



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE
MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad
Morelia

Síntesis y caracterización de iridio soportado en
montmorillonita

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

P R E S E N T A

Mariana Molina Torres

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Orlando Hernández Cristóbal

MORELIA, MICHOACÁN

Agosto, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE
MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad
Morelia

Síntesis y caracterización de iridio soportado en
montmorillonita

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

P R E S E N T A

Mariana Molina Torres

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Orlando Hernández Cristóbal

MORELIA, MICHOACÁN

Agosto, 2019



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE
DIRECTORA
DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 06** del **H. Consejo Técnico** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **19 de junio del 2019**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno (a) **Mariana Molina Torres** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **312015581**, con la tesis titulada: **"Síntesis y caracterización de iridio soportado en montmorillonita"** bajo la dirección como **tutor** del Dr. Orlando Hernández Cristóbal.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dra. Claudia Briones Jurado
Vocal:	Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes
Secretario:	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Suplente 1:	Dr. Rigoberto López Juárez
Suplente 2:	Dr. Ariosto Medina Flores

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Morelia, Michoacán a, 05 de agosto del 2019.



DR. VÍCTOR HUGO ANAYA MUÑOZ
SECRETARIO GENERAL

Agradecimientos Institucionales

Agradezco a la UNAM por formarme de manera crítica con los mejores profesores y por las oportunidades de crecer a nivel académico y cultural, asimismo a la ENES Morelia por permitirme estudiar en sus instalaciones con su personal siempre dispuesto a ayudar y a la licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables por todo el tiempo invertido en mi formación.

Agradezco también al proyecto PAPIIT 107517 que me brindó las herramientas necesarias para poder realizar mi trabajo de tesis y a la Beca para la titulación- Alto rendimiento 2018-2019.

Al Dr. Orlando Hernández Cristóbal por toda la paciencia, las horas, las enseñanzas, recomendaciones, risas, el bullying, conocimiento y la oportunidad de laborar a su lado.

Al departamento de servicios escolares que estuvo siempre para nosotros, auxiliándonos incluso cuando era nuestra culpa, particularmente al Lic. Alejandro Rebollar, a la M.V.Z. Miriam Lara y al Lic. Agustín Martínez por su atenta y cariñosa atención.

A mi jurado conformado por la Dra. Claudia Briones Jurado, Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes, Dr. Orlando Hernández Cristóbal, Dr. Rigoberto López Juárez y el Dr. Ariosto Medina Flores por sus observaciones a mi trabajo y su tiempo dedicado al mismo.

Al laboratorio de reactividad catalítica en el Instituto de Física, UNAM, especialmente al Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés por la asesoría, tiempo y recomendaciones, así como a su equipo de trabajo el técnico de laboratorio Pedro Huidobro Galan—Peter- por su asesoría e historias.

Al laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica del CINVESTAV, particularmente al Dr. Daniel Bahena Uribe por las micrografías obtenidas de mi material.

Al Dr. Ariosto Medina Flores por su atención y disponibilidad, a la Dra. Victoria Luke Valdivia por auxiliarme en el uso y obtención de resultados de su Difractómetro de Rayos X, a María Remedios Cisneros Magaña por el tiempo y digerir mis muestras, al Dr. Jesús Vargas por su orientación.

Al laboratorio de química general de la ENES Morelia por sus materiales que sin ellos no hubiera sido posible realizar la síntesis. Particularmente al M. en C. Neftalí Razo Pérez y su equipo de trabajo.

Agradecimientos personales

Al Dr. Orlando Hernández por no rendirse conmigo, confiar en mi trabajo, tenerme paciencia, mandarme a explorar todos los laboratorios que estuvo en sus manos, los retos diarios, por dejarme jugar con el MEB y sobre todo por no correrme cuando perdí la apertura.

Al Dr. Alejandro Ibarra Palos por guiarme, aconsejarme, acompañarme durante la licenciatura, por leer la legislación universitaria (no como nosotros) para poder guiarnos, por hacerme cuestionar mis límites y por mostrarme siempre otras maneras de ver las cosas.

A mis padres. A mi padre por todo el apoyo, las asesorías, las vueltas que dio y por todo. A mi madre por quedarse hasta tarde a estudiar conmigo, ayudarme con los materiales de clase y por todo.

A Elías por todas las asesorías y apoyo para acreditar las materias, por impulsarme a hacer las cosas cuando me daba por vencida, por tenerme paciencia infinita, por todo el amor y por acompañarme en todos los procesos que se presentaron.

A mis compañeros que me retaron día a día durante las clases.

Dedicatoria

A mi familia con mucho amor...

A mis padres Lourdes y Enrique dedico este trabajo por todo el esfuerzo, apoyo y sacrificios que realizaron para que yo pudiera cumplir mis metas.

A mis hermanos Jacqueline, Edgar e Itzel por el amor incondicional, por creer en mí y apoyarme en todo.

A mis sobrinos André, Alessandro, Alondra, Itziguery y Aranza que amo mucho y los quiero ver llegar muy lejos.

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron los sistemas de iridio soportado en óxido de titanio y montmorillonita tomando como hipótesis que bajas cargas nominales de iridio y tratamientos térmicos suaves dan lugar a sitios de iridio con altas dispersiones.

Para tal efecto, fueron preparados por el método de depósito-precipitación los sistemas iridio soportado en óxido de titanio (Ir/TiO₂) y en montmorillonita (Ir/MMT), donde se estableció el contenido del metal total en 0.25 %p/p. Se analizó la composición química y las fases de los soportes TiO₂ y MMT por difracción de rayos X. Basados en experimentos de reducción termo-programada se determinó un protocolo de reducción directa a 500°C en atmósfera de hidrógeno.

La estructura de los sistemas Ir/TiO₂ y Ir/MMT se estudió por microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión convencional (CTREM por sus siglas en inglés) y por adquisición de imagen de campo oscuro por detector de ángulo grande en alta resolución (HAADF-HR por sus siglas en inglés). Esta técnica permitió analizar los sitios en donde se incorporó el iridio. Se implementó una metodología de análisis de imagen basados en perfiles de intensidades en imágenes HAADF-HR.

Analizando perfiles de intensidades de imágenes HAADF-HR fue posible evidenciar que el iridio tiene dispersiones atómicas y mostramos que se favorece la dispersión de Ir en ambos soportes. Por otro lado, la naturaleza de los sitios de iridio se estudió por adsorción de CO a temperatura ambiente seguida por espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa DRIFT. Se encontró que, ante estas condiciones, el sistema Ir/MMT no presenta adsorción de CO; mientras que en Ir/ TiO₂ se observaron bandas características de la adsorción de CO. De acuerdo a estas evidencias, concluimos que para el sistema Ir/TiO₂, las entidades monoatómicas de iridio se depositan en la superficie de la Titania, y en el caso de la montmorillonita, en los intersticios de los sitios tetraédricos como octaédricos de la MMT.

ABSTRACT

In this work were studied two systems: Iridium supported in titanium oxide and montmorillonite considering as hypothesis that low nominal charges of iridium and mild thermal treatments give rise to iridium sites with very high dispersions.

For this purpose, the materials were prepared by the deposition-precipitation method iridium systems supported on titanium oxide (TiO_2) and montmorillonite (Ir/MMT), where the total metal content was established at 0.25% w/w. The chemical composition and the phases of the TiO_2 and MMT supports were analyzed by X-ray diffraction. Based on thermo-programmed reduction experiments a direct reduction protocol was determined at 500°C in hydrogen atmosphere.

The structure of the Ir/ TiO_2 and Ir/MMT systems were studied by scanning electron microscopy (SEM), conventional transmission electron microscopy in high resolution mode (HRTEM) and dark field images obtained by high annular angle detector (HAADF-HR). This technique allowed us to analyze the sites where iridium was incorporated, for this, an image analysis methodology based on intensity profiles in HAADF-HR images was implemented.

By analyzing profiles of intensities of HAADF-HR images, it was possible to identify that iridium has atomic dispersions and we show that the dispersion of Ir in both supports is favored. According to these evidences, we conclude that for the Ir/ TiO_2 system, the iridium monoatomic entities are deposited on the surface of the Titania, and in the case of montmorillonite, in the interstices of the tetrahedral and octahedral sites of the MMT.

Índice

RESUMEN.....	7
Introducción.....	15
Objetivo General.....	18
Objetivos Particulares:.....	18
Hipótesis de la investigación.....	18
CAPÍTULO 1 Antecedentes y marco teórico	19
Nanomateriales.....	20
Formación de nano materiales.....	21
Propiedades.....	23
Metales Soportados.....	25
Depositación monoatómica de especies: “ <i>Single Atom</i> ”.....	27
Minerales arcillosos.....	33
Montmorillonita.....	35
Propiedades estructurales.....	36
Propiedades y aplicaciones.....	38
CAPÍTULO 2 Técnicas experimentales	41
Difracción de Rayos X.....	42
Microscopía Electrónica de Barrido.....	44
Señales generadas de la interacción de haz de electrones.....	45
Microscopía Electrónica de Transmisión.....	46
Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Difusa (DRIFT).....	51
Reducción a Temperatura Programada.....	53
CAPÍTULO 3. Síntesis y caracterización	56
Preparación de materiales	57
Incorporación de la fase activa.....	57
Dispersión del Soporte.....	58
Tratamientos térmicos.....	59
Caracterización de las muestras	60
Difracción de Rayos X.....	60
Microscopía Electrónica de Barrido.....	60
Microscopía Electrónica de Transmisión.....	61
Adsorción de monóxido de carbono (CO) seguida por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	61
CAPÍTULO 4. Resultados y discusión	63
Caracterización.....	64
Caracterización de los soportes TiO ₂ y MMT.....	64

Dióxido de titanio	64
Montmorillonita	65
Difracción por Rayos X.....	65
Microscopia Electrónica de Barrido.....	67
Propiedades de Reducción	69
Caracterización del Sistema Ir/TiO ₂	70
Difracción por Rayos X.....	70
Microscopia Electrónica de Barrido.....	71
EDS.....	72
Microscopia Electrónica de Transmisión	73
Reactividad Superficial.....	74
Caracterización del Sistema Ir/MMT	77
Propiedades de Reducción	77
Difracción de Rayos X.....	78
Microscopía Electrónica de Barrido.....	79
Microscopia Electrónica de Transmisión	81
Adsorción de CO seguida por espectroscopia infrarroja (DRIFT).....	88
CAPÍTULO 5. Conclusiones, perspectivas del trabajo a futuro y referencias.....	89
Conclusiones Generales	90
Perspectivas del trabajo a futuro.....	91
REFERENCIAS.....	92

Nomenclatura

NMS Nanomateriales Estructurados

NP Nanopartícula

AMD Deposición monoatómica de especies

SAC Catalizadores de átomos aislados

AMD/S Síntesis de deposición monoatómica de especies

SSCH Sitios únicos en catalizadores heterogéneos

CMSI Interacción covalente fuerte

MNS Metales nobles soportados

CEC Capacidad de intercambio catiónico

DRX Difracción de Rayos X

MEB, SEM Microscopía Electrónica de Barrido

EDS Espectrometría de Dispersión de rayos X

SE Electrones Secundarios

BSE Electrones Retrodispersados

MET, TEM Microscopía Electrónica de Transmisión

EELS *Electron Energy Loss Spectroscopy*/ Espectroscopia de pérdida de energía de electrones

TPR Reducción a Temperatura Programada

TCD Detector de conductividad Térmica

IR Infrarrojo

DRIFT Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

HAADF Imagen obtenida en un detector anular de ángulo grande en campo oscuro

HAADF-HR Imagen obtenida en un detector anular de ángulo grande en campo oscuro en alta resolución

STEM Microscopia electrónica de transmisión en modo barrido

CO Monóxido de Carbono

DP Deposito Precipitación

DPU Deposito Precipitación con urea

H₂O Agua

TiO₂ Dióxido de Titanio

MMT Montmorillonita

ppm Partes por millón

Índice de Figuras

Figura 1 Enfoques para la obtención de nanomateriales	22
Figura 2 Métodos de síntesis de nanomateriales	23
Figura 3 Tamaños de nanopartículas	24
Figura 4 Metales soportados y no soportados	26
Figura 5 Sitios únicos en catalizadores heterogéneos	28
Figura 6 Actividad específica en distintas partículas	29
Figura 7 Intercambio de carga entre soporte y partícula.....	30
Figura 8 Síntesis de catalizadores soportados monoatómicamente	32
Figura 9 Sitios intersticiales en arcillas	33
Figura 10 Organización de silicatos.....	34
Figura 11 Estructura de Montmorillonita	36
Figura 12 Experimento Laue.....	42
Figura 13 Difracción de Bragg	43
Figura 14 Sistema MEB	44
Figura 15 Detectores MEB.....	46
Figura 16 Interacción del haz con la muestra en MEB	46
Figura 17 Microscopio Electrónico de Transmisión y sus componentes	47
Figura 18 Detectores del Microscopio de Transmisión.....	48
Figura 19 Columnas atómicas en MET	50
Figura 20 Modos normales de vibración.....	52
Figura 21 Reflectancia Difusa	52
Figura 22 a) Equipo FTIR b) Celda DRIFT	53

Figura 23 Diagrama TPR.....	54
Figura 24 Metodología de síntesis	59
Figura 25 Difractograma de rayos X del TiO ₂	64
Figura 26 a) Micrografía del TiO ₂ -rutilo y (b) distribución del tamaño de cristal	65
Figura 27 (a)Difractograma de Rayos X de MMT y (b) Estructura MMT	66
Figura 28 (a) Sitios Tetraédricos y Octaédricos (b) Sitios en MMT	67
Figura 29 Micrografía MEB de la Bentonita.....	68
Figura 30 Perfiles de reducción a temperatura Programada de Dióxido de Carbono e Ir/TiO ₂	69
Figura 31 Difractograma de Rayos X de Ir/TiO ₂	70
Figura 32 Sistema Ir/TiO ₂	71
Figura 33 EDS de Ir/TiO ₂	72
Figura 34 a) Cúmulos de Ir en TiO ₂ b) Cúmulos y átomos aislados sobre TiO ₂	73
Figura 35 DRIFT de Ir/TiO ₂	75
Figura 36 Perfil de reducción de Ir/MMT y MMT.....	77
Figura 37 Difractogramas de rayos X de: a) Ir/MMT; b) MMT; c) Simulación web de MMT. A: MMT Calentada Na 0.3 (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ OH ₂ x H ₂ O; B: Bentonita (Na, Ca) 0.3 (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ OH ₂ x H ₂ O; C: Cuarzo SiO ₂	78
Figura 38 a) Hojuclas de MMT b) Láminas de MMT	79
Figura 39 EDS de Ir/MMT	80
Figura 40 Láminas de canto en campo claro y oscuro desde el eje de zona [100]	82
Figura 41 Átomos de iridio por HAADF-STEM	83
Figura 42 Intensidades de los átomos Ir.....	84
Figura 43 a) Sin procesar b) Procesada	85

Figura 44 Átomos de Ir dispersos sobre MMT donde la red de la MMT ha sido dañada por el haz.	86
Figura 45 Intensidades de átomos de iridio.....	86
Figura 46 Sitios con Ir.....	87
Figura 47 DRIFT Ir/MMT	88

Índice de Tablas

Tabla 1 Clasificación de esmectitas con base a su fórmula química adaptada de [57].	35
Tabla 2 Distribución de cargas de una esmectita.....	39
Tabla 3 Ir en distintos soportes y sus tratamientos térmicos.....	60
Tabla 4 Composición química de MMT por EDS	68
Tabla 6 Composición química Ir/TiO ₂ EDS.....	72
Tabla 7 Composición química por EDS de Ir/MMT.....	80
Tabla 8 Datos de elementos presentes en el sistema Ir/MMT	81

Ecuaciones

Ecuación 1	43
Ecuación 2	55

Introducción

El desarrollo de materiales sustentables actualmente se limita a plantear soluciones a largo plazo, poco reales y costosas de implementar. Proponer materiales basados en química verde que atiendan las necesidades reales es imperativo. La química verde está definida como el uso eficiente de materiales (preferentemente renovables) para eliminar y evitar residuos de agentes tóxicos, azarosos o solventes en la manufactura y aplicación de productos químicos[1]. La catálisis es uno de los pilares fundamentales de la química verde, junto con el diseño de productos químicos y procesos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas [2].

Hoy en día, la química verde sostiene la filosofía “comando control”, que pretende prevenir cualquier tipo de contaminación desde su origen. El desarrollo de tecnologías económicamente competitivas a partir de materiales benignos para la biosfera, podría ser un incentivo para que la industria. Innovar en el estudio, diseño y aplicación de nuevos sistemas catalíticos favorece de manera simultánea los objetivos de protección ambiental y los beneficios económicos.

Las nanopartículas metálicas depositadas en la superficie de sólidos porosos han surgido como alternativas sustentables a los catalizadores convencionales, denominados catalizadores soportados. Las partículas de tamaño nanométrico aumentan el área de superficie activa expuesta, optimizando así el contacto entre los reactivos y los sitios activos del catalizador [3]. Las propiedades de un catalizador soportado se ven modificadas por a) la naturaleza intrínseca del metal activo, b) el tamaño de partícula, c) las interacciones metal-soporte y d) la presencia de un segundo metal.

Gran parte de los catalizadores con nanopartículas metálicas soportadas están basados en el uso de metales preciosos, sin embargo, el alto costo limita las aplicaciones industriales a pesar de sus notables propiedades catalíticas, es por eso que la reducción del tamaño de partícula juega un papel tan importante en esta área, además que se ha reportado que el tamaño de partícula afecta sustancialmente la actividad y selectividad de catalizadores soportados.

Por su parte, los minerales arcillosos han sido utilizados como catalizadores desde los años 30's, con el craqueo fraccionado de hidrocarburos [4]. Se han investigado los minerales arcillosos para aplicaciones catalíticas, entre los cuales, se ha reportado el uso de caolinita [5] y sepiolita [6] sin embargo, poseen limitaciones en base a sus propiedades como catalizador con respecto a otras arcillas como montmorillonita [7]. Las arcillas de montmorillonita (MMT) son aluminosilicatos en capas, que se han utilizado como soportes inorgánicos y catalizadores para síntesis orgánicas, puesto que las propiedades de intercambio iónico de cationes en la intercapa permiten la alteración de la naturaleza ácida del material, favoreciendo así su uso eficiente como catalizador.

La unión de MMT y nanopartículas metálicas ha demostrado ser una de las áreas más productivas de este campo. Por otra parte, avances recientes en la fabricación de nanopartículas soportadas en MMT han demostrado que se han superado las limitaciones de las metodologías de síntesis tradicionales, porque se pueden sintetizar una gran variedad de nanopartículas metálicas [8,9,10]; en el caso de iridio soportado en montmorillonita ha resultado tener una gran sinergia en aplicaciones catalíticas.

Estudios que han trabajado con síntesis de especies depositadas monoatómicamente han reportado trabajos donde utilizan cantidades bajas de metal (Pt), hasta el 0.17% utilizando FeOx como soporte [11]; por lo tanto se espera que al agregar bajas cantidades nominales se logró la depositación de átomos de iridio

La presente investigación se refiere al tema de síntesis y caracterización de iridio soportado en montmorillonita, que fue ampliamente estudiada para proponer alternativas ante materiales que podrán tener aplicación en catálisis heterogénea. El interés de estudiar este sistema es conocer la depositación de especies monoatómicas de Ir en la estructura de Montmorillonita.

Esta tesis se estructura de la siguiente forma:

En el Capítulo 1 se describen los antecedentes y marco teórico relacionados con nanomateriales, los enfoques para prepararlos y sus propiedades, así como metales soportados, deposición monoatómica de especies “*Single Atom*”; de minerales arcillosos, su clasificación y propiedades y finalmente información acerca de Montmorillonita.

En el Capítulo 2 se describen las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de los materiales.

El Capítulo 3 está dedicado la metodología para la síntesis y caracterización de los materiales. Para ello las técnicas TPR, DRX, MEB, MET y DRIFT.

En el Capítulo 4 se presenta la discusión de los resultados obtenidos.

En el Capítulo 5 se entregan las conclusiones finales del trabajo, las perspectivas del trabajo a futuro y las referencias utilizadas.

Objetivo General: Estudiar el Iridio cuando es soportado en Montmorillonita.

Objetivos Particulares:

- Depositar iridio sobre MMT y TiO_2 utilizando el método de síntesis de depósito-precipitación.
- Estudiar la estructura de los soportes y sistemas.
- Estudiar las propiedades de reducción de los sistemas Ir/MMT e Ir/ TiO_2

Hipótesis de la investigación

- » La síntesis por el método de depósito-precipitación favorecerá la formación de especies monoatómicas cuando se utiliza MMT como soporte.

CAPÍTULO 1 Antecedentes y marco teórico

Antecedentes y marco teórico

Nanomateriales

La nanociencia estudia objetos que son un intermediario entre las moléculas más grandes conocidas (virus) y las estructuras más pequeñas que pueden ser sintetizadas [12]. Fue descrita por el físico Richard Feynman, que la definió como la capacidad de entender, controlar y manipular la materia a nivel de átomos individuales y moléculas [13]. Se ha definido un nanómetro como 10^{-9} metros; así mismo, se le conoce como nanomaterial a aquel que tenga dimensiones entre 1 y 100 nm en al menos una dimensión [13, 14].

Los nanomateriales (NMS) han sido extensamente estudiados y aplicados en los últimos años, motivados por conocer los fenómenos en escalas cuánticas [16]. La nanotecnología estudia el diseño, fabricación y la aplicación de nanomateriales, así como las relaciones entre las propiedades físico-químicas. Las propiedades físicas y químicas difieren entre materiales a nanoescala respecto a los materiales en bulto de la misma composición [16,17], por ejemplo, difieren en sus propiedades ópticas, térmicas, mecánicas y electrónicas, entre otras [19].

Los NMS están clasificados de acuerdo a su origen (naturales y sintéticos), basados en sus dimensiones como nanopartículas, nanotubos, nanoalambres, nanofibras y películas delgadas y como inorgánicos y orgánicos según su composición química [20].

Basados en su origen, se organizan como: (i) NMS basados en carbón, contiene a todos aquellos que están formados a partir de carbono en las distintas estructuras que pueden formar, por ejemplo, nanotubos de carbono, grafeno y nanofibras de carbono, entre otras. (ii) NMS inorgánicos; esta clasificación incluye metales y óxidos metálicos de nanopartículas (NPs), por ejemplo, NPs de Au o Ag y óxidos metálicos como TiO_2 y ZnO y semiconductores como Sílica y algunos cerámicos. (iii) NMS Orgánicos son todos aquellos formados por materiales orgánicos excluyendo los basados en carbono o en materiales inorgánicos. Algunos ejemplos de estos son: dendrímeros y micelas. (iv) Nanocompositos, son materiales multifase, es decir, pueden mezclar varios tipos de NPS o nanofibras en materiales en bulto. Pueden ser mezclas entre los tres tipos anteriores de NMS y poseen estructuras complicadas, pues las morfologías del material dependerán de la aplicación deseada [21].

Algunas de las aplicaciones de interés dentro de la ciencia de nanomateriales y nanotecnología son: la miniaturización de dispositivos electrónicos, transistores nanoescalados, disipadores de calor, en sistemas de integración, en nanobiotecnología para transporte de medicamentos, nanobiosensores, como microcomponentes para cirugía y tratamientos médicos (nanotubos en huesos rotos, Qdots para localización de células de cáncer, etc.), para filtración de agua, almacenamiento de cantidades grandes de datos y catálisis.

