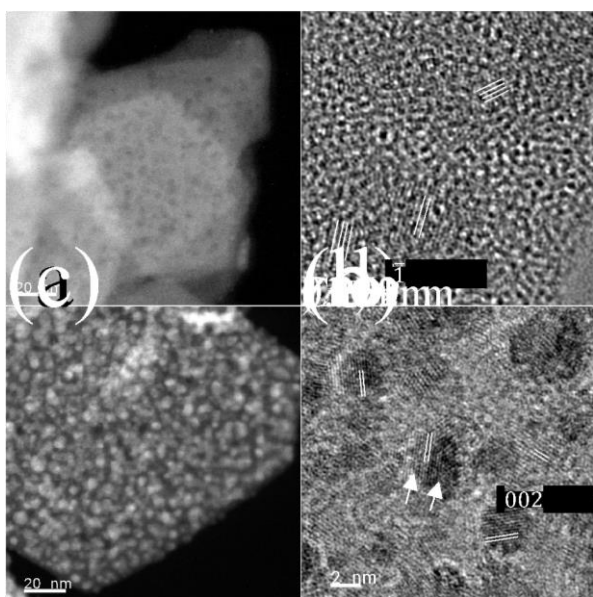


Figura 6: Imágenes de MET (a) y (c) anular de campo oscuro y (b) y (d) de resolución atómica. (a y b) muestra calcinada CC-3 y (b y d) muestra reducida CCR-3.

4. Conclusiones

La síntesis produjo catalizadores formados mayoritariamente por la fase $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ T-

HT a las diferentes cargas metálicas de Cu y Zn preparadas. Los cristales de la fase T-HT crecieron con morfología de placas hexagonales similar a la HT cuyo espesor varió con el aumento de Cu^{+2} y Zn^{+2} en la estructura, sin afectar relaciones atómicas MII/MIII propuestas. Los procesos de calcinación y reducción produjeron placas hexagonales con estructura amorfa cubiertas totalmente de nanopartículas metálicas de Cu, Zn y/o CuZn con tamaños alrededor de 5 nm.

Agradecimientos

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el financiamiento al proyecto D-61048.

Referencias

- Antonoglou, O., Founta, E., Karagkounis, V., Pavlidou, E., Litsardakis, G., Mourdikoudis, S., Thanh, N.T.K., Dendrinou-Samara, C., (2019). Structure differentiation of hydrophilic brass nanoparticles using a polyol toolbox. *Front. Chem.* 7, 817. DOI: 10.3389/fchem.2019.00817
- Ectors, D., Goetz-Neunhoeffer, F., Neubauer, J., (2015). A generalized geometric approach to anisotropic peak broadening due to domain morphology. *J. Appl. Crystallogr.* 48, 189. <https://doi.org/10.1107/S1600576714026557>
- Fragoso-Montes de Oca, A.A., Hernandez-Cortez, J.G., Angeles-Chavez, C., Valente Jaime S., Toledo-Antonio, J.A., (2022). Influence of hydrotalcite/rosasite precursors over Cu/Zn/Al mixed oxides on ethanol dehydrogenation. *Mater. Chem. Phys.* 291, 126659. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126659
- Gawande, M.B., Goswami, A., Felpin, F.-X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., Zou, X., Zboril, R., Varma, R.S., (2016). Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis. *Chem. Rev.* 116, 3722. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00482
- Guzmán, H., Roldán, D., Sacco, A., Castellino, M., Fontana, M., Russo, N., Hernández, S., (2021). CuZnAl-Oxide nanopyramidal mesoporous materials for the electrocatalytic CO_2 Reduction to syngas: tuning of H_2/CO ratio. *Nanomaterials.* 11, 3052. <https://doi.org/10.3390/nano11113052>
- Holder, C.F., Schaak, R.E., (2019). Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials. *ACS Nano.* 13, 7359. DOI: 10.1021/acs.nano.9b05157
- Jiang, X., Nie, X., Guo, X., Song, Ch., Chen, J.G., (2020). Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* 120, 7984-8034. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00723
- Labuschagné, F.J.W.J., Wiid, A., Venter, H.P., Gevers, B.R., Leuteritz, A., (2018). Green synthesis of hydrotalcite from untreated magnesium oxide and aluminum hydroxide. *Green Chem. Lett. Rev.* 11, 18–28. DOI:10.1080/17518253.2018.1426791
- Prieto, G., Zeevi, J., Friedrich, H., de Jong1, K.P., de Jongh, P.E., (2013). Controlling collective properties of supported metal nanoparticles: towards stable catalysts. *Nature.* 12, 34. DOI:10.1038/NMAT3471
- Rahman, A., (2013). Structure characterization and application of Ni hydrotalcite as environmentally friendly catalyst for reductive amination of benzaldehyde. *Int. J. Eng. Sci. Emerg. Technol.* 4, 75-82. www.ijeset.com/media/0001/9N8-IJES0402810
- Rodríguez-Ruiz, J., Pájaro-Pallares, A., Meza-Fuentes, E., (2016). Síntesis y caracterización estructural de hidrotalcitas de Cu-Zn-Al. *Rev. Colomb. Quím.* 45, 33. <https://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v45n3.61381>