Formación de nano materiales

La formación de nanomateriales está basada en dos rutas: *Bottom-up* y *top-Down*. La síntesis de nano partículas involucra el control de tamaño, forma y estructura; estos factores son determinantes para las propiedades finales de las partículas, [18]

en la Figura 1 se muestran esquemáticamente los enfoques para la obtención de nanomateriales.

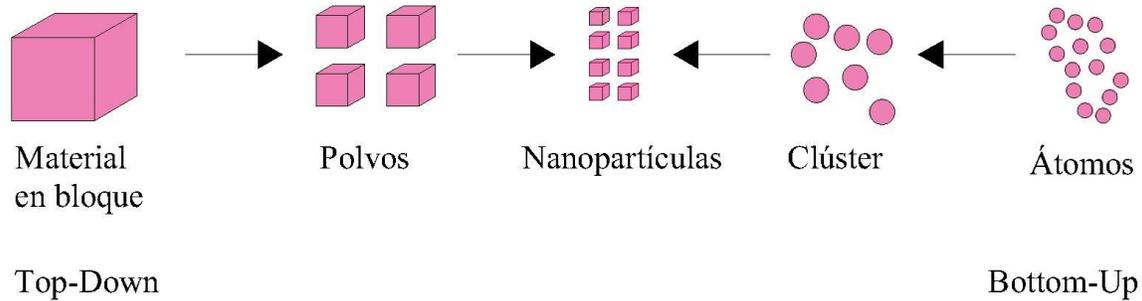


Figura 1 Enfoques para la obtención de nanomateriales

En el caso del enfoque *Top-Down* se emplea la división de un material grande en porciones más pequeñas mediante métodos mecánicos (desgaste), químicos (para romper enlaces), ablación láser, volatilizado de componentes entre otros [21, 22].

El enfoque *Bottom-up* es reconocido en la ciencia de nano materiales, sin embargo, no es nada nuevo en la síntesis de materiales; consiste en la condensación de iones [24], átomos o entidades moleculares, creciéndolas átomo por átomo, cúmulo por cúmulo o molécula por molécula; generalmente en fase gaseosa o solución. Este método juega un papel importante en la determinación del tamaño y geometría de partícula, además de prometer mejorar la posibilidad de obtener composiciones químicas homogéneas.

Hasta ahora, se ha establecido que todos los materiales, sean metales, semiconductores o NMS, las propiedades físico-químicas dependen del tamaño. En la literatura se ha definido como cúmulo a agregados con un número pequeño de átomos. Se pueden clasificar como: a) Micro cúmulos: con dimensión entre 2 y 13 átomos, b) Pequeños Cúmulos: entre 13 y 100 átomos y c) Grandes Cúmulos: entre

100 y 1000 átomos. Con un número de átomos mayor a 10^3 y menor a 10^6 se consideran nanopartículas (NPs), sin embargo, la clasificación de cúmulos y nanomateriales no es muy precisa, pero se afirma que los cúmulos son más pequeños que 1 nm [18].

La síntesis de NMS es posible por múltiples rutas, incluso es posible combinar las ventajas de ambos métodos (*Bottom-up* y *Top Down*), véase en la Figura 2 los métodos de síntesis de nanomateriales [25].

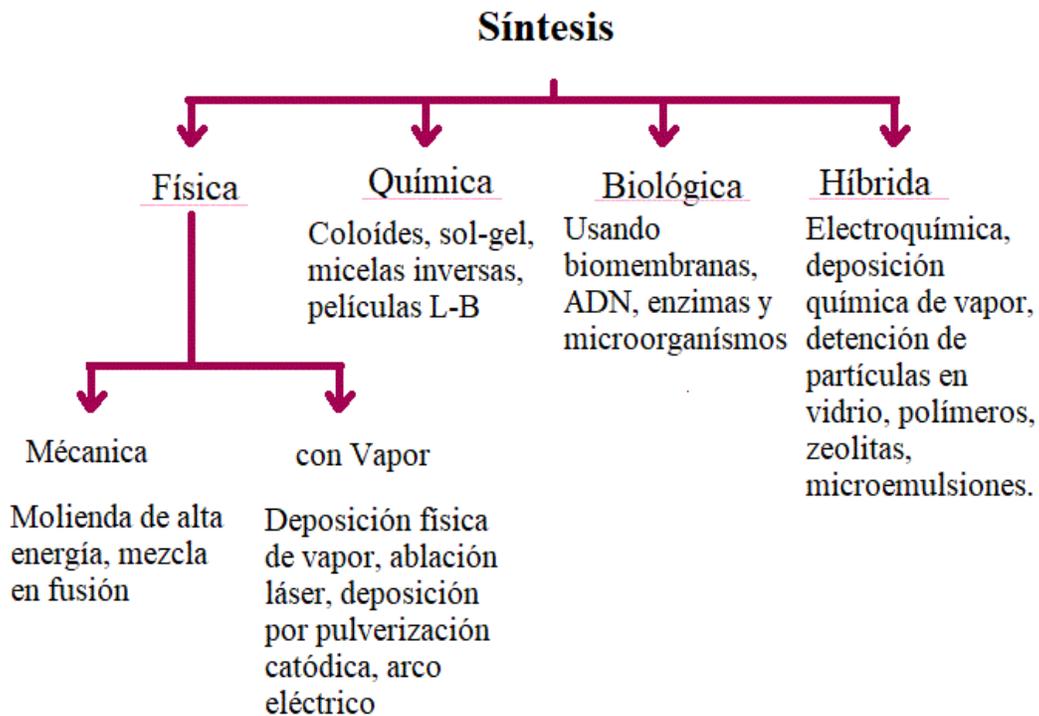


Figura 2 Métodos de síntesis de nanomateriales

Propiedades

Como ya se mencionó anteriormente, las propiedades físico-químicas son diferentes al bulto dependiendo del tamaño y la morfología, de la misma forma en que cambian

sus propiedades los materiales macroscópicos cuando estos tienen distintas estructuras cristalinas.

En la nanociencia se han definido objetos con características nanométricas distintas en cada dirección y se clasifican de la siguiente manera: Los objetos unidimensionales (1D) son aquellos que crecen en una sola dirección, pueden presentar una dirección en micrómetros; los objetos bidimensionales (2D) se caracterizan por ser láminas de materiales delgados con dos direcciones dentro del rango nanométrico; en tres dimensiones (3D) suelen ser materiales nano porosos. Sin embargo, existe una clasificación de nano materiales sin dimensión (0D) los cuales están relacionados a los puntos cuánticos y átomos aislados [23], en la Figura 3 se muestran los tamaños de nanopartículas.

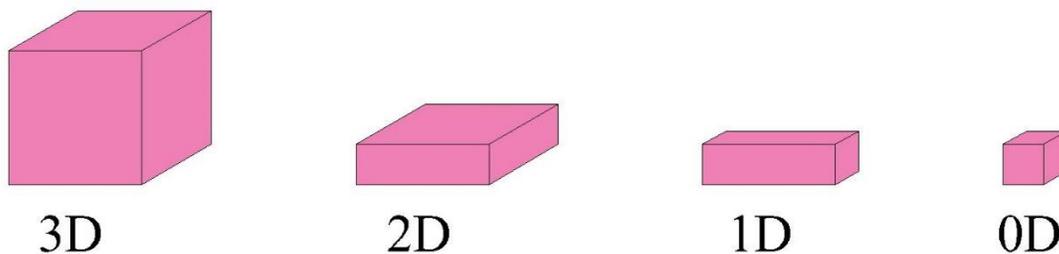


Figura 3 Dimensionalidad de nanopartículas de 3D a 0D

Algunas de las propiedades más aplicadas de los nanomateriales son en la catálisis heterogénea, donde se ha implementado desde hace más de 60 años como nanopartículas soportadas [26]. La catálisis heterogénea es considerada el pilar de la química verde, por lo tanto, se busca entender el funcionamiento de nanocatalizadores para así poder predecir sus propiedades.

Se han realizado numerosas investigaciones acerca de metales nobles como NPs, estudiando distintos métodos de síntesis, métodos de caracterización, aplicaciones y morfologías. Entre los más estudiados se encuentran el Au, Pt, Ag e Ir [24]. Los materiales a nanoescala aplicados a la catálisis poseen una gran ventaja, debido al bajo contenido de metal, su alta actividad catalítica que es consecuencia de su gran área superficial [27].

Se ha reportado que el iridio en escala nanométrica posee interesantes propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas, además de poseer una estabilidad, actividad catalítica y resistencia a la corrosión superior a otros elementos del mismo grupo [28]. Algunas de estas propiedades se atribuyen a la alta y homogénea dispersión del iridio [29]. Es complicado mencionar todas las aplicaciones que se ven favorecidas por la presencia de iridio en la ciencia y tecnología, sin embargo, es notable mencionar que dentro de la catálisis es un excelente elemento y como nano catalizador se ve potenciado [30]. Desafortunadamente, el iridio es un material escaso en la superficie terrestre, por lo tanto, se requieren estrategias para un uso sustentable del mismo; por ejemplo, aumentando la relación superficie/volumen de las nanopartículas de iridio [31]. La inmovilización de NPs metálicas en los soportes adecuados para potenciar sus propiedades ha desarrollado especial atención por el potencial de las aplicaciones que podrían tener.

Metales Soportados

Los catalizadores con metales nobles soportados consisten en cúmulos de partículas de metal depositados, véase Figura 4.

Los metales nobles soportados (MNS) han sido ampliamente utilizados en la industria, pues incrementan la actividad y/o selectividad de un gran número de reacciones químicas. El desarrollo de catalizadores de metales preciosos de tamaño nanométrico, que sean térmicamente estables representa un gran reto [26]. Los MNS en catálisis actúan como sitios activos; este concepto fue definido en 1925 por Taylor [32] como una pequeña fracción de la superficie del catalizador que puede estar constituida por un átomo o un ensamblado de los mismos, situados en los defectos de la superficie como esquinas, bordes y otras discontinuidades cristalinas, zonas que son catalíticamente activas [33].

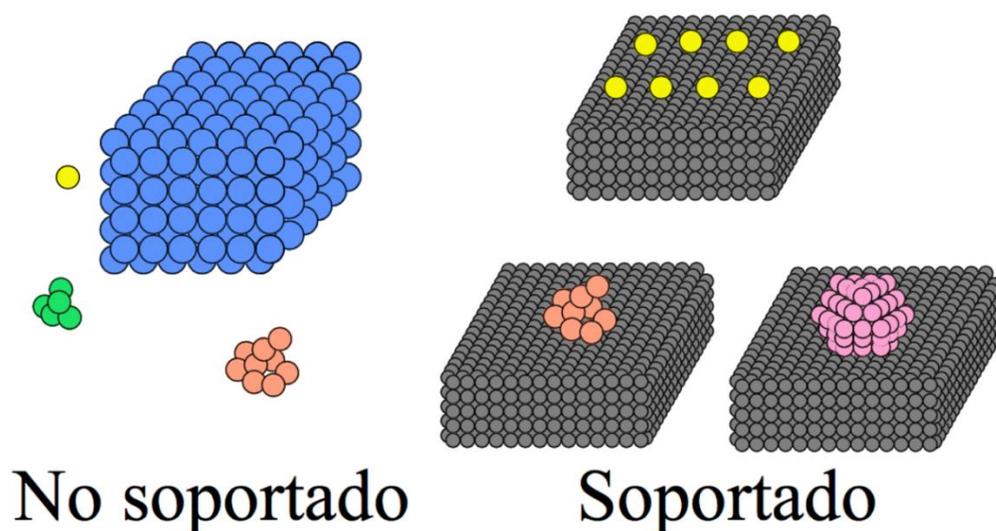


Figura 4 Metales soportados y no soportados

Un material basado en MNS comprende gran área superficial, poros, óxidos metálicos como Al_2O_3 , SiO_2 , and TiO_2 , zeolitas y materiales basados en carbón. En algunos casos el soporte es inerte en las reacciones catalíticas. Se ha reportado que dependiendo del MNS utilizado, puede influir en el entorno electrónico de los sitios activos; la fuerza de estas interacciones puede tener efectos significativos en el rendimiento catalítico [34].

Usualmente, la reducción de tamaño de MNS genera sitios de coordinación insaturada en las especies del metal, lo que incrementa la actividad catalítica [35]. La estructura electrónica de estos materiales suele ser complicada de verificar, por la superposición de orbitales electrónicos entre átomos del metal y el soporte, esta aumenta en la superficie del material; además de la contribución por átomos de dentro de la partícula. Se ha reportado que las estructuras geométricas de NPs son relativamente estables, a pesar de tener la configuración geométrica metal-átomos de la superficie (cara, borde, esquina) expuestos [30].

En catalizadores con MNS el soporte estabiliza las especies del metal, puesto que es común que estas tienden a sinterizar; este fenómeno puede suceder durante la preparación y la aplicación del catalizador. La estabilidad térmica de las especies MNS aumentará dramáticamente al incrementar el tamaño de partícula en un rango de 1 a 6 nm [35,36].

Por su parte el óxido de titanio ha sido utilizado como catalizador [38] y como soporte, pues al ser semiconductor exhibe propiedades únicas. En el caso específico de TiO_2 como soporte es ampliamente utilizado por su alta estabilidad [39].

Deposición monoatómica de especies: “*Single Atom*”

El uso de partículas cada vez más pequeñas han sido ampliamente estudiadas, sin embargo, estudios recientes están interesados no sólo en las propiedades de NPs soportadas, sino en la deposición monoatómica de especies (AMD).

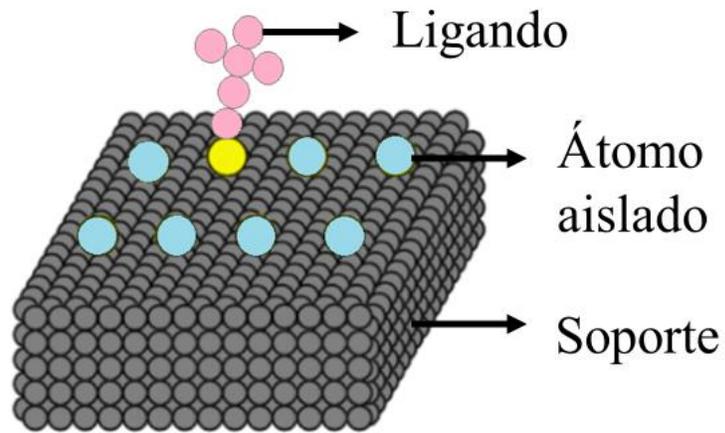


Figura 5 Sitios únicos en catalizadores heterogéneos

Para catálisis heterogénea John Meurig Thomas propuso el concepto de sitios monoatómicos en catalizadores heterogéneos, (SSCH) a partir de la inmovilización de compuestos organometálicos en soportes como zeolitas y basado en trabajos del grupo de investigadores de Gates, definió que pueden consistir en uno o más átomos de metal y que usualmente contienen ligandos en el átomo metálico, véase Figura 5 [39, 40] Estos átomos dispersos constituyen una nueva clase de materiales [42] mencionados por primera vez en 2011 por el grupo de investigadores de Zhang Tao para Pt soportado en FeOx con 100% de dispersión de metal; se caracteriza por contener sólo átomos dispersados sobre el soporte, mostrando alta estabilidad y actividad para la oxidación de CO [43].

Una especie monoatómica depositada es el límite de tamaño pequeño para partículas metálicas, que contiene átomos de metal aislados por separado dispersados en soportes. Los AMD ofrecen un gran potencial para lograr una alta actividad y selectividad [44].

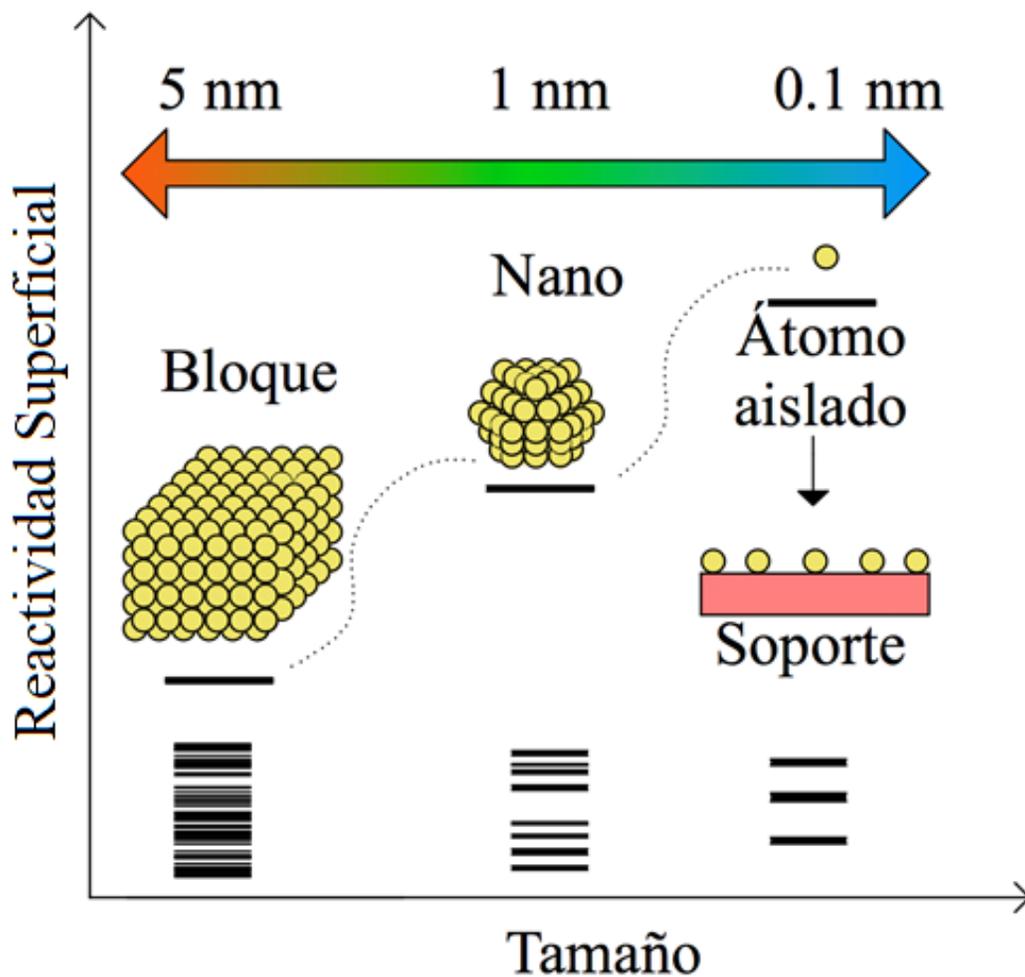


Figura 6 Reactividad Superficial en función del tamaño

El alto costo de los metales nobles limita la posibilidad de ser utilizados como catalizadores para aplicaciones industriales, así mismo, los metales nobles en catalizadores soportados convencionales exhiben una eficiencia poco satisfactoria, pues solo el 50% de los átomos metálicos son utilizados durante la catálisis cuando el metal está dispersado como partículas finas de 2nm [45]. Por consiguiente, una solución son los materiales basados en catalizadores de átomos aislados (por sus siglas en inglés SAC's) para la reducción del uso de materiales no renovables.

Para AMD la estructura electrónica está fuertemente relacionada con su entorno de coordinación, en el caso de AMD soportadas estas se estabilizan con enlaces químicos

al soporte, especialmente cuando estos están anclados a soportes inorgánicos como metales de transición, óxidos y zeolitas. Los AMD muestran una transformación geométrica limitada cuando se somete a condiciones de reacción. Por otro lado, cuando AMD son soportadas sobre polímeros orgánicos con grupos funcionales como aminas, grupos carbonilos, etc. se adaptan al ambiente de coordinación bajo condiciones de reacción [26].

La importancia de la interacción entre el metal y el soporte ha sido estudiada desde 1970 bajo el concepto interacción fuerte metal-soporte [46], sin embargo, es complicado esclarecer si se trata de este mecanismo, además que el comportamiento para un soporte dado será diferente para distintas partículas metálicas soportadas en el mismo, véase Figura 7. En cuanto a AMD, Botao y col. atribuyen la estabilidad a una interacción covalente fuerte entre el metal y el soporte (CMSI); tal es el caso del platino [47]. A su vez se ha reportado que teóricamente átomos de Au forman CMSI proporcionando así ultra estabilidad y notables rendimientos catalíticos [35]. A pesar que aún no son completamente verificables; en algunos casos en imágenes por microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) se han observado que el metal se une al soporte, aunque por lo general, tal detalle es inalcanzable porque las superficies del soporte no son uniformes [40].



Figura 7 Intercambio de carga entre soporte y partícula

Para mejorar la actividad catalítica de un compuesto se han propuesto dos rutas que han favorecido la actividad intrínseca de los sitios activos: a) Incrementar el número de sitios activos, y b) disminuir el tamaño del cúmulo [48]. La actividad que tenga cada uno de estos sitios dependerá de la interacción del átomo metálico (M^0) con el soporte y de sus átomos vecinos; en el caso de la deposición monoatómica la naturaleza de los sitios dependerá sólo de la interacción que suceda entre el átomo y el soporte; además, se ha reportado que los AMD hasta el momento no se depositan bajo un orden específico [49].

El desempeño catalítico de las NPs se puede modificar mediante varias rutas o combinación entre ellas: (a) efectos de superficie, (b) efectos cuánticos cuyo confinamiento de electrones da como resultado un ensanchamiento de la brecha de energía entre los estados moleculares HOMO-LUMO descritos por Kubo, (c) interacción metal-soporte y (d) la geometría o configuración del cúmulo [50].

Usualmente se suelen soportar metales nobles como Pt, Pd, Au, Ag, Ru, Rh e Ir, sin embargo, son caros, poco abundantes en la corteza terrestre y son considerados recursos no renovables. El desarrollo de átomos aislados se ha mostrado incrementar la eficiencia atómica y así reducir el consumo de metales preciosos, además de incrementar la actividad, selectividad y costo del material para obtener propiedades catalíticas únicas como la estabilidad a largo plazo [51]. Se ha reportado por el grupo de colaboradores de Gates, átomos aislados de Ir sobre zeolitas tipo HSSZ-53; Ir y Rh soportados en MgO para catalizar etileno, donde a partir de los precursores y el soporte han tomado comportamiento de elementos del grupo 8 de la tabla periódica [52]. Comúnmente estos metales nobles se soportan sobre zeolitas y óxidos metálicos

como TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 [53]; de estos, TiO_2 ha exhibido un rendimiento sobresaliente en comparación con Al_2O_3 y SiO_2 [54] debido a su alta estabilidad térmica y alta reducibilidad.

A continuación, de forma esquemática se muestran algunos de los métodos que han sido utilizados para la preparación de los mismos en la Figura 8. AMD/S

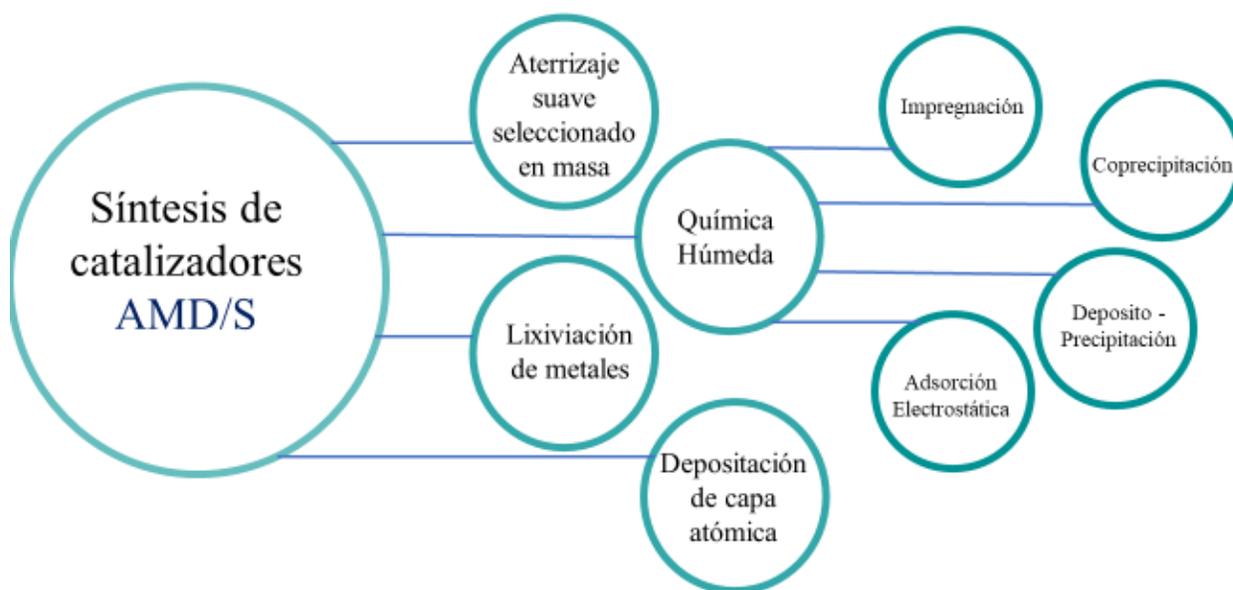


Figura 8 Síntesis de catalizadores soportados

La manera más común de sintetizar materiales con estructuras (0D) o átomos aislados es en el esquema de química húmeda, que consiste en un protocolo secuencial: (1) Incorporación del precursor, (2) Secado, y (3) Tratamientos térmicos de activación. Algunas de las ventajas de la química húmeda es que, es relativamente sencilla de desarrollar.

Una gran cantidad de nuevos materiales con AMD [50], han sido sintetizados por quimisorción organometálica pues es común que reaccionen los precursores con los grupos OH, adicionalmente se ha mencionado que complejos de iridio y rodio se enlazan a zeolitas [55]. Se ha reportado que al preparar nanopartículas de Ir en

distintos soportes como TiO_2 a bajas concentraciones, se depositan algunos átomos aislados [56].

Minerales arcillosos

Los minerales arcillosos forman parte de los filosilicatos, que es un término utilizado para un amplio grupo de silicatos hidratados. A su vez, las propiedades específicas de los minerales arcillosos se clasifican por su estructura cristalina. Estructuralmente, las arcillas están conformadas por dos unidades básicas de sitios tetraédricos y octaédricos como se muestra en la Figura 9.

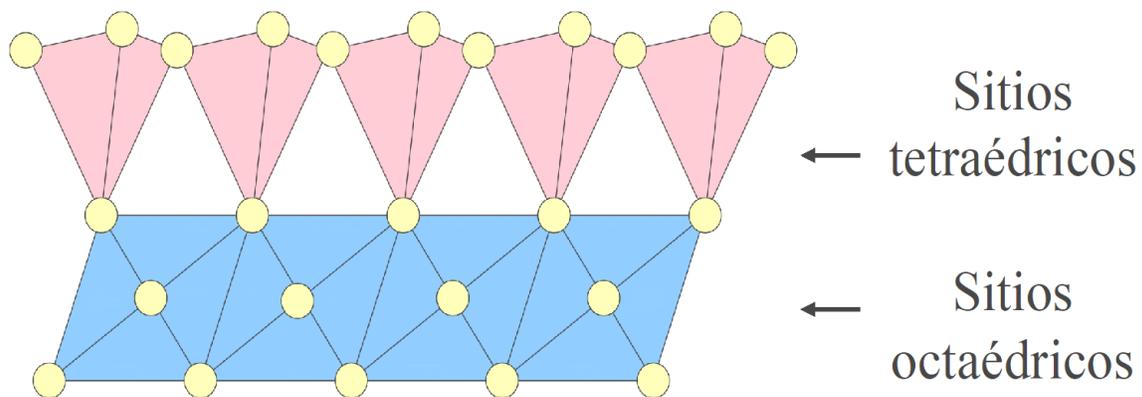


Figura 9 Sitios tetraédricos y octaédricos

La diferencia entre las arcillas depende del arreglo de estas capas y a su vez la variación de los elementos químicos que la conformen, véase en la Figura 10. En general los minerales arcillosos absorben agua y tienen una gran capacidad de intercambio de cationes (CEC) [57].

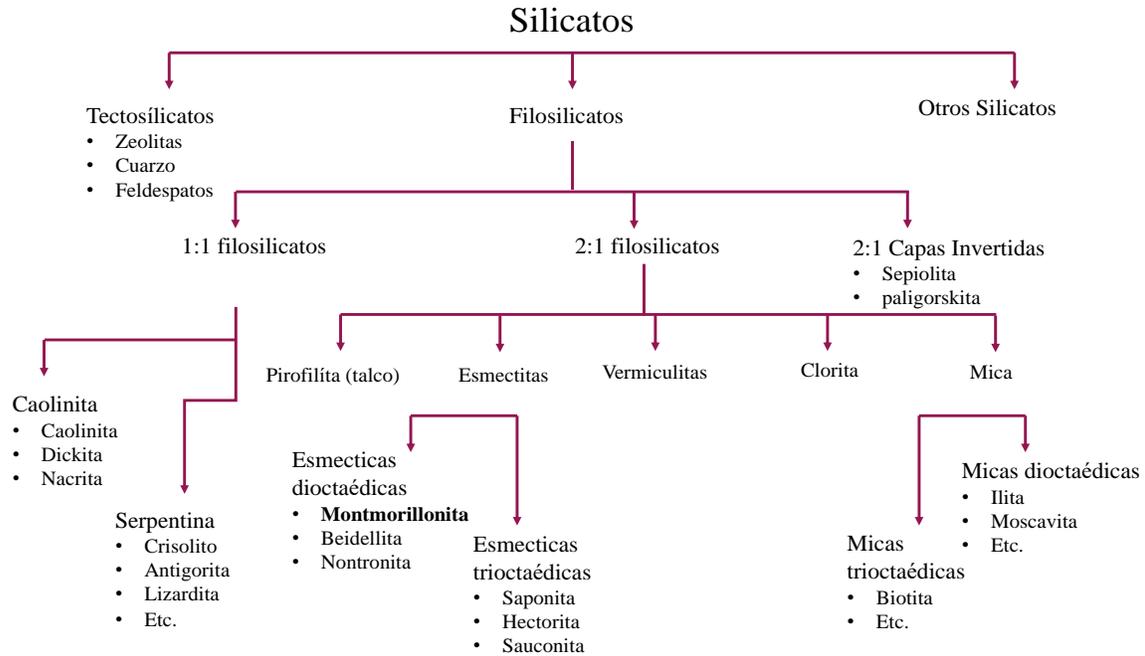


Figura 10 Organización de silicatos

En mineralogía química se describen las arcillas con sus fórmulas estructurales, sin embargo, los minerales arcillosos tienen una gran variedad de composiciones que dificultan su identificación precisa, no obstante, a partir de estas fórmulas y la literatura, se puede conocer la composición estructural de sus capas tetraédricas y octaédricas, la naturaleza y el grado de sustitución isomorfa, la procedencia de la carga de capa y el número y tipo de cationes en la hoja octaédrica [58]. Las propiedades del mineral son diferentes dependiendo de la naturaleza del agua intersticial y los cationes intercambiables en el espacio entre capas.

Tabla 1 Clasificación de esmectitas con base a su fórmula química adaptada de [58].

SUBGRUPO	NOMBRE DEL MINERAL	ORIGEN DE LA CARGA (HOJA)	FÓRMULA IDEAL
DIOCTAÉDRICO	Montmorillonita	Octaédrica	$R^{+}_{0.33}(Al_{1.67}MgO_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$
	Beidellita	Tetraédrica	$R^{+}_{0.33}Al_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$
	Nontronita	Tetraédrica	$R^{+}_{0.33}Fe_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$
TRIOCTAÉDRICO	Hectorita	Octaédrica	$R^{+}_{0.33}(Mg_{2.67}Li_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$
	Saponita	Tetraédrica	$R^{+}_{0.33}(Mg_{2.67}R^{+}_{0.33})(Si_{3.3}Al_{0.66})O_{10}(OH)_2$

Es común que se relacione la bentonita con montmorillonita (MMT), debido a que la MMT es la fracción principal en bentonita, que se encuentra en combinación con entre 10-20% de varios minerales incluyendo sílice y yeso. Las partículas de bentonita son indistinguibles de los minerales arcillosos con otra estructura incluso bajo microscopía electrónica de barrido, sin embargo, la principal diferencia indicada es el espesor de las capas que en el caso de MMT esta reportada como 14nm [7,58].

Montmorillonita

Como se mostró en la Figura 10, la montmorillonita (MMT) está dentro del grupo de las esmécticas y son importantes en la industria por sus variadas aplicaciones; por ejemplo, en producción de papel, pintura y plásticos, además de ser usados como retardadores de flama [60], acarreadores químicos, como barreras líquidas, fluidos de perforación, agentes purificantes, y catalizadores, etc. [61].

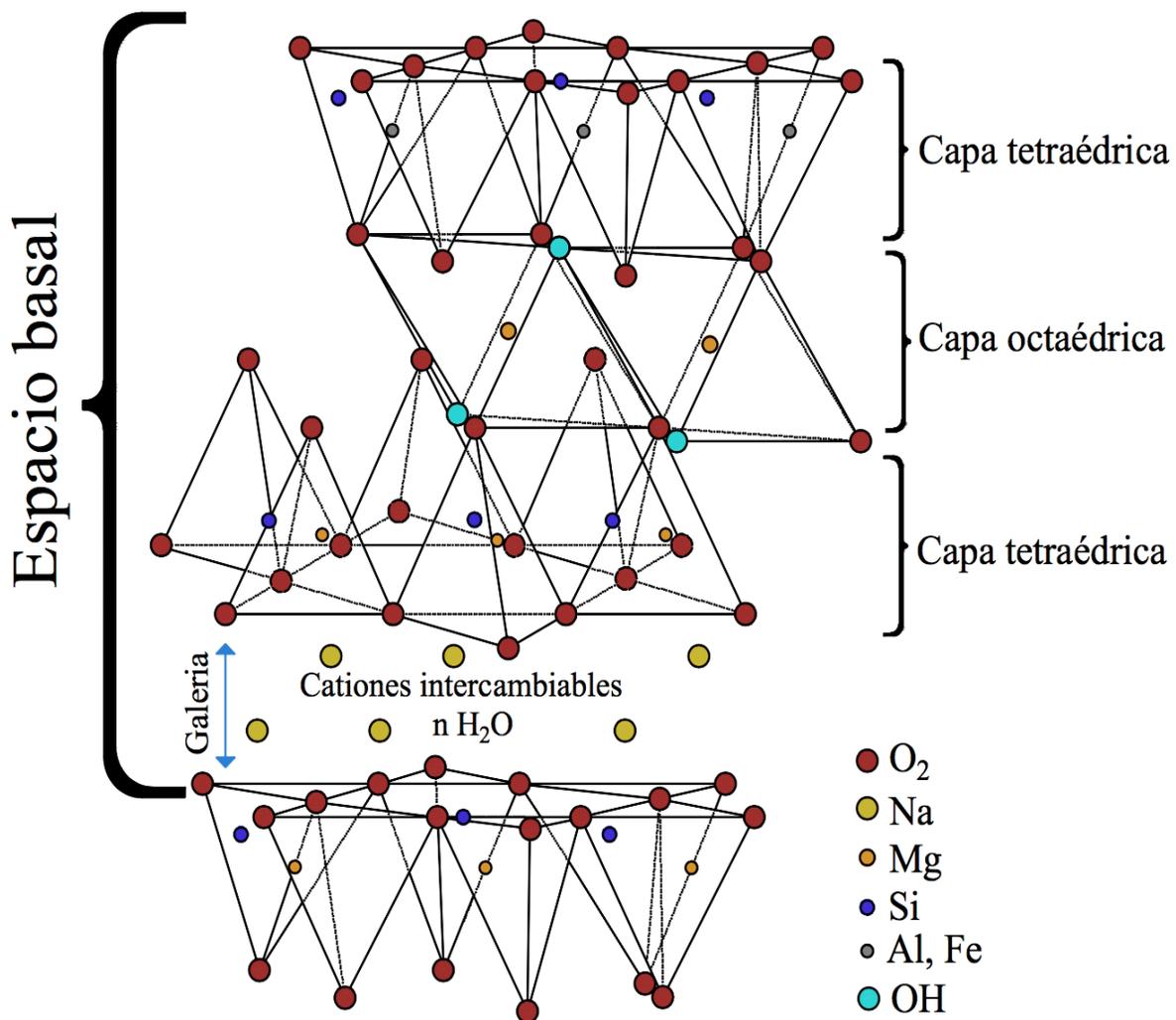


Figura 11 Estructura cristalina de Montmorillonita

Propiedades estructurales

Las esmécticas provienen de la nucleación espontánea de cristales provenientes de las rocas sedimentarias. En México se originan a partir de cenizas volcánicas y tienen calcio como el principal catión adsorbido, así mismo se han reportado esméctitas de sodio. La extensión y la calidad de las fuentes de bentonita son poco conocidas [62].

La fórmula teórica es $(\text{OH})_4\text{Si}_x\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$. La esméctita dominante es la montmorillonita, a su vez las más estudiadas son Na-montmorillonita y Ca-montmorillonita, lo cual significa que las deficiencias electrónicas producidas por las moléculas de H_2O , están balanceadas por los cationes de Na^+ o Ca^{2+} .

Las esméctitas están compuestas de dos láminas con sitios tetraédricos y una lámina central octaédrica (2:1), que en conjunto conforman una lámina de aluminosilicato. En los intersticios tetraédricos, el Si puede ser sustituido por Al. Respecto a los intersticios de los sitios octaédricos, los átomos de Al pueden ser ocupados por Mg y Fe.

Los cationes de la capa octaédrica forman pilares de óxidos metálicos que están relacionados con la estabilidad de la estructura ante calcinación y con propiedades de micro porosidad [63]. La presencia de grupos hidroxilos ($-\text{OH}$) en la superficie es la responsable del carácter hidrofílico [64]. La hidratación de montmorillonita tiene como resultado la expansión del espacio interlamilar, pues está ligado a la naturaleza del catión presente en la galería. La hidratación de partículas minerales arcillosas en soluciones acuosas da como resultado alta estabilidad de las dispersiones [65].

Las moléculas de agua suelen ocupar el espacio entre las capas 2:1, conocido también como galería. Al espesor de una sola galería más una capa de aluminosilicato constituye el espacio basal [8]. Además del agua, se ha encontrado que otras moléculas con cierta polaridad pueden ocupar este espacio entre capas, causando que su red se expanda [66], asimismo, la hidratación de los cationes entre capas está relacionada con la expansión de las capas de la esméctita [67].

Propiedades y aplicaciones

Se ha reportado que las arcillas esmécticas mesoporosas tienen una gran capacidad de retención de metales pesados. Este efecto puede deberse a una inmovilización de metales como consecuencia de los intercambios con Si [68]. Los cationes intercambiables han sido mencionados por [69], siendo estos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ para montmorillonita, donde se ha mostrado la capacidad de absorción de Pb^{2+} , Hg^{2+} entre otros. La absorción de metales depende del intercambio catiónico y de la carga del sitio que se esté abordando, además de la adsorción y la reacción de intercambio entre cationes [70], pues las arcillas exhiben un comportamiento anisotrópico que tiene como resultado diferencias de cargas en la superficie y en el comportamiento químico [71], véase Figura 12.

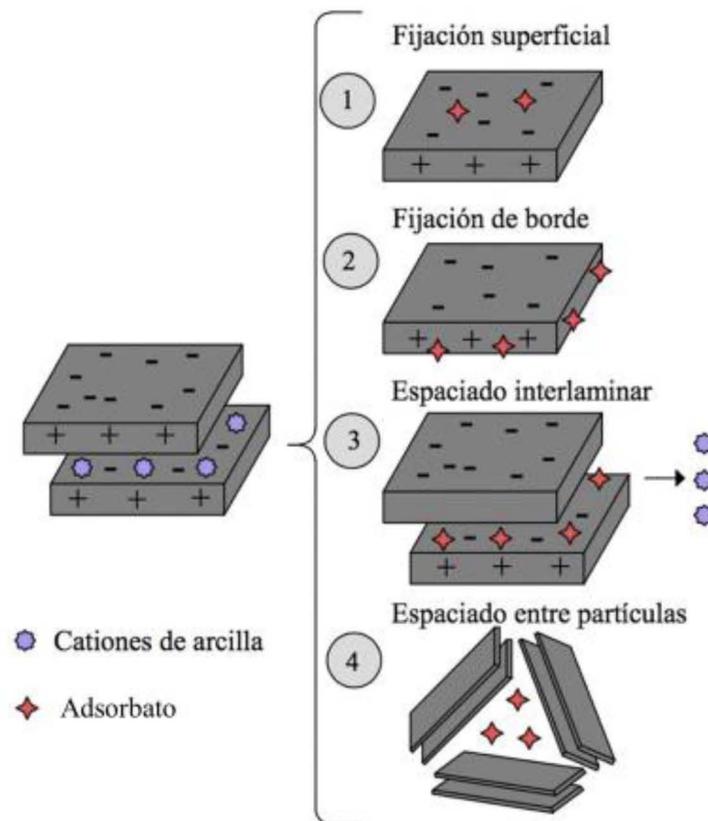


Figura 12 Sitios en montmorillonita

La carga negativa resulta de una sustitución isomorfa, la cual es balanceada por sus cationes intercambiables en los sitios entre capas; véase Tabla 2, donde se muestra la distribución de carga en las capas de una esméctita [72]. Este proceso ocurre como consecuencia de dos mecanismos: un intercambio catiónico (efecto de carga) y la formación de compuestos internos debido a la ionización de la superficie de sitios de silanol (Si-OH) y aluminos (Al-OH)[73]; la diferencia en la estructura, las propiedades químicas y composición de la arcilla puede afectar el tamaño de agregación [74], así como el desempeño químico de la MMT.

Tabla 2 Distribución de cargas de una esméctita

Distribución de carga de capas de una	esmécita
6O_2^-	12^-
4Si_4^+	16^+
$4\text{O}_2^- + 2(\text{OH})^-$	10^- (Plano común a las láminas tetraédricas y octaédricas)
4Al^{3+}	12^+
$4\text{O}_2^- + 2(\text{OH})^-$	10^- (Plano común a las láminas tetraédricas y octaédricas)
4Si_4^+	16^+
6O_2^-	12^-

Entre las arcillas estudiadas, MMT ha destacado debido a su abundancia y a sus propiedades fisicoquímicas comúnmente aplicadas en sistemas como catalizador e inmovilizador de metales. Por su estructura laminada es una matriz ideal para preparar materiales aplicables en absorbentes [75] y como soporte para sistemas catalíticos [76]. Como catalizador ha sido extensamente utilizado para reacciones orgánicas debido a su carácter ácido, a sus propiedades no corrosivas, a su alta selectividad, además de la facilidad para recuperarla y reutilizarla [77]. MMT ha sido clasificada como catalizador verde, pues es segura de utilizar, de bajo costo, no tóxica,

promueve la eficiencia atómica, además de estar considerada como ambientalmente benigna [78].

Se ha estudiado a la MMT como soporte de nanopartículas de Pt [79], Rh [80], Cu [81], Au [82], Pd, Co, [83], incluso se ha reportado iridio soportado en montmorillonita, sin embargo, ha sido depositado como nanocúmulos [84]. Sin embargo, hay muy pocos estudios estructurales en el sistema Ir/MMT además que las cargas nominales de iridio reportadas han sido estudiadas usando el 10, 20 y 30%. En nuestro caso de estudio, proponemos cargas nominales del 0.25% de iridio respecto al soporte de TiO₂ y MMT.

CAPÍTULO 2 Técnicas experimentales

Técnicas experimentales

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural de polvos y películas; es indispensable en el estudio de materiales nuevos debido a que brinda información de las posiciones de los átomos.

Los rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Röntgen en 1895. En 1912 Max Von Laue planteó que un cristal podía comportarse como una rejilla, sin embargo, no se conocían las propiedades de los cristales ni la naturaleza de los rayos X. El experimento de difracción fue realizado por Laue, Friedrich y Knipping, consistió en hacer pasar un haz de rayos X monocromático por dos cavidades en placas metálicas, para después incidir sobre un cristal de zinc y finalmente sobre una placa fotográfica, véase en Figura 13. Al revelar la placa fotográfica obtuvieron marcas de un patrón de difracción, además de la marca del haz central; este comportamiento fue atribuido a que la distribución del cristal difractaba los rayos X en varias direcciones [84, 85].

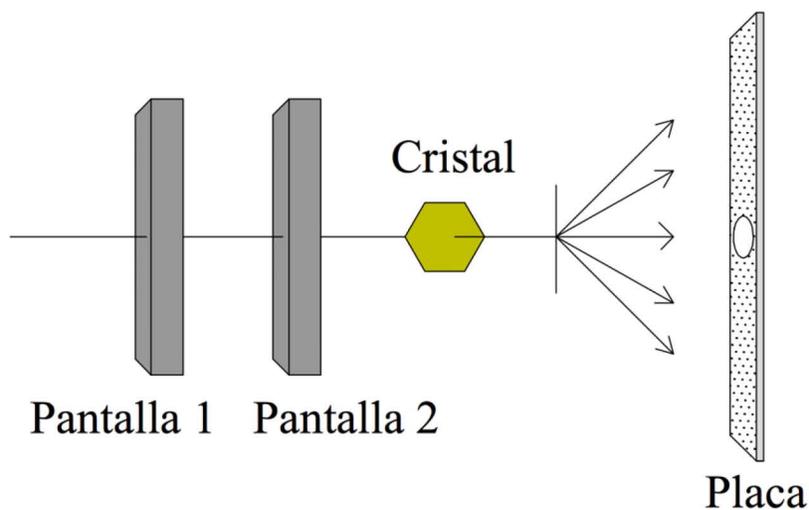


Figura 13 Difracción de Laue

Fue en 1913 que W.L. Bragg y W. H. Bragg descubrieron la difracción de rayos X en los cristales explicando el experimento anterior. Determinaron que, al tener una estructura tridimensional es posible obtener señal de los planos paralelos conformados por átomos con cualquier estructura pues la misma se vería repetida en los distintos ejes del cristal [87].

En general, la ley de Bragg relaciona la diferencia de camino óptico con la longitud de onda de los rayos X incidentes. Conjuntamente, explicó que, si se obtiene una interferencia constructiva, esto era debido a que las ondas estaban completamente en fase o que la diferencia de camino óptico fuera exactamente un múltiplo de la longitud de onda [88]. De la Figura 14, la diferencia de camino óptico que experimenta un rayo X y otro que logra penetrar la primera capa de átomos está dada por $2d \text{ Sen } \theta$, entonces, habrá interferencia constructiva cuando sea igual a la longitud de onda o a un múltiplo entero de ésta, esto es:

$$2d \text{sen} \theta = n\lambda$$

Ecuación 1

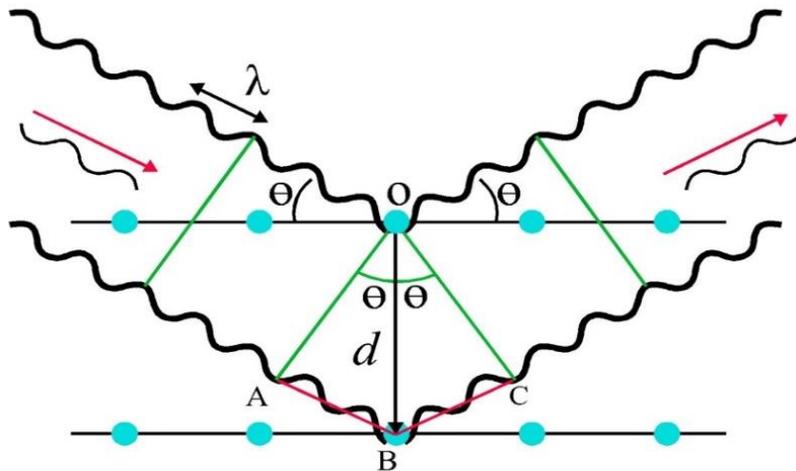


Figura 14 Esquema de difracción de Bragg

Microscopía Electrónica de Barrido

El elemento principal de un microscopio electrónico de barrido es la columna, esta inicia con un cañón de electrones en la parte superior, que en su interior aloja un filamento de tungsteno que funciona como emisor de electrones. Posteriormente hay un sistema de lentes electromagnéticas que se encargan de reducir el tamaño del haz (*spot size*) hasta unos cuantos nanómetros. Además de las lentes electromagnéticas, el microscopio cuenta con un sistema de aperturas mecánicas que permite disminuir aún más el diámetro del haz de electrones. El equipo cuenta con una serie de detectores que captan el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra para traducirlo en un pulso eléctrico que al pasar por procesadores de pulsos son interpretados en imágenes observadas en un monitor, véase Figura 15 [89].

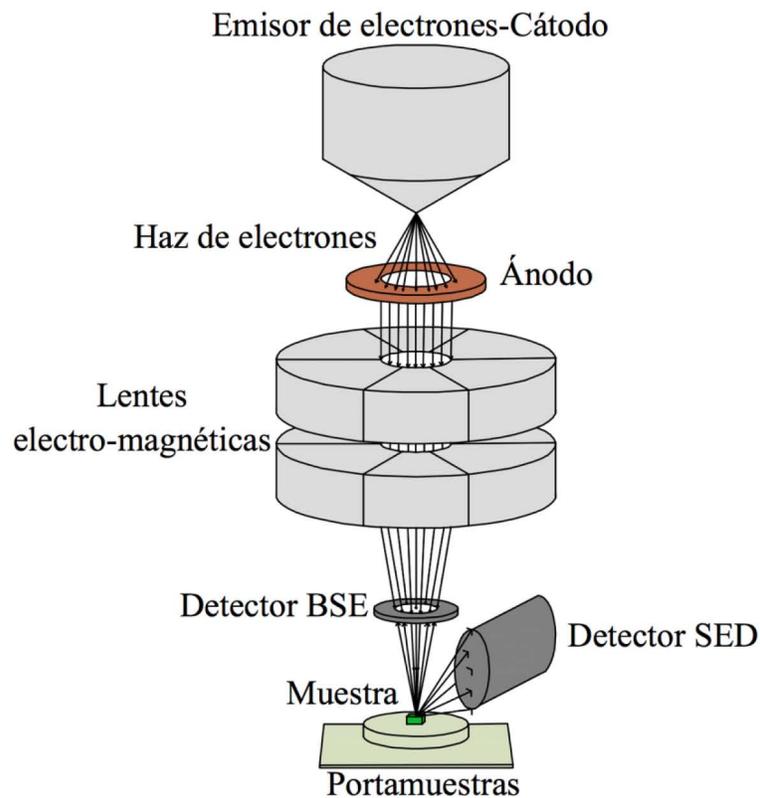


Figura 15 Sistema óptico de un microscopio electrónico de barrido

Señales generadas de la interacción de haz de electrones

Al incidir un haz de electrones sobre la materia se pueden generar distintos tipos de señales, véase Figura 16, electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y rayos X, la naturaleza de cada una de estas señales se describe a continuación. Obsérvese en la Figura 17 los distintos detectores del MEB.

Electrones Secundarios: Cuando el haz incidente extrae electrones de la muestra y son emitidos con energías bajas ($E_{\text{sec}} < 50\text{eV}$); los electrones secundarios se generan en los primeros 5 nm de profundidad, dicha señal proporciona información de morfología superficial de la muestra [90].

Electrones Retrodispersados: Son producto de dispersiones elásticas de electrones del haz al interactuar con la muestra, se caracterizan por tener energías cercanas a las del haz incidente ($E_{\text{BS}} \sim 0.9E_{\text{inc}}$). Debido a que el número de electrones dispersados depende del número atómico, la intensidad que se obtiene en una imagen es proporcional al número atómico, de modo que las intensidades observadas en una imagen pueden proveer de información de la composición química de la muestra [91]. En MEB, este detector se encuentra colocado en una posición fija logrando coleccionar sólo electrones retrodispersados a ángulos mayores a los 160° .

Rayos X: Los electrones que son arrancados de las capas más internas de los átomos, generan vacancias que son ocupadas por electrones de capas más externas. Durante este proceso de transición electrónica, se emiten rayos X característicos de cada elemento que posteriormente son coleccionados en un detector, dando información precisa de los elementos químicos presentes en la muestra [92].

El equipo cuenta con distintos detectores: de electrones secundarios, electrones retrodispersados y Rayos X.



Figura 16 Detectores en cámara de observación

Figura 17 Señales debidas a la interacción del haz con la muestra

Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite estudiar la estructura cristalina de los materiales. Existen una gran diversidad de técnicas asociadas, por ejemplo: HRTEM, STEM, STEM-HAADF, difracción de electrones, EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), etc. MET es una técnica local que permite realizar estudios a nivel atómico. En la actualidad, la implementación de correctores de aberración esférica [93] ha permitido el desarrollo de equipos con resolución sub-atómica, que son capaces de analizar redes cristalinas con distancias interplanares muy pequeñas, además de obtener información de la composición química por columna atómica [94].

Existen distintos tipos de interacción que experimentan los electrones del haz, una de ellas es la dispersión de Rutherford, que consiste en el cambio de trayectoria de los electrones (dispersión) debido al potencial atractivo del núcleo.

En general, el funcionamiento de un microscopio de transmisión de arriba a abajo cuenta con un cañón de electrones en donde debido a una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo los electrones son extraídos. Posteriormente hay un arreglo de lentes electromagnéticas, las cuales permiten alinear el haz y hacerlo lo más pequeño posible, véase Figura 18.

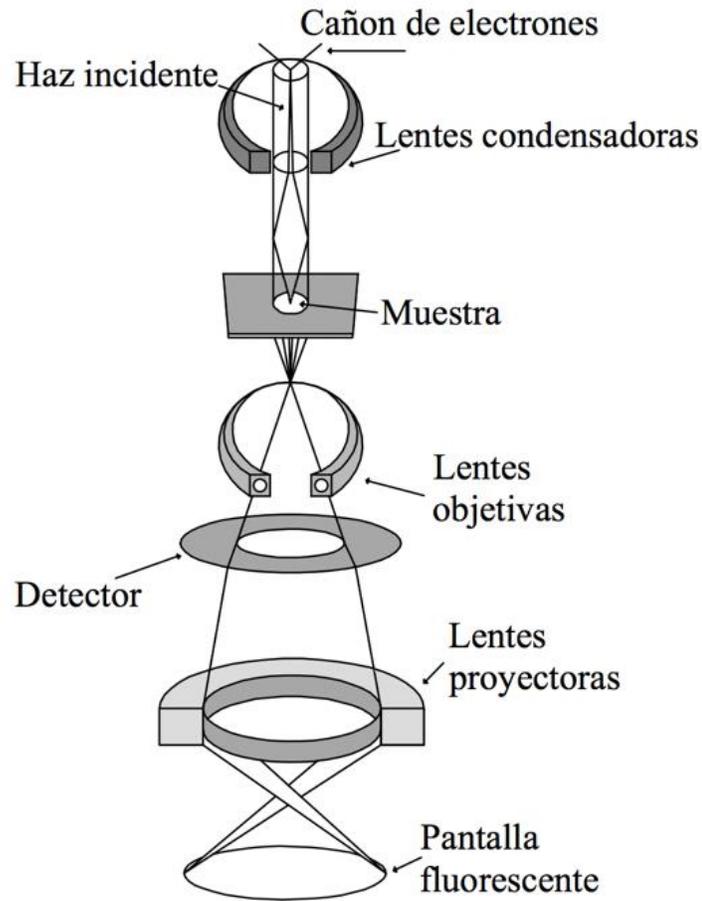


Figura 18 Sistema óptico de un Microscopio Electrónico de Transmisión y sus componentes

A partir de la microscopia de transmisión se pueden medir otros efectos de la interacción de los electrones en distintos ángulos y condiciones que se describen a continuación.

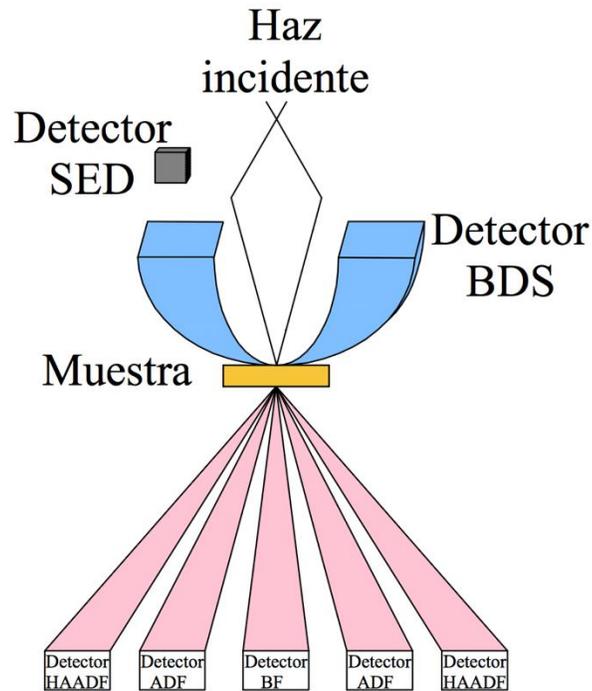


Figura 19 Técnica de alta resolución de HAADF

En la Figura 19 se ilustran los tipos de señales que pueden ser emitidos cuando se hace incidir el haz de electrones sobre la muestra. Estas señales pueden ser del tipo SE y BSE; por otro lado, tenemos la señal que es transmitida a través de la muestra, que de acuerdo a su interacción, estas señales se colectan a través de distintos detectores para visualizar las columnas de átomos proyectadas en 2D [95], véase Figura 20.

Campo Claro

Las imágenes obtenidas por contraste de fases proporcionan micrografías con alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés de High-resolution transmission electron microscopy). Esta técnica se puede describir mediante la difracción de Bragg aplicada a electrones y la señal obtenida es generada mediante contraste de fases del haz transmitido y el haz difractado.

No se recomienda para muestras que puedan estar aglomeradas ni con secciones transversales al haz mayores a 100 nm.

Campo oscuro

El campo oscuro anular es utilizado para la determinación de composición por contraste de intensidades. La física dinámica asociada se puede describir mediante dispersión Rutherford [92].

ADF

La técnica por contraste Z o campo oscuro (ADF) forma micrografías basadas en intensidades resaltando las zonas con mayor número atómico dado que mide el contraste causado por la diferencia de número atómico entre los átomos presentes en la muestra. La disposición de estos detectores se encuentra en los ángulos de 60° a 80° [96].

HAADF

Como se puede observar en la Figura 18, también hay detectores que colectan señales a ángulos mayores (80° a 120° , estos son denominados (HAADF por sus siglas en inglés de *High Angle Annular Dark Field*). En la actualidad, la resolución que se ha logrado con estos detectores permite observar entidades atómicas (HAADF-HR) [97].

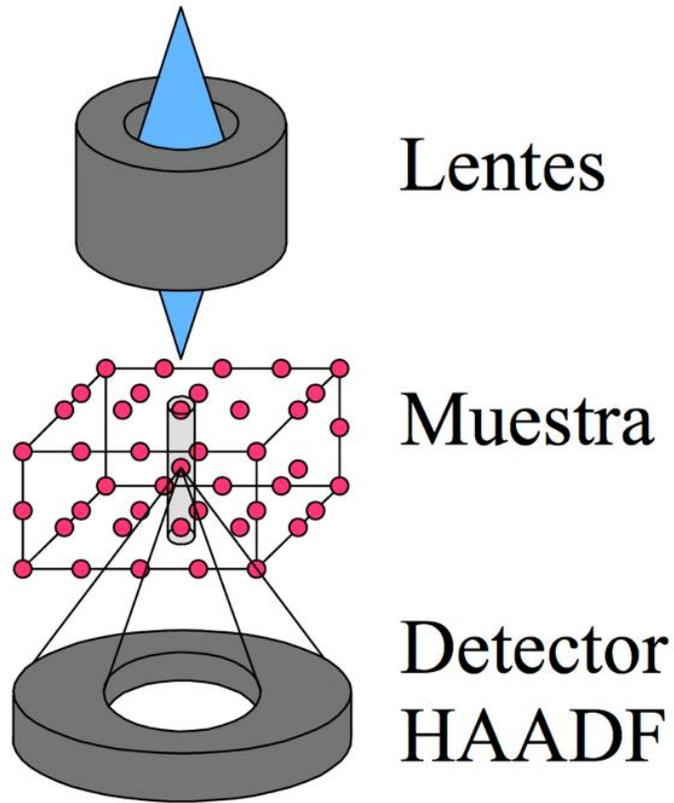


Figura 20 Columnas atómicas en MET

La imagen que se obtiene por HAADF-HR es resultado del contraste Z debido a la dispersión Rutherford, donde la intensidad I depende del número atómico $Z^{1.7}$, y es una función lineal del espesor de la muestra [98]. La técnica en STEM consiste en un haz convergente de electrones, en donde su diámetro es menor a un nanómetro. La técnica STEM-HR logra resolver átomos en campo oscuro [91].

Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Difusa (DRIFT)

La espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier de (DRIFT por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para estudiar materiales mediante el comportamiento de los modos de vibración de moléculas adsorbidas en su superficie.

Es comúnmente utilizada para películas delgadas y polvos; es preferida pues se analizan las muestras sin ser dañadas y con un mínimo de preparación; sólo es necesario introducirlas en una celda DRIFT y en algunos casos dispersarse con KBr que, a más de ser transparente a la radiación infrarroja, sirve para mejorar y atenuar la señal obtenida, además de ser una técnica rápida y de análisis directo (*in situ*). Solo se necesitan 5 mg de muestra para realizar el análisis. DRIFT es un método espectroscópico que permite obtener información de la naturaleza de sitios presentes en la superficie de sólidos [99].

En la región del IR comprendida entre 1000 y 250 cm^{-1} , se observan señales relacionadas a los modos normales de vibración de las moléculas mostrados en la Figura 21, bajo la regla general que estas deben tener momento dipolar para que se lleve a cabo la absorción del fotón [100].

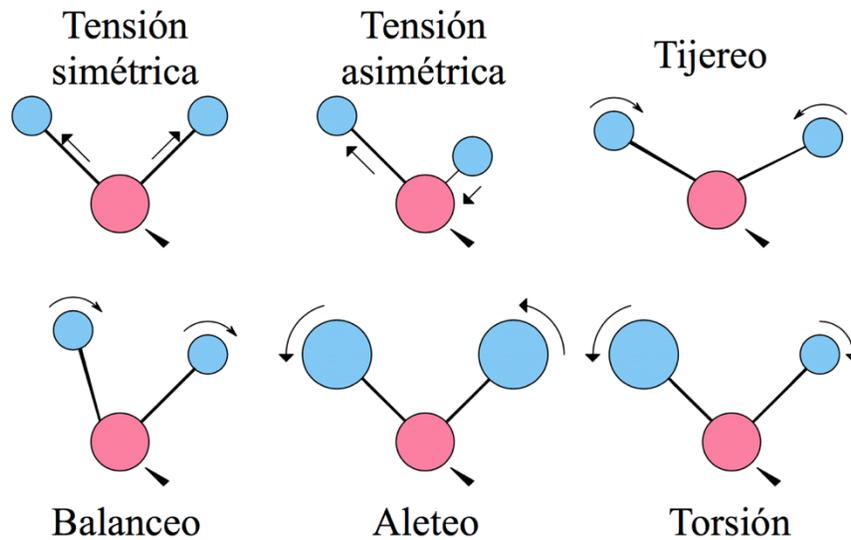


Figura 21 Esquema de Modos normales de vibración

Cuando la radiación llega a la superficie de la muestra ocurren varios fenómenos: el haz a) se absorbe en el interior, b) se refleja de la superficie o los bordes de grano y c) se dispersa de manera difusa en la muestra. La reflectancia difusa es un proceso de reflexión especular en cada superficie plana, no obstante, debido a que en polvos se tienen cristales orientados de forma aleatoria, no se puede elegir una sola, por tanto, la radiación es reflejada en todas las direcciones posibles, véase Figura 22. El uso extendido de la técnica se dio hasta que se dispuso de instrumentos de transformada de Fourier, pues la componente de reflexión distorsiona el espectro de reflectancia difusa [101].

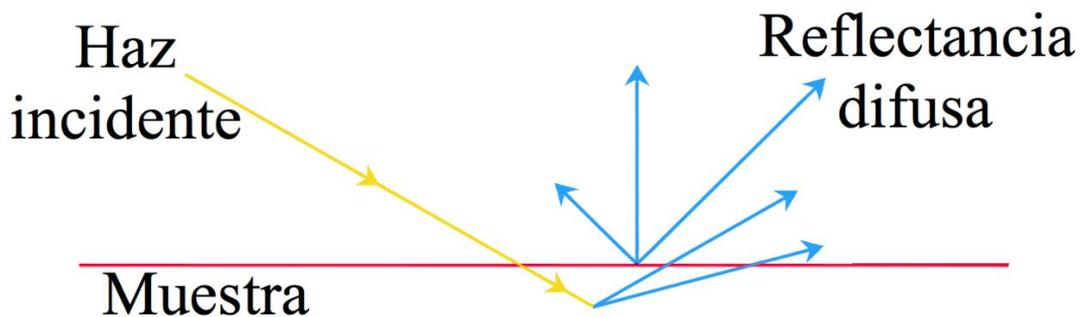


Figura 22 Esquema de reflectancia Difusa

La celda DRIFT recibe el haz en la longitud de onda del IR, el cual se refleja mediante dos espejos planos sobre un paraboloide por fuera del eje, este enfoca la radiación sobre la muestra que a su vez se refleja en un espejo elipsoidal y se enfoca con un segundo paraboloide en el detector. Se basa en la creación de interferencias de un haz de luz. Esta diferencia viene de un haz que se divide en varias partes y a una diferencia de fase variable entre las mismas. Los dos haces al final se combinan y se mide la señal de interferencia. La señal de ambas se graba como un interferograma, que a partir de instrumentos de transformada de Fourier proporcionan la señal modulada que pasa un amplificador y posteriormente al detector ya digitalizada. La fuente de radiación IR se ubica en el mismo lado para obtener reflectancia difusa. El equipo y la celda DRIFT se muestran en la Figura 23.

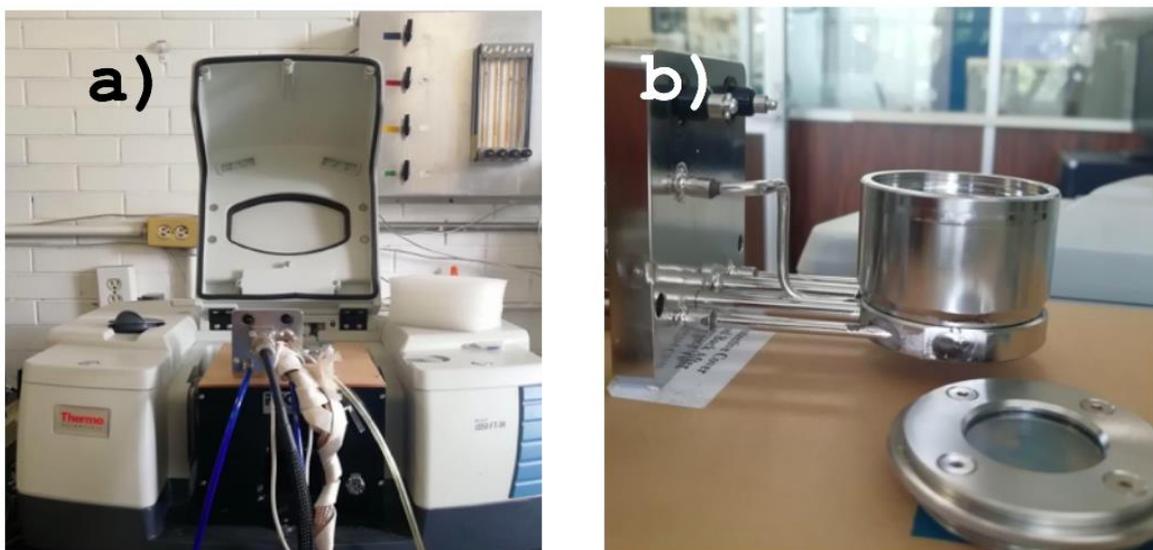


Figura 23 a) Equipo FTIR b) Celda DRIFT

Reducción a Temperatura Programada

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica utilizada para la caracterización principalmente de óxidos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte (catalizadores) siempre y cuando estos óxidos sean susceptibles a ser reducidos.

Se recurre a ella para conocer la interacción entre el metal y el soporte; para estudiar el estado de oxidación de las especies reducibles presentes, envenenamiento de catalizadores, conocer y controlar la degradación de la actividad catalítica etc. Es un procedimiento cuantitativo ya que la información que se obtiene es de naturaleza cinética [102].

En general, consiste en someter a un óxido metálico en una atmósfera reductora a una temperatura controlada que se va incrementando de manera lineal. El agente reductor que se utiliza comúnmente es H_2 diluido en un gas inerte (generalmente N_2), este último es conocido como gas acarreador. Se utiliza un gas de referencia que usualmente es Argón para aumentar la señal en los detectores. El sistema de TPR se muestra en la Figura 24.

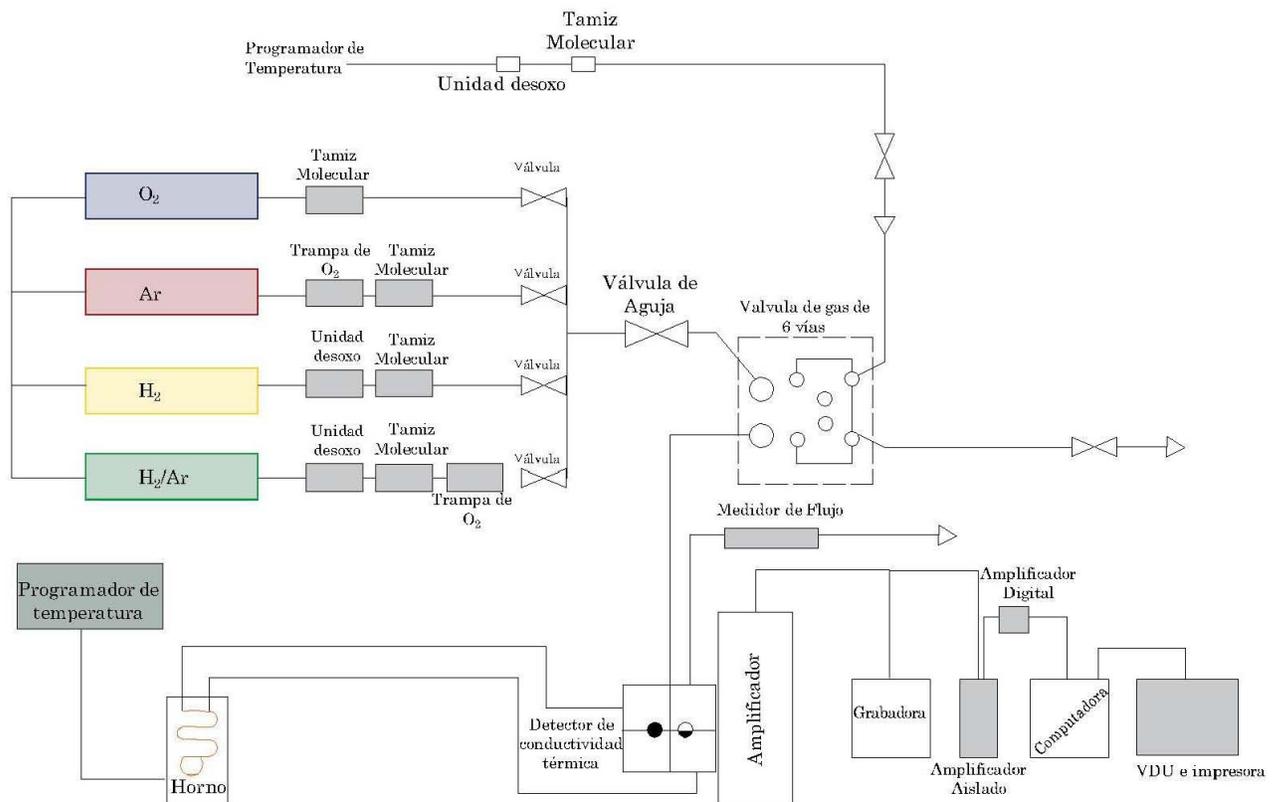
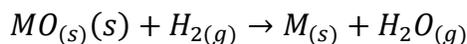


Figura 24 Diagrama TPR

El análisis de TPR determina la cantidad de H₂ consumido por el material a analizar mediante distintos detectores como el Detector de Conductividad Térmica (TCD) donde el número de especies reducibles progresivamente disminuirá mientras la temperatura aumenta [103].

Un perfil de reducción nos entrega una serie de máximos que representa el proceso de reducción del sólido. La posición obtenida de los picos es establecida por la naturaleza del elemento y su área representa la concentración de ese componente en el sólido. El área bajo la curva se asocia con el consumo de H₂ de la reacción, de modo que indica la cantidad de agente reductor necesario para reaccionar con las especies reducibles del material. La relación entre el óxido metálico y el H₂ proporciona información acerca de las especies que se redujeron.

Un análisis de TPR donde el óxido metálico (MO), reacciona con el hidrogeno (H₂), reduciendo el sistema para formar el metal (M) y formando vapor de agua (H₂O) como subproducto puede ser descrita por la siguiente expresión:



Ecuación 2

El estudio TPR no está restringido solo a óxidos metálicos, si la especie a analizar reacciona con H₂, se puede llevar a cabo el análisis [104].

CAPÍTULO 3. Síntesis y caracterización

Síntesis y caracterización

Preparación de materiales

Se prepararon muestras de iridio soportado por el método depósito precipitación a partir de los precursores reactivos de la marca Sigma Aldrich: Bentonita de número de producto 285234 que corresponde a la composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el óxido de titanio (TiO_2) correspondiente al número de producto 637262 en fase rutilo con tamaños de partícula $<100\text{nm}$ y el hexacloroiridato (IV) hidratado ($\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Ir}$) con número de producto 455962-IG.

La preparación de los materiales se llevó a cabo considerando las características del soporte. Debido a que la MMT tiende a generar aglomerados, primero se procedió a dispersar. El TiO_2 se utilizó directamente. La preparación de las muestras se describe a continuación.

Incorporación de la fase activa

La incorporación del iridio fue por el método de depósito-precipitación con urea (DPU). En ambos materiales se utilizó una cantidad nominal de iridio al 0.25% en peso con respecto al soporte.

Ir/TiO₂

Se agregó 1 g de TiO_2 a una solución de 50 mL de una disolución acuosa con $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Ir}$ (5.36×10^{-4} M) seguido de una incorporación de urea disuelta en H_2O (5.36×10^{-2} M). La suspensión se dejó en agitación durante 17 horas a 80°C . La solución aumentó gradualmente el pH de 1 hasta 7. Después se recuperó el material y se sometió a un

secado durante 5 horas a 80°C. Posteriormente se molió en un mortero de ágata y se almacenó.

Ir/MMT

Dispersión del Soporte

Previo a la preparación del sistema se realizó la dispersión dado que la bentonita tiende a formar aglomerados por su naturaleza hidrofílica. Se agregó bentonita en agua desionizada en la proporción 1g en 12ml. Posteriormente fue puesta en un baño de ultrasonido por 20 minutos hasta que se lograron suspender completamente las partes aglomeradas de la arcilla. Después, la suspensión de bentonita fue centrifugada por 24 horas a 4500 rpm. Se recuperó y secó por 24 horas a 80°C.

Una vez realizado el proceso descrito, a 50 mL de agua desionizada, se añadió de manera simultánea 1 g de MMT y una solución acuosa de $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Ir}$ ($1.3 \times 10^{-2}\text{M}$), después se adicionó $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (1.3 M). La reacción se mantuvo durante 14 horas a 80°C en agitación constante; el pH final de la solución fue de 7. El material se recuperó y secó a 80°C durante 24 horas, posteriormente se molió en un mortero de ágata y se almacenó.

En lo sucesivo se nombrarán Ir/TiO₂ e Ir/MMT los materiales sintetizados. En la Figura 25 se muestra de manera esquemática la metodología utilizada.

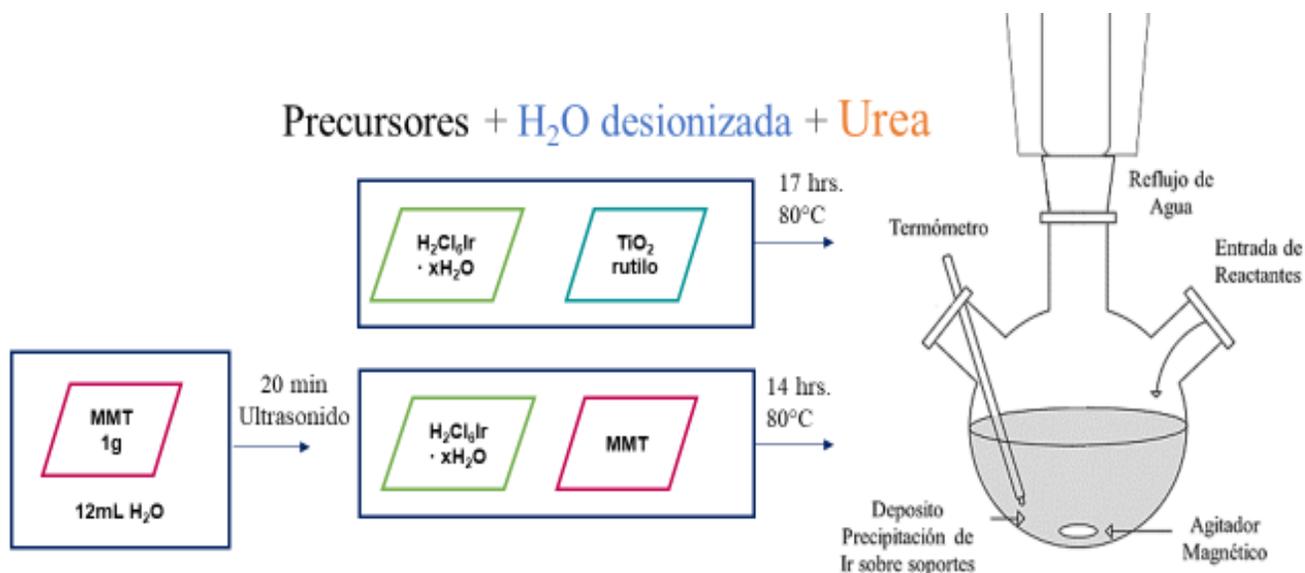


Figura 25 Metodología de síntesis

Tratamientos térmicos

Los materiales fueron sometidos a reducción a temperatura programada utilizando 5% H₂/ N₂ de RT hasta 600°C con una rampa de 10°C/min en un equipo RIG-100 equipado con un reactor de cuarzo de 8 mm de diámetro interno y lecho fijo de material cerámico y un detector TCD. El equipo cuenta con válvulas para medir el flujo de los gases, un detector de conductividad térmica para monitorear el consumo de H₂ y un horno con control capaz de llegar a 1000°C.

Se realizó un tratamiento de calcinación en aire previo a la reducción, fue de RT a 400°C por una hora con una rampa de calentamiento 10°C/min y una purga de enfriamiento de N₂. Se utilizó 0.051 g en el caso del material de Ir/TiO₂ y 0.1 g para Ir/MMT.

Se le suministró el gas H₂ al 5% en N₂ (30 ml/min) mientras aumentaba la temperatura para poder obtener las curvas intensidad/temperatura respecto al

consumo de H₂ del proceso. El equipo cuenta con un receptáculo con sílica con un indicador de humedad que atrapa el agua proveniente del proceso de reducción para evitar señales que interfieran con la del detector TCD.

El experimento TPR se instrumentó para los materiales Ir/TiO₂, Ir/MMT y el soporte MMT. En el soporte se elevó la temperatura hasta 800°C.

Una vez sintetizados ambos sistemas, se secaron y molieron. Después se les realizó un tratamiento térmico de reducción en H₂ con una rampa de 1°C/min de RT hasta 500°C por una hora. Véase de manera esquemática en la Tabla 3 los tratamientos realizados a los sistemas.

Tabla 3 Iridio en distintos soportes y sus tratamientos térmicos.

Muestra	Tratamiento
Ir/TiO ₂	H ₂ , 500°C
Ir/MMT	H ₂ , 500°C

Caracterización de las muestras

Difracción de Rayos X

Se realizó difracción de rayos X de polvos para identificar las fases cristalinas y la composición de los distintos componentes del material, además, de verificar que incluyeran las referentes a los soportes. Se utilizó un Sistema de difracción de rayos X modelo D8 *ADAVANCE DAVINCI*, con un ánodo de Cu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) móvil a un paso de 0.02° y 0.5 s.

Microscopía Electrónica de Barrido

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología, así como la composición química por medio de un análisis elemental del material (EDS). Se

realizó la caracterización al soporte de bentonita antes y después de incorporación del iridio. El microscopio utilizado fue un equipo Jeol SEM IT300 con un filamento de tungsteno.

Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía de transmisión fue fundamental para la caracterización de los materiales debido a la baja composición nominal del iridio. Se recurrió a dos microscopios, el Jeol ARM200F que permite obtener imágenes en modo barrido por transmisión (STEM). En éste, el voltaje de aceleración se operó a 200 keV; cuenta con un corrector de aberración esférica, lo que le permite llegar a una resolución de 0.78 Å. Se utilizó la técnica de HAADF. El segundo equipo que se utilizó fue un Modelo *Tecnai Supertwin* de resolución 0.19 nm. Ambos equipos proporcionaron información acerca de la estructura de nuestros materiales.

La preparación de las muestras para TEM consistió en disolver ambos materiales en isopropanol, que actuó como líquido inerte, posteriormente se sometieron a un baño ultrasónico por 30 minutos para obtener una alta dispersión y la correcta preparación de la rejilla. Consecutivamente, con un tubo capilar se tomó una gota de la suspensión, cuidando no mezclar el sobrenadante y el sedimento. Se colocó la gota sobre una rejilla lacey; por último, se colocó bajo una lámpara de luz incandescente para evaporar el isopropanol.

Adsorción de monóxido de carbono (CO) seguida por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Se realizó la adsorción de CO seguida por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para observar la adsorción del CO sobre los sitios de Ir en un equipo FTIR

Nicolet iS 50 que cuenta con una celda PIKE, que se emplea para realizar tratamientos térmicos a temperaturas controladas, además, de la posibilidad de alimentarla con gases diversos. Se utilizó el detector MCTA enfriado con N₂ el cual tiene una resolución de 4 cm⁻¹ con un blanco de KBr y un paso de 128 barridos.

Se utilizaron las muestras previamente calcinadas, se redujeron *in situ* hasta 500°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min un flujo de 10% H₂/N₂ (30 mL/min) conservándola por una hora. Posteriormente se purgó la muestra con un gas inerte (He) para mantener los sitios metálicos reducidos, a la vez que se restablecía hasta temperatura ambiente para poder tomar un espectro del sólido. Se tomó el sólido a temperatura ambiente y se cambió por un flujo 5%CO/He (30ml/min) dejándolo así durante cinco minutos. Se tomaron espectros a los dos y cinco minutos. Posteriormente se cambió de nuevo el flujo a He y se esperó por 10 minutos para tomar un espectro más. Se obtuvieron las restas de los espectros con el programa OMNIC 9 con el propósito de obtener únicamente las bandas de adsorción del CO adsorbido en la superficie del sólido.

CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

Resultados y discusión

Caracterización

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización considerando los materiales antes y después de la incorporación del iridio. Primero se abarca el sistema Ir/TiO₂-rutilo ya que es referencia de estudio y después Ir/MMT.

Caracterización de los soportes TiO₂ y MMT

Dióxido de titanio

En la Figura 26 se muestra el difractograma de rayos X del TiO₂. La comparación de los ángulos de difracción corresponde a los asociados con la carta DRX PDF_21-1276 cuya fase es TiO₂-rutilo. La intensidad de los picos indica alta cristalinidad, así mismo, la fase del rutilo es tetragonal con parámetros de red $a = b = 4.5933 \text{ \AA}$, $c = 2.9592 \text{ \AA}$.

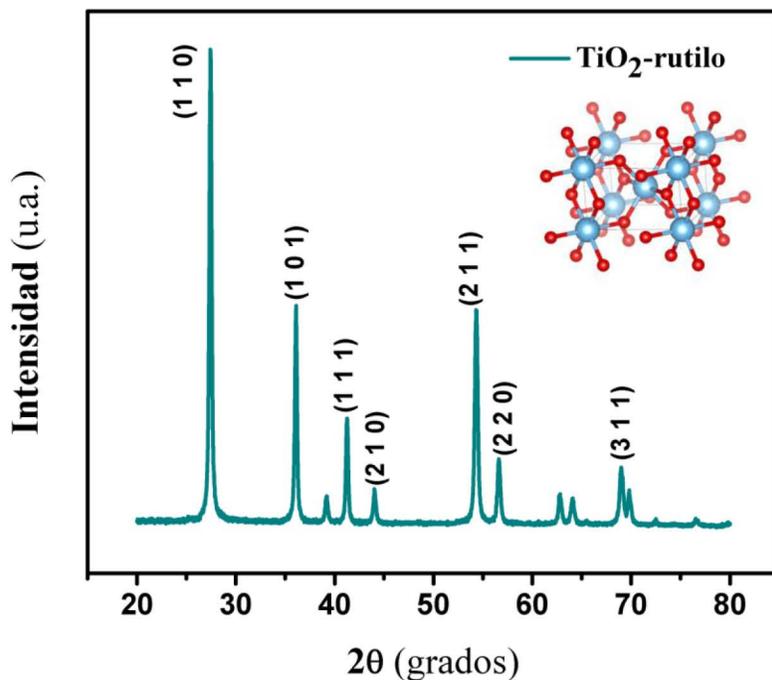


Figura 26 Difractograma de rayos X del TiO₂

En la Figura 27 se muestra la micrografía MEB del TiO₂ en (a) y el tamaño promedio de cristal de 77.71 nm en (b).

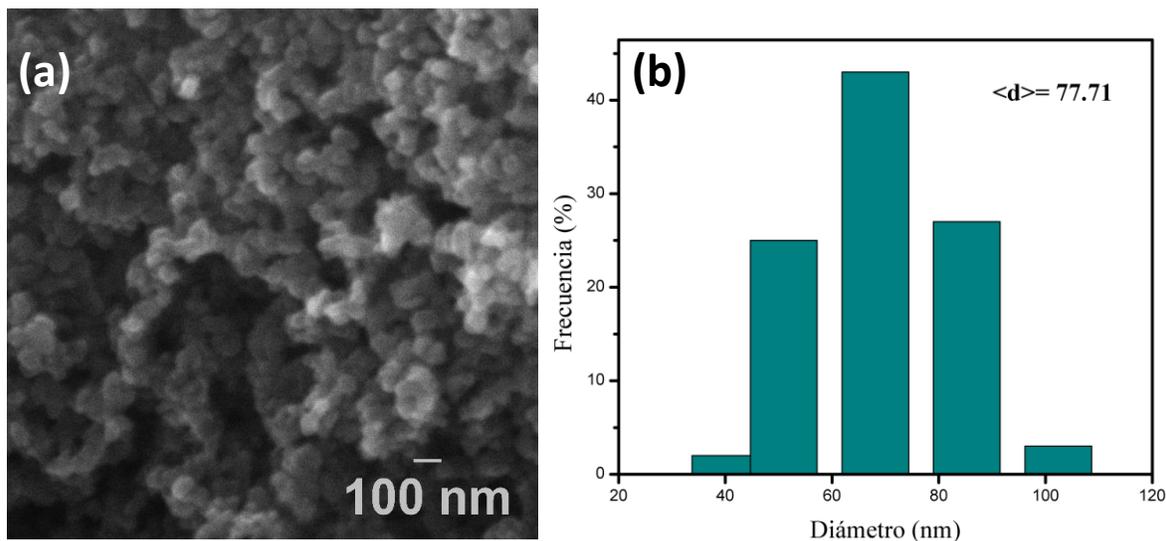


Figura 27 a) Micrografía MEB del TiO₂-rutilo y (b) distribución del tamaño de cristal

Montmorillonita

Difracción por Rayos X

En la Figura 28 se presenta el difractograma DRX de la arcilla MMT. Por la intensidad y ensanchamiento de los máximos, se infiere una estructura poco cristalina. Los ángulos de difracción corresponden a las cartas PDF00-058-2013 cuyos parámetros de red son $a=5.09 \text{ \AA}$, $b=9.21 \text{ \AA}$ y $c=19.32 \text{ \AA}$. La MMT tiene una estructura que por su origen puede tener impurezas de cuarzo o de otras fases cristalinas. Se ha reportado que para obtener MMT de alta pureza, es necesario someter el material natural a diversos procesos de purificación como el proceso descrito por X. Wang y col. [105]. La literatura sugiere la presencia de sitios tetraédricos y octaédricos en arcillas de este tipo (esmecticas). Esencialmente se le conoce como montmorillonita a la composición química con Mg, Al, Ca, Si, O y H,

sin embargo, existen distintas composiciones químicas debido a su origen; hoy en día la composición que incluye calcio también es conocida como Montmorillonita [4]. En nuestro caso, encontramos que la bentonita está compuesta de varias fases de la MMT y cuarzo.

En el espectro DRX se logró identificar la fase de la MMT cuya composición química es $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En el difractograma se encuentran picos característicos de Montmorillonita en $\sim 19.48^\circ$, $\sim 34.79^\circ$, reportados por [74].

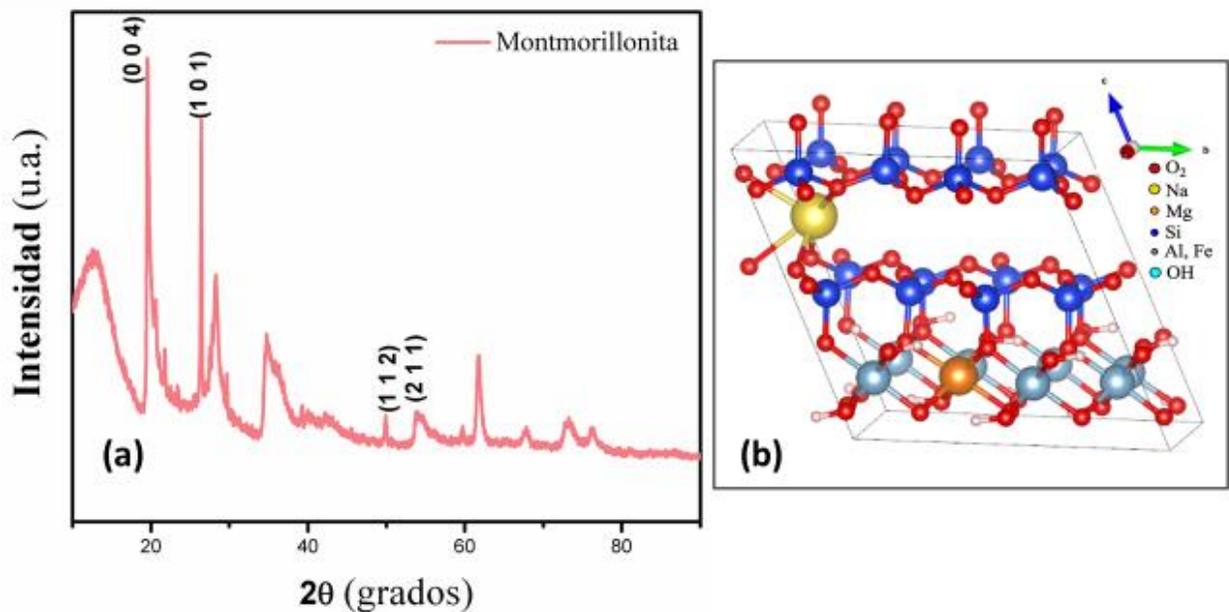


Figura 28 (a) Difractograma de Rayos X de MMT y (b) Estructura de MMT

Se ha reportado una estructura laminar que consiste en dos capas tetraédricas de óxidos de silicio y una octaédrica con átomos de aluminio en el centro. En Montmorillonita se encuentran los sitios octaédricos con los átomos de aluminio, hierro, magnesio y los sitios tetraédricos con los átomos correspondientes de silicio con oxígeno.

Existe una carga negativa producida por la estructura 2:1 (ver sección MMT) donde se lleva a cabo una sustitución isomorfa de hierro por magnesio o aluminio [106], se ha reportado que la sustitución puede darse entre Fe^{2+} por Fe^{3+} y Mg^{2+} por Al^{3+} lo que crea un exceso de carga negativa [57] que se balancea con los cationes intercambiables como el Na^+ y Ca . Los cationes de la galería son altamente intercambiables y mientras mayor sea la valencia del catión, con mayor facilidad remplazará a otros cationes, es por eso que el Ca^{2+} suele remplazar el Na^+ [62].

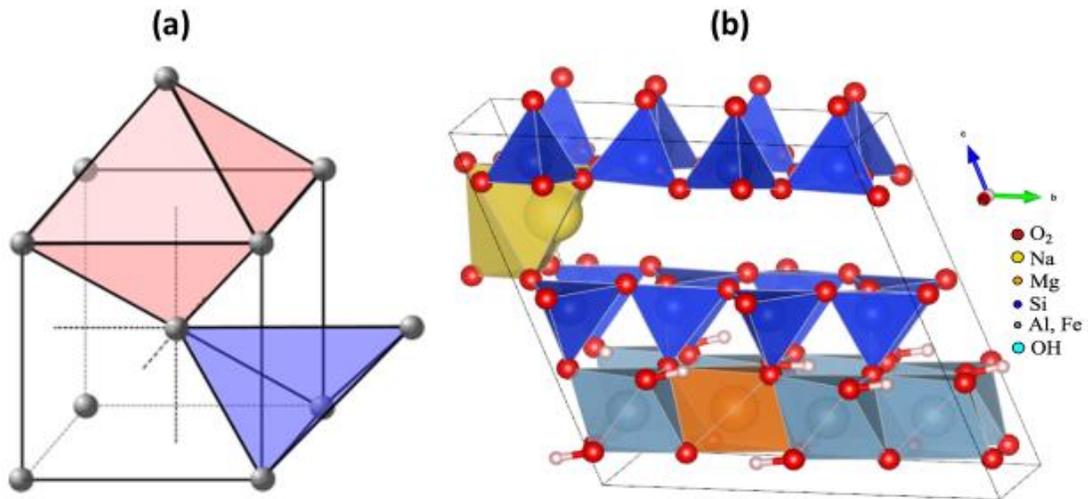


Figura 29 (a) Sitios Tetraédricos y Octaédricos (b) Sitios en MMT

Microscopia Electrónica de Barrido

En la Figura 30 se muestran micrografías MEB de la bentonita. Se observan aglomerados de tamaño heterogéneo y en algunos casos se logran resolver estructuras en forma de láminas. Este comportamiento se ha reportado por A. H. Macías y col. [107].

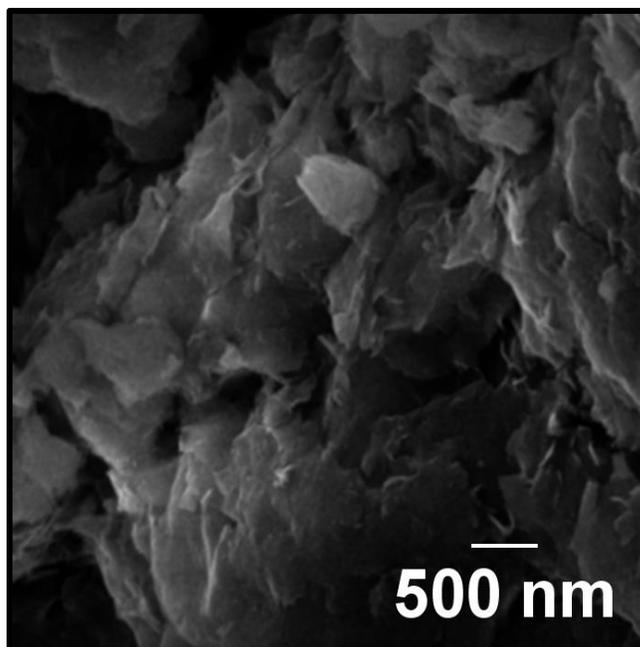


Figura 30 Micrografía MEB de la Bentonita

Los aglomerados son debidos a que la bentonita es hidrofílica por la presencia del grupo hidroxilo (OH's) en la superficie de los minerales arcillosos [64] ya que estos se pueden ligar fácilmente con moléculas de H₂O.

Por otro lado, en la Tabla 4, en el análisis químico por EDS se encuentra la presencia de Fe, que se puede atribuir a que se esté llevando a cabo una sustitución del Fe por Al o Mg.

Tabla 4 Composición química de MMT por EDS

Elemento	%PP	%Atómico
O	56.98	70.38
Na	1.77	1.52
Mg	1.42	1.16
Al	9.89	7.24
Si	25.46	17.92
S	0.14	0.09
K	0.24	0.12
Ca	0.93	0.46
Fe	3.16	1.12
Total:	100.00	100.00

Propiedades de Reducción

En la Figura 31 se muestran los perfiles de reducción de las muestras calcinadas de TiO_2 y el sistema Ir/TiO_2 . Se observa un cambio en el perfil de reducción producto de la presencia de iridio. La reducción del óxido de iridio se caracteriza por consumos de hidrógeno con máximos localizados cerca de los 100°C para partículas individuales de Ir [108]. Sin embargo, el pico en 226°C puede estar relacionado a especies monoatómicas como ha sido descrito por [109].

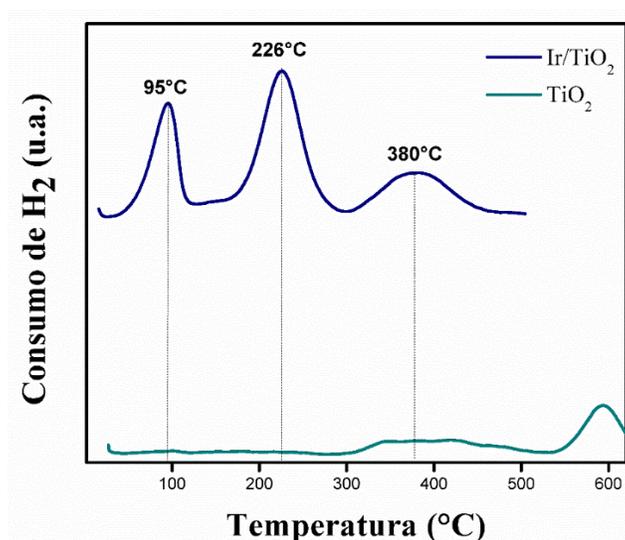


Figura 31 Perfiles de reducción a temperatura programada de TiO_2 e Ir/TiO_2

Se ha reportado la oxidación completa del Ir a 400°C [110]. El pico localizado en 380°C en el sistema Ir/TiO_2 ha sido reportado por Gates [111] para cúmulos grandes de Ir metálico, además de mencionar que el iridio comienza a aglomerarse a temperaturas por arriba de 419°C , esto podría dar lugar no solo a la depositación de átomos aislados, sino también a la formación de cúmulos pequeños. Por su parte, el soporte TiO_2 sufre cambios en el perfil asociados a una reducción parcial a partir de los 353°C , sin embargo esta favorece el anclaje de sitios metálicos [109]. Con la Figura 31 se muestra que la presencia de iridio afecta las propiedades de reducción del soporte de TiO_2 .

Caracterización del Sistema Ir/TiO₂

Difracción por Rayos X

Se realizó análisis por difracción de rayos x para determinar las fases del material sintetizado. En la Figura 32 se presenta el difractograma del sistema Ir/TiO₂. No se observan picos de difracción del iridio, lo cual indica una alta dispersión sobre el TiO₂.

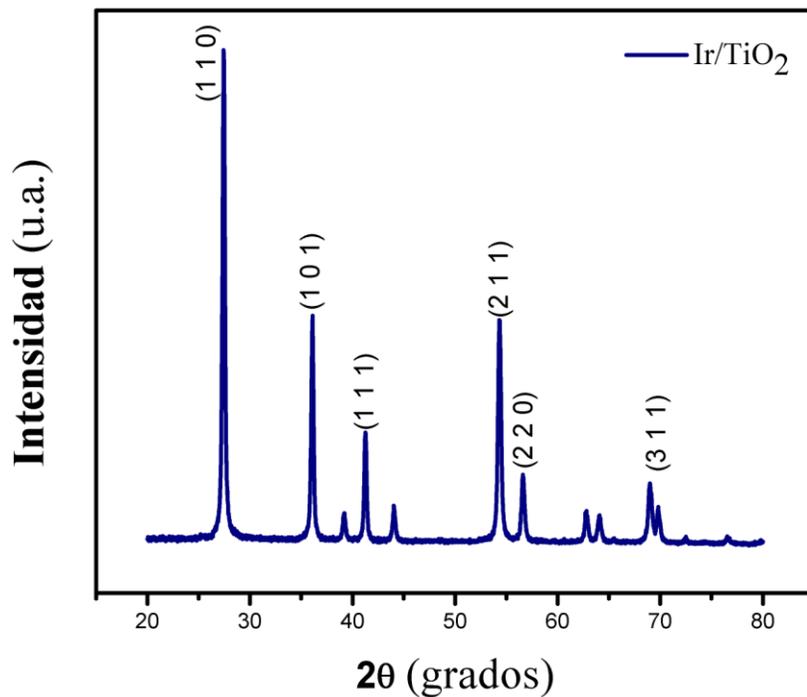


Figura 32 Difractograma de Rayos X de Ir/TiO₂

El límite de resolución en DRX es del 1% en peso, por lo tanto, no se observa la presencia de Ir debido su baja concentración (0.08% en peso). Además, se ha reportado que en el caso de Ir/TiO₂ con 2%wt, el iridio se dispersa sobre el soporte de tal manera que incluso al refinar la estructura por Rietveld, es imposible identificar claramente la fase de Ir [112].

Microscopia Electrónica de Barrido

Se realizaron distintas imágenes por medio de microscopia de barrido con el fin de comparar la topografía del material cuando este ya había pasado por un proceso de incorporación del Ir. A continuación, se muestra la Figura 33.

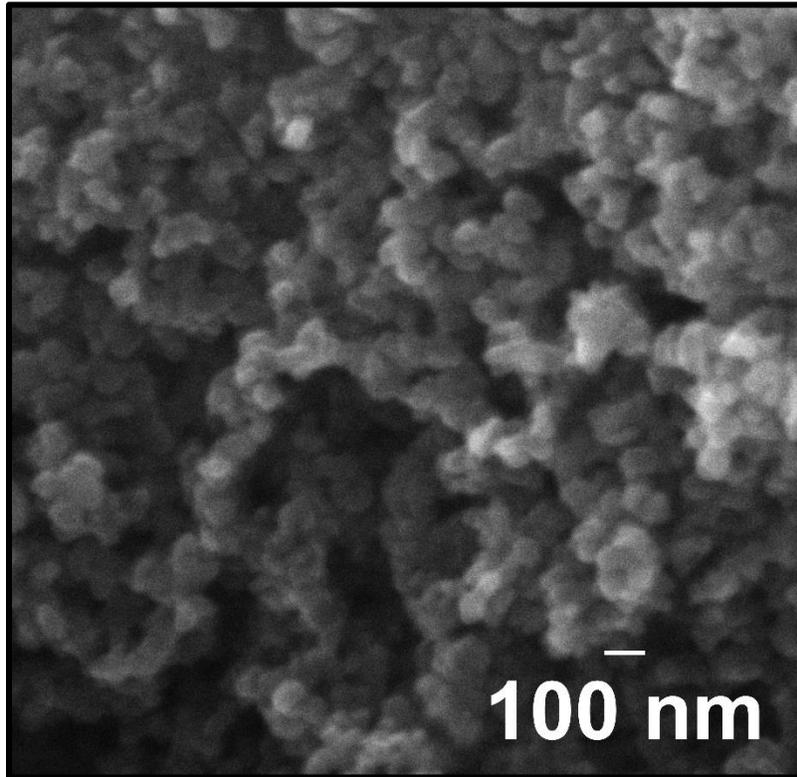


Figura 33 Micrografía MEB del sistema Ir/TiO₂

Se observan cúmulos similares a los encontrados previos a la síntesis sin cambio en el tamaño de partícula; este comportamiento se atribuye a la alta dispersión del Ir y la cantidad nominal baja con respecto al soporte.

EDS

Se realizó análisis por espectroscopia de dispersión de rayos X, como se muestran los resultados obtenidos en la Figura 34 en donde se observa la presencia de iridio a pesar de la baja concentración con respecto al soporte. Es relevante mencionar que la resolución de este equipo MEB es de 0.1%wt, por lo tanto, es posible apreciar iridio.

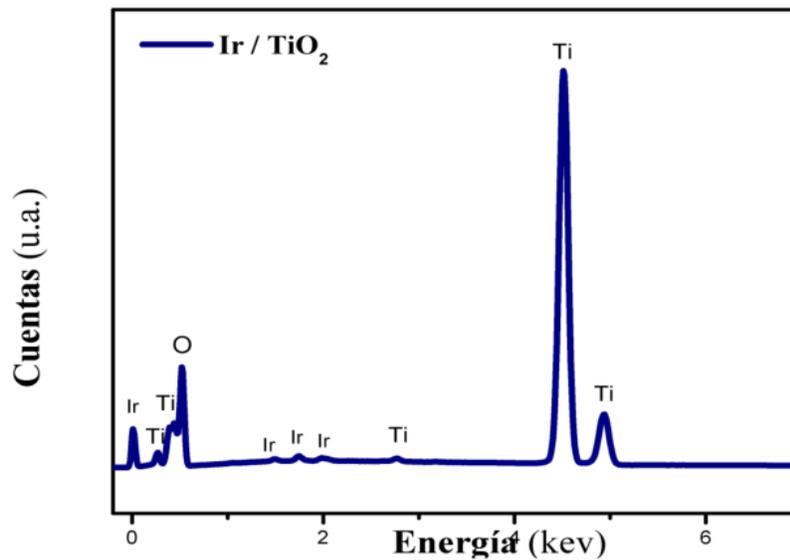


Figura 34 Espectro EDS de Ir/TiO₂

Así mismo en la Tabla 6, se muestra la composición química del sistema Ir/TiO₂ en términos de porcentajes atómicos. El porcentaje de iridio es menor a lo depositado; por lo tanto, se infieren pérdidas de iridio durante el proceso de síntesis.

Tabla 5 Composición química Ir/TiO₂ EDS

Elemento	Porcentaje Atómico %
O	72.34
Ti	27.57
Ir	0.08
Total:	100.00

Microscopia Electrónica de Transmisión

Se realizó microscopia de transmisión en el modo HAADF. Como ya se mencionó, esta técnica es sensible al número atómico, de tal forma que se pueden mostrar con facilidad entidades de iridio, véase la Figura 35.

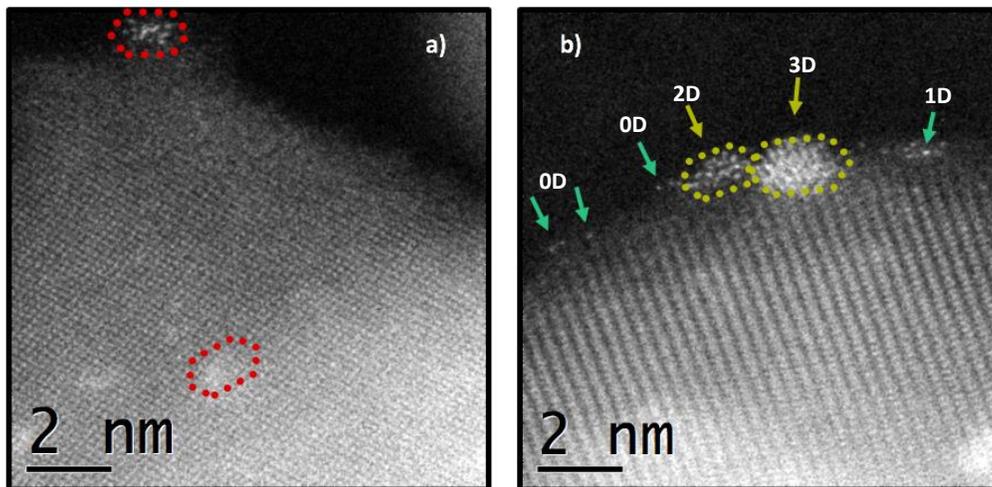


Figura 35 a) Cúmulos de Ir en TiO₂ b) Cúmulos y átomos aislados sobre TiO₂

En la Figura 35(a) se señalan pequeños cúmulos en rojo de Ir depositados en el TiO₂. Se pueden distinguir distintos tamaños de nanopartículas soportadas y la depositación monoatómica de especies en la Figura 35(b). Tayyem demostró a partir de cálculos basados en teoría de densidad funcional que, los isómeros con estructuras más estables de iridio son Ir_n con $n=3-13$ [113].

Se ha reportado una preferencia para soportar partículas de Ir en TiO_2 por el método de depósito por precipitación [50]. Ir sustituye los sitios de Ti, véase Figura 36. A su vez, por cálculos numéricos basados en DFT encontraron que energéticamente se favorece el depósito de iridio en vacancias de Ti [110].

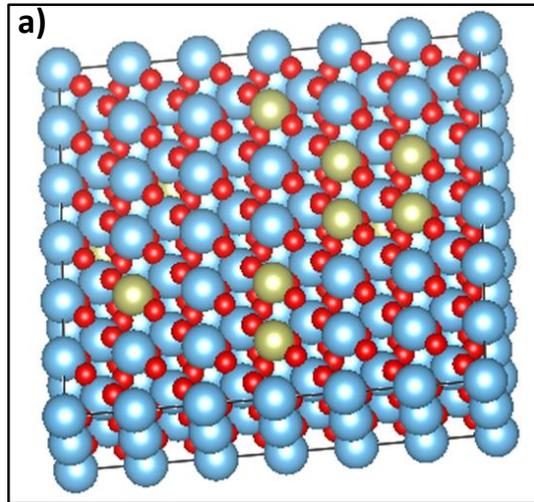


Figura 36 Ir sustituyendo las vacancias de TiO_2

Se ha reportado que es extremadamente difícil obtener materiales con átomos dispersados en soportes de gran área superficial con dispersiones homogéneas [50].

Reactividad Superficial

En la Figura 37 se muestra el espectro de adsorción del CO a temperatura ambiente. Se observan tres bandas principales con máximos en 2070 , 2081 y 2011 cm^{-1} .

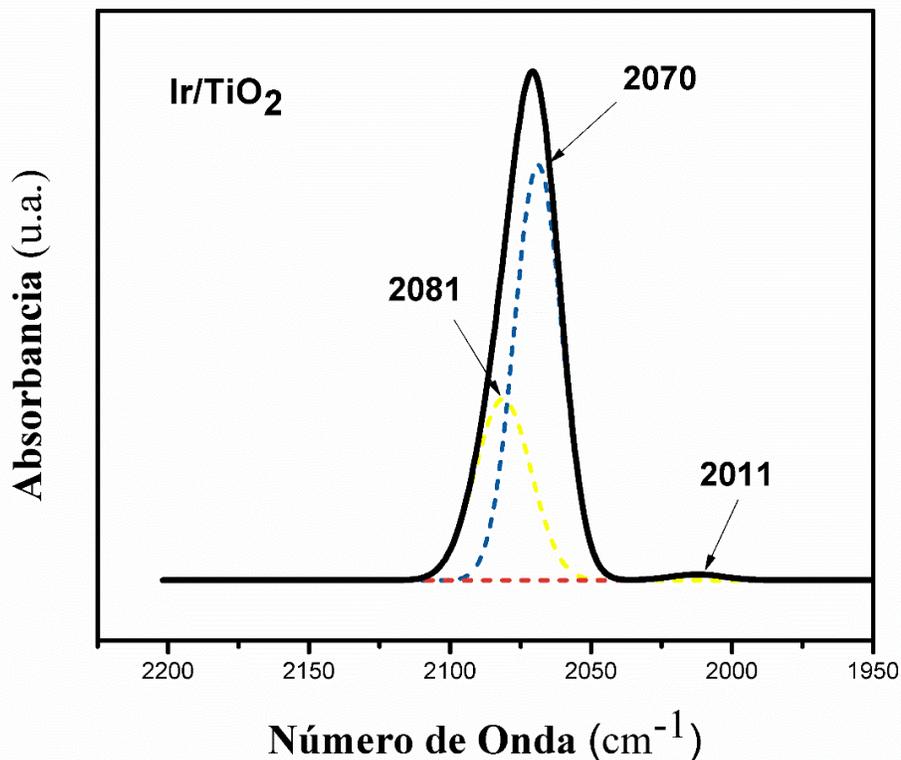


Figura 37 Adsorción de CO seguido por DRIFT de Ir/TiO₂

A continuación, se describe la relación entre la absorción de CO sobre sitios de Ir. Bourane y col. reportaron el estudio de especies de CO adsorbidas sobre Ir/ γ -Al₂O₃ 1%wt donde mencionan que las bandas en 2080 cm⁻¹ y 2013 cm⁻¹ están asociadas a Ir(CO)₂ [114]. Toolenar menciona CO unido a átomos de iridio altamente dispersos en la banda de 2085 cm⁻¹. El análisis de ambos valores (2080 cm⁻¹ y 2085 cm⁻¹) están relacionados con la banda encontrada en 2081 cm⁻¹.

Se observa un máximo en 2011 cm⁻¹ que se ha relacionado a especies Ir(CO)₂, y en algunos casos con adsorción de una molécula de monóxido de carbono sobre átomo de iridio, ambos casos indican una alta dispersión; estos sitios suelen exhibir una baja adsorción de monóxido de carbono. Esta banda también ha sido descrita como 2009 cm⁻¹ como *gem*-dicarbonil, caracterizado por ser un estiramiento simétrico [115].

Posteriormente se encuentra una banda intensa con centro en 2070 cm^{-1} reportada para moléculas de CO acomodadas sobre átomos aislados de iridio [116].

Se han realizado estudios para iridio soportado en TiO_2 sintetizadas por el método de depósito por precipitación con $\sim 1\%$ wt de Ir donde reportan contribuciones por cúmulos de iridio con distinta coordinación como planos de cristales, bordes y esquinas respectivamente [56].

Se ha reportado en la literatura el proceso de adsorción de CO en sitios de cristales de Ir en varias orientaciones [117], donde el tipo de sitio determinará la adsorción. Es complicado asignar el tipo de sitio para cada banda, pues dentro de la literatura se marcan rangos dentro de los cuales se observan comportamientos similares. Toolenaar reporta que existe una relación entre el tamaño de partícula y la banda de absorción, pues al tener partículas más pequeñas la intensidad cambia a favor de altas frecuencias; esto puede deberse a un cambio en la estructura electrónica de las partículas metálicas [118].

Por DRIFT se identifican sitios de adsorción de CO que se han asociado a cúmulos pequeños y átomos aislados. Por STEM-HR se confirmó la presencia de estas entidades. Así mismo, el carácter superficial de la técnica DRIFT indica que los sitios de iridio se encuentran en la superficie de los cristales de TiO_2 -rutilo.

Caracterización del Sistema Ir/MMT

Propiedades de Reducción

Se estudiaron las propiedades de reducción del material Ir/MMT mediante reducción a temperatura programada (TPR). En la Figura 38 se muestra el perfil de reducción de la muestra Ir/MMT que fue previamente sometida a un tratamiento de oxidación (línea oscura). Se observa un consumo de hidrógeno que inicia después de los 200°C y termina en los 430°C con un máximo alrededor de los 356°C. Es importante mencionar que en la literatura no se encuentran reportes de perfiles de reducción de iridio soportado en montmorillonita ni de la MMT de forma separada. Se tiene conocimiento que cuando el iridio se oxida en aire a 400°C se obtiene en su totalidad especies IrO₂ por lo que podríamos concluir que este perfil solo contiene este tipo de especies [119].

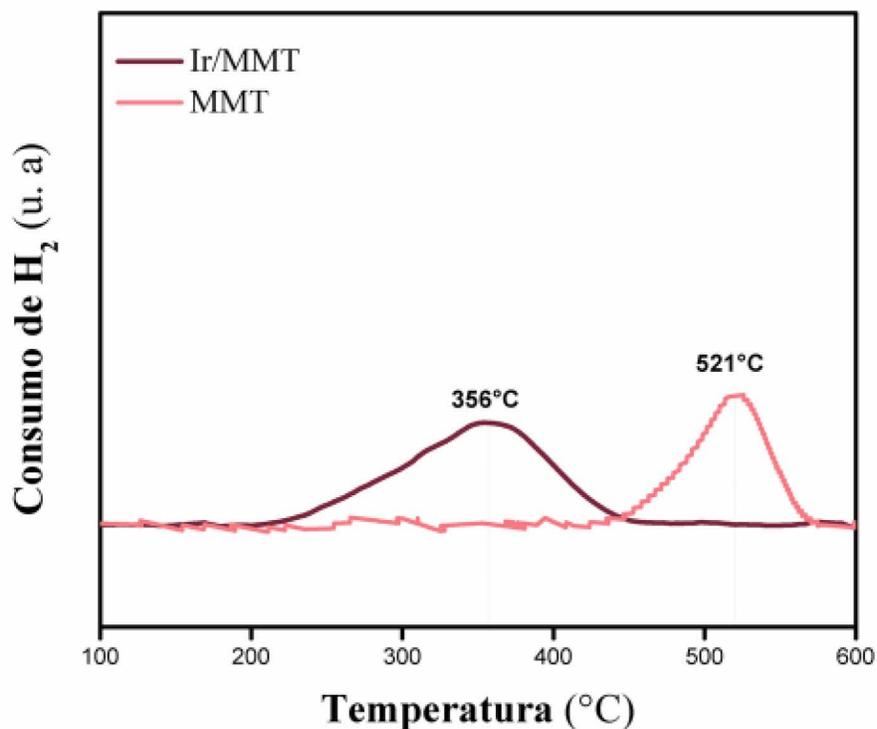


Figura 38 Perfil de reducción a temperatura programada de Ir/MMT y MMT

Por otro lado, el perfil TPR de la MMT antes de la incorporación de iridio no presenta consumo de hidrógeno en el intervalo de reducción de Ir/MMT; empezando a mostrar reducción de algunas especies alrededor de los 430°C coincidiendo con el término de reducción de las especies de Ir en MMT. En este trabajo, se define 500°C como la temperatura de reducción del sistema Ir/MMT. Adicionalmente, se observa un consumo máximo en los 521°C.

Difracción de Rayos X

Se estudió la estructura de los materiales por medio de la técnica de difracción de rayos X. En la Figura 39, se muestran los difractogramas XRD de la muestra Ir/MMT, MMT.

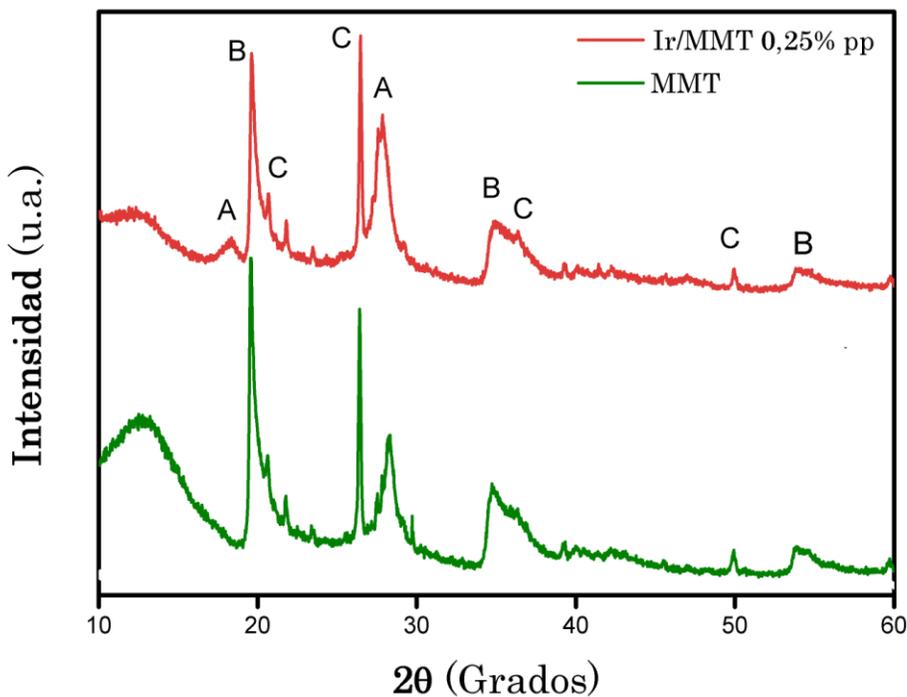


Figura 39 Difractogramas de rayos X de: a) Ir/MMT; b) MMT; c) Simulación web de MMT. A: MMT Calentada Na 0.3 (Al, Mg)₂ Si₄O₁₀ OH₂ × H₂O; B: Bentonita (Na, Ca) 0.3 (Al, Mg)₂ Si₄O₁₀ OH₂ × H₂O; C: Cuarzo SiO₂

Los ángulos de difracción corresponden a las cartas PDF 00-012-0232 de una muestra que fue llevada a los 700°C. Los parámetros de esta celda son $a=5.20 \text{ \AA}$, $b=9.06 \text{ \AA}$ y $c=23.70 \text{ \AA}$. Como se describió en la sección DRX-MMT, la composición es de (Na,

$\text{Ca}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, el difractograma de Ir/MMT, la cual ha sido sometida a un tratamiento térmico de reducción a 500°C indica la presencia de un pico de difracción en los 19° , esto podría indicar que ante el tratamiento térmico hay una modificación ligera en la estructura. No ha sido reportada la ficha XRD correspondiente a MMT cuando se ha sometido a un proceso de calentamiento ($\sim 500^\circ\text{C}$).

No se observan picos de difracción del iridio debido a que la cantidad nominal es muy baja con respecto a la cantidad del soporte.

Microscopía Electrónica de Barrido

Se estudió la morfología del material mediante MEB. En la Figura 40 se muestran micrografías de Ir/MMT. Se observan geometrías en forma de lámina tal como se ha reportado por [62].

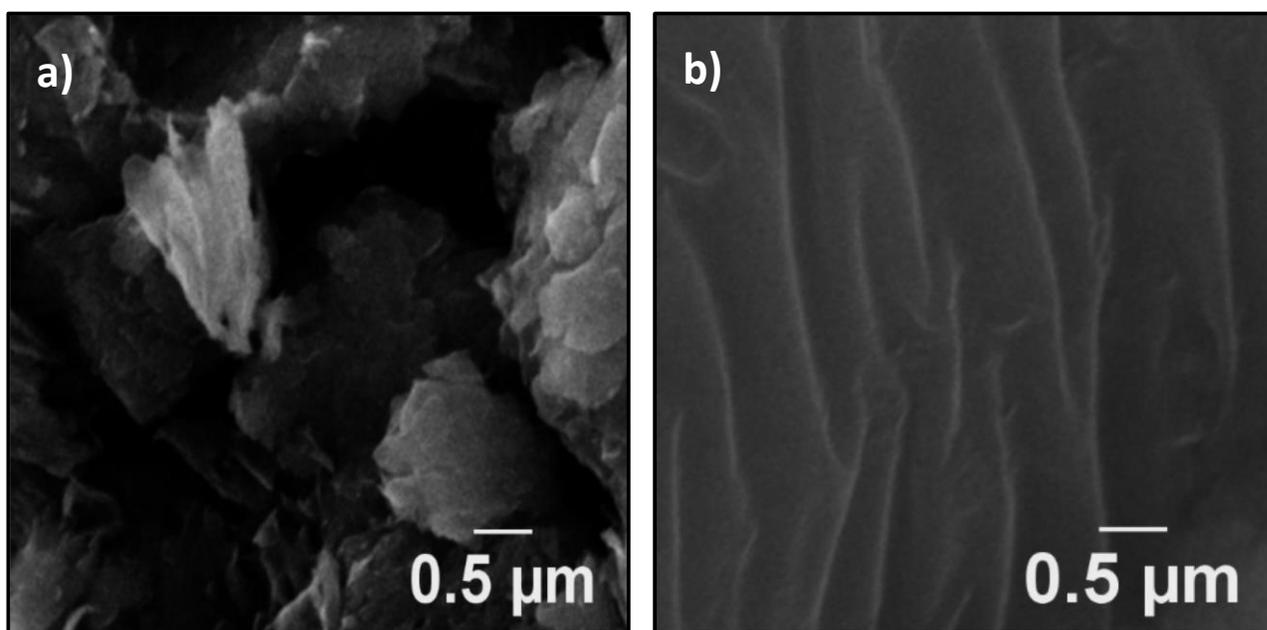


Figura 40 En ambos casos micrografías MEB a MMT a) Hojuelas y b) Láminas

Se realizó análisis químico por EDS para cuantificar los elementos que conforman el sistema Ir/MMT, véase Figura 41.

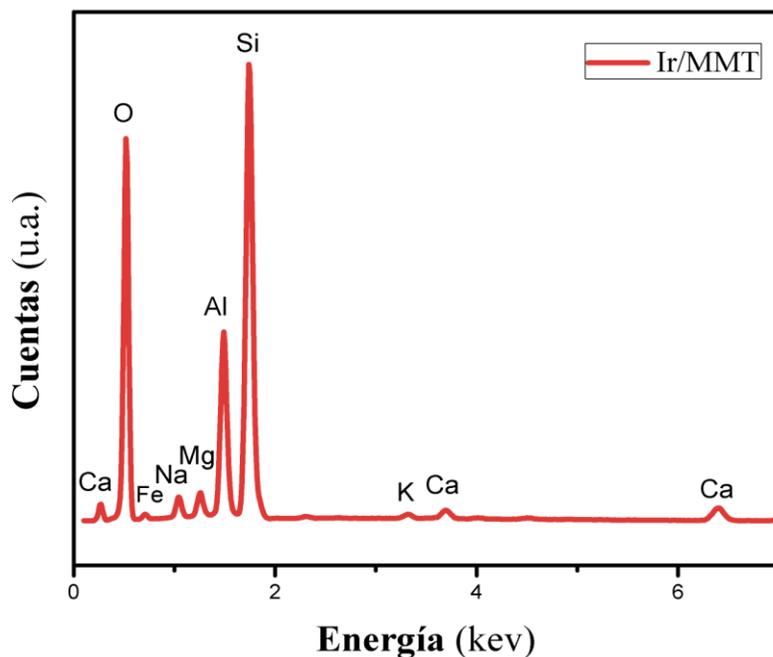


Figura 41 Espectro EDS de Ir/MMT

A diferencia del EDS del sistema Ir/TiO₂, no se observa la presencia de Ir, esto puede deberse al apantallamiento por los picos correspondientes a Al y Si cuyas líneas de emisión de rayos X se traslapan. El contenido químico se muestra en la Tabla 8.

Tabla 6 Composición química por EDS de Ir/MMT

Elemento	% Atómico
C	19.13
O	59.86
Na	1.12
Mg	0.86
Al	5.16
Si	12.54
K	0.15
Ca	0.31
Fe	0.89
Ir	0.00
Total:	100.00

En la fórmula de la fase obtenida por DRX no hay hierro en la estructura, sin embargo, por EDS encontramos pequeñas cantidades (0.89 % at), lo cual indica que, debido a la naturaleza del material, sucedió la incorporación de Fe en el sistema. Cabe mencionar que las cartas XRD reportadas presentan tratamientos térmicos y origen del material particulares.

Microscopia Electrónica de Transmisión

Se adquirieron micrografías en campo oscuro a ángulo grande en alta resolución (HAADF-HR). De acuerdo a la teoría, las intensidades en las imágenes formadas por HAADF depende aproximadamente del número atómico al cuadrado $I \propto Z^{1.27}$ [98]. Debido a que la diferencia en número atómico entre el iridio y cualquiera de los elementos de la red de la MMT, se pueden diferenciar directamente en la imagen. Se presentan los números atómicos de los elementos presentes en el sistema.

Tabla 7 Datos de elementos presentes en el sistema Ir/MMT

Elemento	Número Atómico (Z)
Al	13
Fe	26
<i>Ir</i>	<i>77</i>
Mg	12
Na	11
O	8
Si	14

En la Figura 42 se muestra una imagen TEM y HAADF en donde se puede identificar que se trata de láminas de MMT como ya ha sido reportado en zeolitas. En (a) se logran resolver planos observados desde la dirección [100].

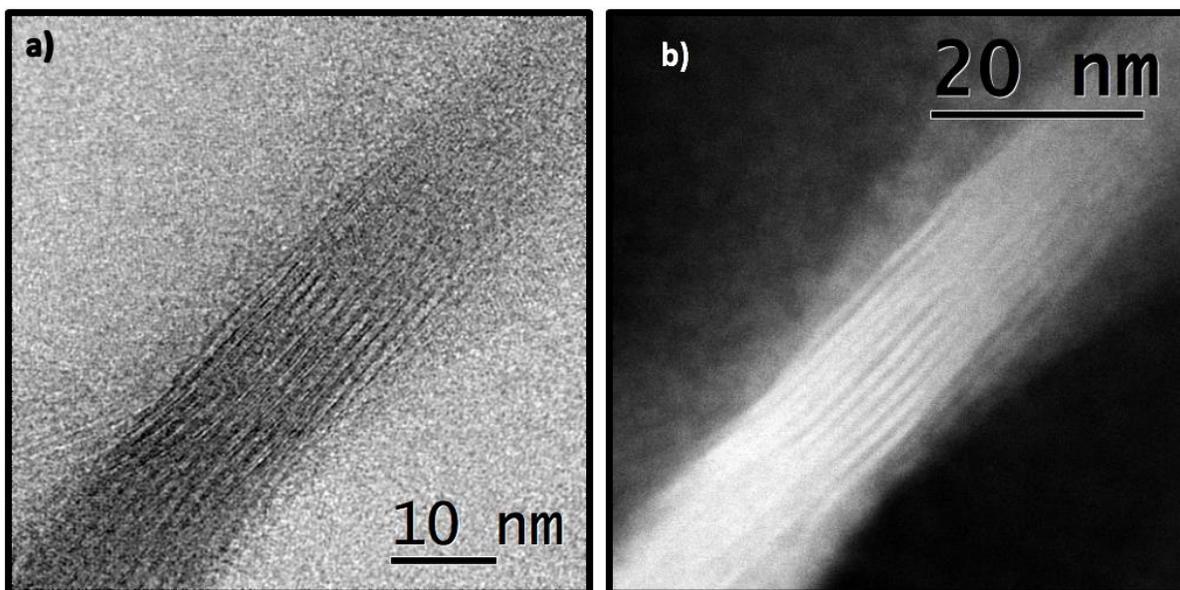


Figura 42 En ambos casos micrografías obtenidas por HAADF-HR. Láminas de canto en campo claro y oscuro desde el eje de zona [100]

Se presentan micrografías en HRTEM y STEM-HAADF de las láminas de canto del soporte MMT. Se ha reportado por [120] que el grosor de estas láminas es de aproximadamente 1nm, variando en función del tipo de la MMT.

En la Figura 43 se muestra que las láminas observadas por STEM corresponden a la estructura laminar de $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que fueron generadas por VESTA. Haciendo una ampliación de la figura 43(b), se logran observar átomos individuales de iridio (indicados por círculos en la micrografía) los cuales están visiblemente separados y desordenados, en la Figura 44 (a).

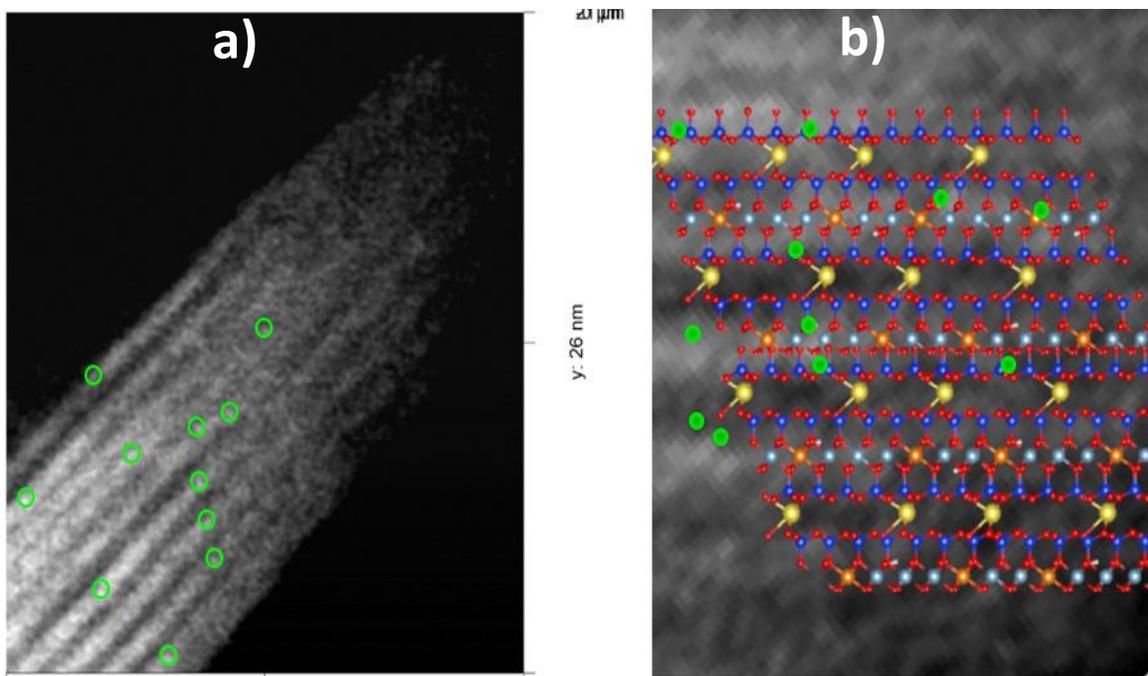


Figura 43 a) Micrografía por HAADF-STEM de átomos de iridio y b) Esquema de la estructura cristalina de MMT respecto a la micrografía y átomos de iridio

Se ha reportado la posibilidad de depositación de partículas metálicas en el espacio intercapa de montmorillonita junto con una disposición en la superficie exterior y bordes [121]. Además de la deposición en la superficie, se asume intercalación de iridio dentro de la estructura de MMT, pues se verificó el espacio basal mediante un promedio de las mediciones gráficas en el *software Digital Micrograph*. Se obtuvo un espacio basal de 13.7 \AA , este valor coincide con la ficha DRX PDF 00-012-0232, a la que se le pueden asociar con los picos de difracción del sistema Ir/MMT con en el plano (001) cuya distancia interplanar es de 11.90 \AA . que a su vez corresponde con las imágenes obtenidas en HRTEM y con los modelos realizados en Vesta, véase Figura 44. En la bibliografía se ha reportado que el tamaño previo a la deposición de Ir es de 1 nm y posterior a la deposición es de 1.4 nm demostrando que el ángulo de difracción disminuye de 8.03° a 6.88° pues al aumentar la distancia entre planos

disminuye el ángulo de difracción. Se atribuyen estos cambios a una intercalación de partículas de Ir en la estructura de la MMT [84].

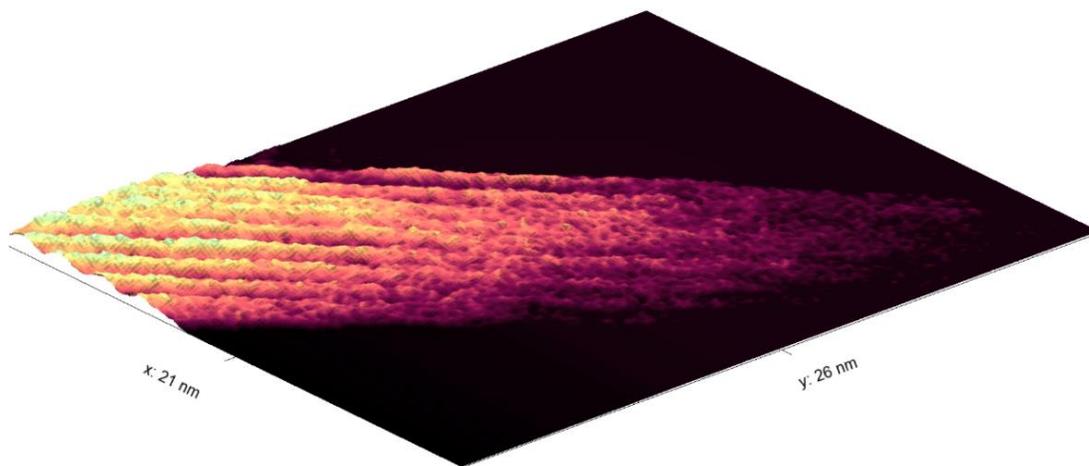


Figura 44 Recreación 3D basados en el perfil de intensidades de los átomos Ir de la micrografía 2D de la figura 43a

Análisis por intensidades

Por medio del software ImageJ se realizó un análisis de imagen para obtener un perfil de intensidades, se observan distintas intensidades. Dado que en imágenes obtenidas por STEM-HR la intensidad depende del número atómico, se infiere que son átomos de iridio, pues el contraste de imagen de Ir($Z=77$) está muy por encima de los otros elementos Na($Z=11$), Mg($Z=12$), Ca($Z=20$), Fe($Z=26$), Al($Z=13$), Si($Z=14$) y O($Z=8$).

Eje de zona [001]

Por medio del procesamiento digital de imagen en el *software DigitalMicrograph* (incluyendo la transformada de Fourier) versión 2 por Gatan Inc. Se procesó la micrografía mostrada en la Figura 46 (a) hasta resolver la red de la MMT la cual se muestra en (b).

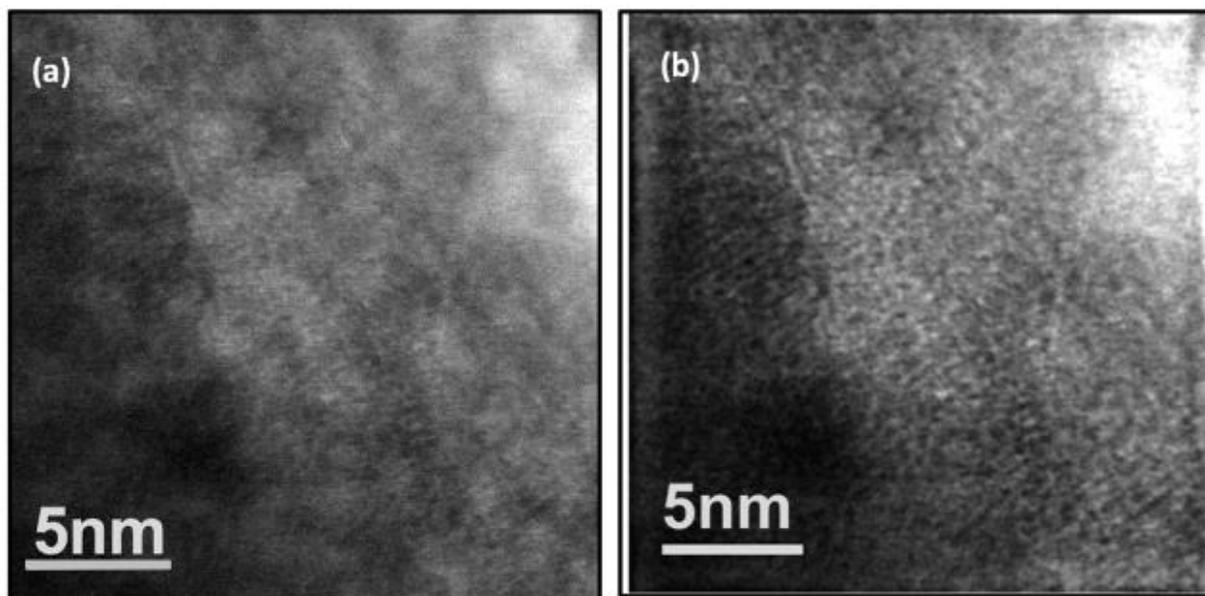


Figura 45 Micrografías HAADF: a) Sin procesar b) Procesada

En la Figura 45 se observan iridio con dispersión atómica y una red que corresponde a los planos de MMT vistos desde el eje de zona [001]. Obsérvese que la red de la MMT no se logra resolver claramente. Experimentalmente, debido a que la MMT es semiconductor presenta un efecto de carga, así mismo, es inestable ante la irradiación con el haz de electrones ($E=200\text{keV}$); en un tiempo de 1 segundo la red se modifica al grado de perder totalmente el ordenamiento atómico, como se puede observar en la Figura 46, sin embargo, los átomos de iridio se siguen identificando debido a la diferencia en número atómico de los elementos componentes de la red de la MMT. Esta dificultad en la observación por STEM-HAADF en alta resolución se ha presentado también en el caso de nanocúmulos 1D de iridio en zeolitas, pues se daña la red en segundos de la toma a condiciones normales de obtención de imagen [122].

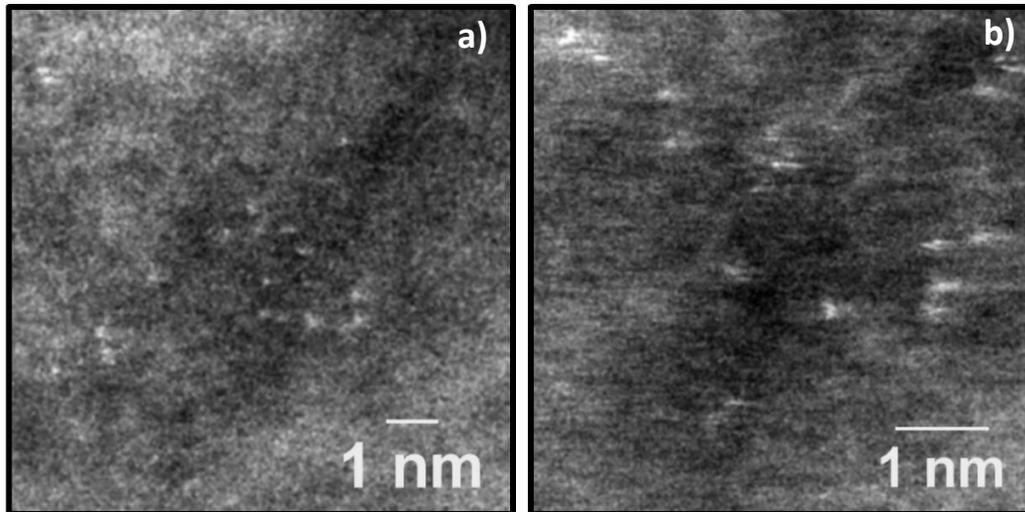


Figura 46 Micrografías HAADF-HR con átomos de Ir dispersos sobre MMT donde la red de la MMT ha sido dañada por el haz.

Se encuentran átomos de manera aislada en la superficie perpendicular al haz de electrones altamente estables bajo la interacción del haz. Se añade perfil de intensidades creado con *ImageJ*, donde en la Figura 48 se muestran intensidades correspondientes a átomos de iridio.

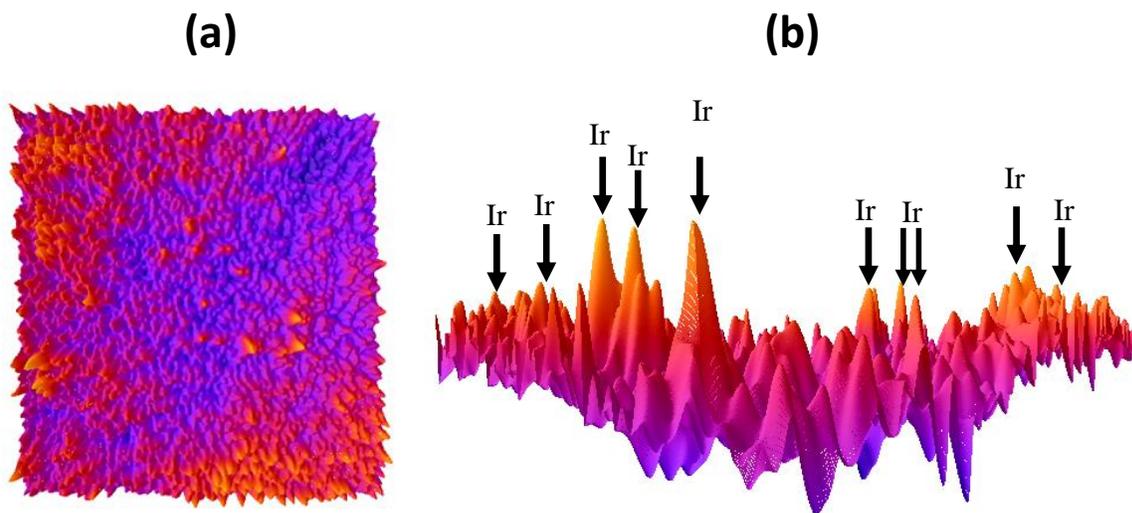


Figura 47 Intensidades de átomos de iridio

A través de análisis de la micrografía de la Figura 46 (a) se obtiene la Figura 47 (a) que nos muestra la diferencia de número atómico por medio de las intensidades de

los elementos encontrados. La misma imagen es vista de manera horizontal, donde podemos visualizar en 47 (b) los átomos de Ir.

Con la simulación en Vesta podemos predecir que se está mirando desde el eje de zona [001]. A partir de esta simulación, en la Figura 48 (a) se muestran los intersticios hexagonales; en 48 (b) las mediciones entre átomos de silicio que tienen una distancia de 5.834Å y entre átomos de oxígeno 5.168 Å.

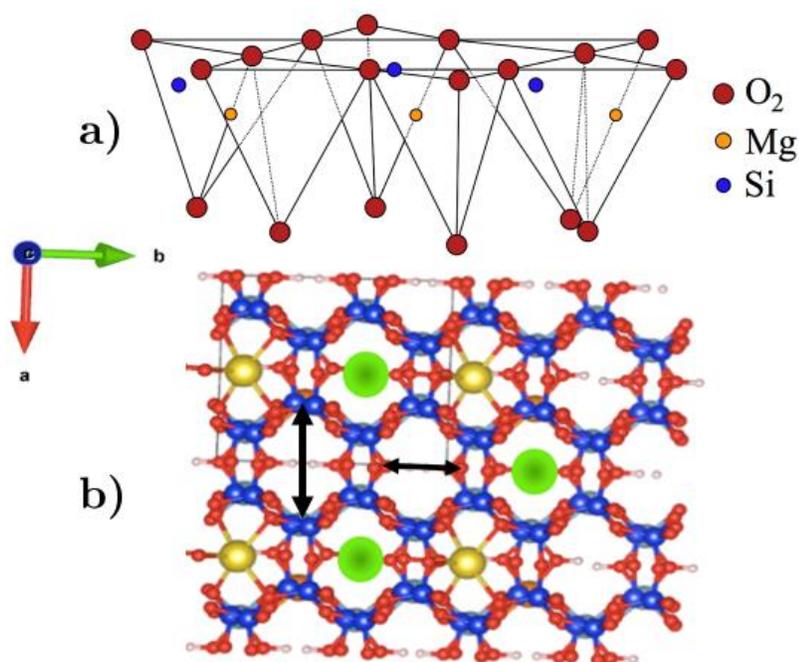


Figura 48 a) Cavidad hexagonal de la estructura de MMT y adsorción de iridio.

Recientemente, por cálculos empleando el formalismo de la teoría de los funcionales de la densidad, se ha encontrado que el átomo de iridio se adsorbe en las cavidades hexagonales y se posiciona por debajo o muy cercano a la superficie de MMT. Además, se encontró que el átomo de iridio se une con una energía de enlazamiento ligeramente mayor en las cavidades que tiene sustituciones isomorfas en la hoja octaédrica adyacente. Por otra parte, en este trabajo, se encontró que la nucleación de cúmulos de iridio desde Ir₁ hasta Ir₇, muestra que la energía de cohesión de los cúmulos disminuye conforme aumenta el número de átomos de iridio. Esto explicaría la observación de especies monoatómicas en MMT.[123]

Adsorción de CO seguida por espectroscopia infrarroja (DRIFT)

Se realizó adsorción de CO seguida por espectroscopia infrarroja en muestra de Ir/MMT, en la Figura 49 se muestra el espectro DRIFT de Ir/MMT.

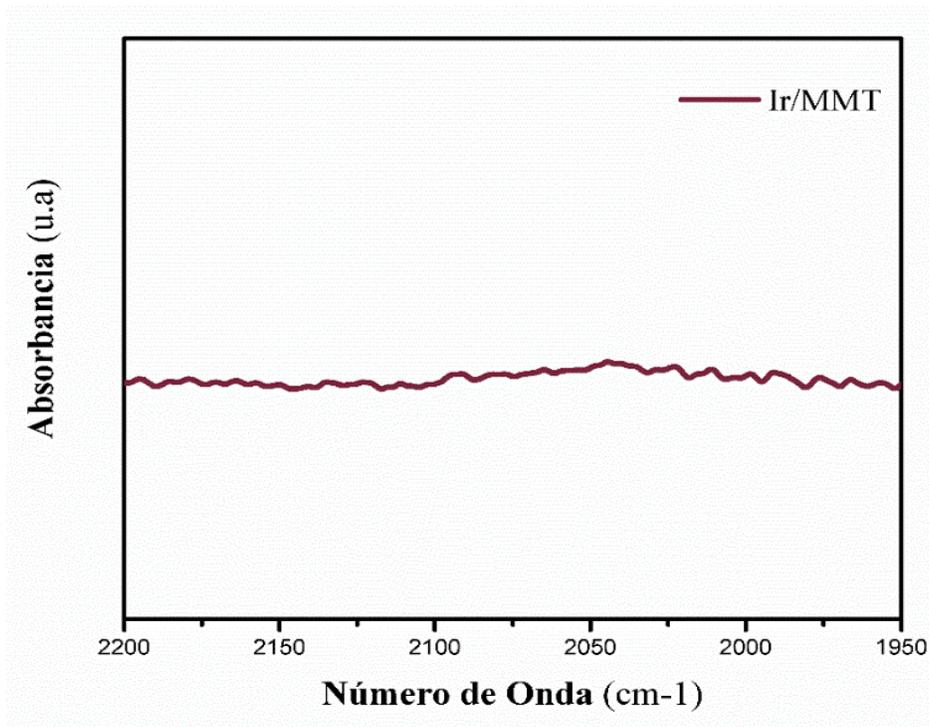


Figura 49 Adsorción de CO seguido por DRIFT en Ir/MMT

No se observaron máximos de adsorción sobre sitios de Ir. A pesar de que el iridio adsorbe CO a temperatura ambiente, no se observan sitios de adsorción de CO sobre Ir/MMT, esto puede deberse a que posiblemente en nuestro caso las especies de iridio no están disponibles para enlazarse con CO.

Considerando que el radio atómico del iridio es de 1.8 \AA es posible que este entre en los intersticios hexagonales de la estructura como se muestra en la Figura 49 (b) ejemplificando los átomos de Ir en color verde. Además, el estado de oxidación del iridio en MMT puede afectar la afinidad por el monóxido de carbono. Cálculos ab-initio con la teoría de los funcionales de la densidad, han mostrado que, conforme aumenta el estado de oxidación del átomo de iridio adsorbido en MMT, la energía de enlazamiento entre el sistema Ir/MMT y el monóxido disminuye. [124]

CAPÍTULO 5. Conclusiones, perspectivas del trabajo a futuro y referencias.

Conclusiones Generales

En este trabajo se estudiaron las propiedades de nano partículas de iridio altamente dispersas en Titania y átomos aislados soportados en montmorillonita desde el punto de vista estructural.

Se prepararon dos materiales Ir/TiO₂ e Ir/MMT a partir del método deposito precipitación. Se realizaron pruebas de reducción a temperatura programada para designar una temperatura de reducción. Se analizaron los cambios en la estructura debido a la presencia de Ir por medio de análisis por TPR, DRX, EDS, HRTEM, y DRIFT; en ambos casos la presencia de iridio modificó su comportamiento.

A partir de HAADF-STEM en conjunto con los resultados de TPR y DRIFT, así como análisis de imágenes y simulaciones de las mismas se logró resolver la presencia de cúmulos pequeños y átomos aislados en ambos soportes comportándose de manera distinta en cada uno. En el caso de TiO₂ como soporte de nano cúmulos se mostró la deposición en la superficie de los cristales de Titania, haciéndolos así sitios disponibles para enlazarse con CO. Sin embargo, en el caso de MMT como soporte se evidenció que el iridio ocupa sitios dentro de la estructura. La estructura de la MMT mostró ser muy sensible y complicada para ser observada bajo la irradiación de un haz de electrones. En ambos casos se exhibe la estabilidad de los sitios de iridio bajo el haz de electrones.

Se demostró que sintetizar mediante DPU además de bajas cargas nominales de iridio se favorece la dispersión y deposición de átomos aislados.

Perspectivas del trabajo a futuro

El estudio realizado al momento permite establecer parámetros para mejorar la síntesis y los criterios para considerarse SAC, sin embargo, estudiar como mejorar la síntesis podría favorecer a que los sitios depositados sean uniformes (homogéneos sobre la superficie), de tal manera que se pueda incrementar la actividad y selectividad de catalizadores heterogéneos.

En el caso de nuestro sistema de estudio principal Ir/MMT con entidades ADM es trascendente someterlo a condiciones catalíticas para estudiar su comportamiento e incluso aplicarlo como catalizador en reacciones orgánicas, particularmente en la reacción de evolución de oxígeno, donde sistemas similares han mostrado tener gran potencial.

Por otra parte, estudiar con mayor profundidad el soporte para conocer las especies presentes e investigar los cambios en el soporte en condiciones de reacción, favorecería los criterios de aplicación del mismo.

Finalmente, tomando en cuenta los logros de este trabajo de depositar especies monoatómicas, el estudio de posibles ligandos anclados a los sitios de iridio podría favorecer las aplicaciones como catalizador.

REFERENCIAS

- [1] R. A. Sheldon, "E factors , green chemistry and catalysis : an odyssey," *Chemcomm*, vol. 221, pp. 3352–3365, 2008.
- [2] T. C. W. Paul T. Anastas, Mary M. Kirchhoff, "Catalysis as a foundational pillar of green chemistry," *Elsevier Sci.*, vol. 221, pp. 3–13, 2001.
- [3] V. Polshettiwar and R. S. Varma, "Green chemistry by nano-catalysis," *Green Chem.*, vol. 12, no. 5, pp. 743–754, 2010.
- [4] B. Y. R. H. S. Robertson, "Minerals As," pp. 47–54, 1939.
- [5] W. Ma *et al.*, "Kaolinite based catalysts for efficient ozonation of recalcitrant organic chemicals in water," *Appl. Clay Sci.*, vol. 175, pp. 159–168, 2019.
- [6] D. Liu *et al.*, "Effective mineralization of quinoline and bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using CuFe₂O₄/Sepiolite catalyst: Efficiency and mechanism," *Chemosphere*, vol. 227, pp. 647–656, 2019.
- [7] S. Al-Ani, Tahir and Olli, "Clay and clay mineralogy," p. 91, 2008.
- [8] G. B. B. Varadwaj and K. M. Parida, "Montmorillonite supported metal nanoparticles: An update on syntheses and applications," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 33, pp. 13583–13593, 2013.
- [9] A. Sobhy and D. Tao, "Innovative RTS technology for dry beneficiation of phosphate," *Procedia Eng.*, vol. 83, pp. 111–121, 2014.
- [10] T.-S. Wu, K.-X. Wang, G.-D. Li, S.-Y. Sun, J. Sun, and J.-S. Chen, "Montmorillonite-Supported Ag/TiO₂ Nanoparticles: An Efficient Visible-Light Bacteria Photodegradation Material," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 2, pp. 544–550, Feb. 2010.
- [11] B. Qiao *et al.*, "Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x," *Nat. Chem.*, vol. 3, no. 8, pp. 634–641, 2011.
- [12] G. Whitesides, "Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry," *Small*, vol. 1, no. 2, pp. 172–179, 2005.
- [13] NNI (National Nanotechnology Initiative), "Nanotechnology: Big Things from a Tiny World. | Nano," *NNI Publ. Reports*, vol. 2, no. 3, p. 2, 2008.
- [14] C. M. Lieber, "Semiconductor nanowires: A platform for nanoscience and nanotechnology," *INEC 2010 - 2010 3rd Int. Nanoelectron. Conf. Proc.*, vol. 36, no. December, pp. 5–6, 2010.
- [15] The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties," *Neuroradiology*, vol. 46, no. July, pp. 618–618, 2004.
- [16] A. K. C. A. Müller, *Nanomaterials Chemistry*, vol. 3, no. September. California, USA: Wiley-VCH, 1981.
- [17] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*. USA: Imperial College Press, 2004.
- [18] G. Taylor and Francis, *NANOMATERIALS*, 1st ed. Philadelphia, Pennsylvania, 2006.
- [19] C. Buzea, I. I. Pacheco, and K. Robbie, "Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity.," *Biointerphases*, vol. 2, no. 4, pp. MR17-71, 2007.
- [20] Z. Li, L. Wang, Y. Li, Y. Feng, and W. Feng, "Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 179, no. April, pp. 10–40, 2019.
- [21] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, "Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 1050–1074, 2018.
- [22] M. R. Wiesner and J. Bottero, *Environmental Nanotechnology*. USA, LONDON, MEXICO,

MADRID SYDNEY, TORONTO, SEOUL: Mc Graw Hill, 2007.

- [23] R. Vajtai, *Springer handbook of nanomaterials*. 2013.
- [24] T. K. Sau and A. L. Rogach, "Nonspherical noble metal nanoparticles: Colloid-chemical synthesis and morphology control," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 16, pp. 1781–1804, 2010.
- [25] S. K. Kulkarni, *Nanotechnology - Principles and Practices 3rd ed (Springer, CP, 2015).pdf*. 2014.
- [26] L. Liu and A. Corma, "Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 10, pp. 4981–5079, 2018.
- [27] T. Reier, M. Oezaslan, and P. Strasser, "Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 8, pp. 1765–1772, 2012.
- [28] M. L. Cui, Y. S. Chen, Q. F. Xie, D. P. Yang, and M. Y. Han, "Synthesis, properties and applications of noble metal iridium nanomaterials," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 387, pp. 450–462, 2019.
- [29] H. S. Oh, H. N. Nong, T. Reier, M. Glieth, and P. Strasser, "Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers," *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 3321–3328, 2015.
- [30] I. Ali, K. AlGhamdi, and F. T. Al-Wadaani, "Advances in iridium nano catalyst preparation, characterization and applications," *J. Mol. Liq.*, vol. 280, pp. 274–284, 2019.
- [31] J. J. Velasco-Vélez *et al.*, "Electrochemically active Ir NPs on graphene for OER in acidic aqueous electrolyte investigated by in situ and ex situ spectroscopies," *Surf. Sci.*, vol. 681, no. October 2018, pp. 1–8, 2019.
- [32] T. Hugh Stott, "A theory of the catalytic surface," *Phys. Chem.*, vol. 28, no. 3, pp. 105–111, 1937.
- [33] Y. Pan, X. Shen, L. Yao, A. Bentalib, and Z. Peng, "Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice," *Catalysts*, vol. 8, no. 10, p. 478, 2018.
- [34] J. E. Bailie, G. J. Hutchings, and S. O'Leary, "Supported Catalysts," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssi re, Eds. Oxford: Elsevier, 2001, pp. 8986–8990.
- [35] B. Qiao *et al.*, "Ultrastable single-atom gold catalysts with strong covalent metal-support interaction (CMSI)," *Nano Res.*, vol. 8, 2015.
- [36] C. T. Campbell, "The energetics of supported metal nanoparticles: Relationships to sintering rates and catalytic activity," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 1712–1719, 2013.
- [37] C. T. Campbell, S. C. Parker, and D. E. Starr, "The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering," *Science (80-.)*, vol. 298, no. 5594, pp. 811–814, 2002.
- [38] B. Szczepanik, "Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review," *Appl. Clay Sci.*, vol. 141, pp. 227–239, 2017.
- [39] M. Hepcl, I. Dela, T. Hepcl, J. Luo, and C. J. Zhong, "Novel dynamic effects in electrocatalysis of methanol oxidation on supported nanoporous TiO₂ bimetallic nanocatalysts," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 18, pp. 5529–5547, 2007.
- [40] B. C. Gates, M. Flytzani-Stephanopoulos, D. A. Dixon, and A. Katz, "Atomically dispersed supported metal catalysts: Perspectives and suggestions for future research," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 19, pp. 4259–4275, 2017.

- [41] Y. Wang, J. Mao, X. Meng, L. Yu, D. Deng, and X. Bao, "Catalysis with Two-Dimensional Materials Confining Single Atoms: Concept, Design, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 3, pp. 1806–1854, Feb. 2019.
- [42] P. Serna and B. C. Gates, "Molecular metal catalysts on supports: Organometallic chemistry meets surface science," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 8, pp. 2612–2620, 2014.
- [43] F. Chen, X. Jiang, L. Zhang, R. Lang, and B. Qiao, "Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 39, no. 5, pp. 893–898, 2018.
- [44] X. F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, and T. Zhang, "Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 1740–1748, 2013.
- [45] J. Lin *et al.*, "Remarkable performance of Ir1/FcOx single-atom catalyst in water gas shift reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 41, pp. 15314–15317, 2013.
- [46] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. Baker, and J. A. Horsley, *Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts*, vol. 211, 1981.
- [47] R. Lang *et al.*, "Non defect-stabilized thermally stable single-atom catalyst," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2019.
- [48] D. Wang, Q. Li, C. Han, Z. Xing, and X. Yang, "Single-atom ruthenium based catalyst for enhanced hydrogen evolution," *Appl. Catal. B Environ.*, pp. 91–97, 2019.
- [49] L. Jiao and H. L. Jiang, "Metal-Organic-Framework-Based Single-Atom Catalysts for Energy Applications," *Chem*, vol. 5, no. 4, pp. 786–804, 2019.
- [50] J. Liu, "Catalysis by Supported Single Metal Atoms," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 1, pp. 34–59, 2017.
- [51] R. Zhang, M. Peng, L. Ling, and B. Wang, "PdIn intermetallic material with isolated single-atom Pd sites—A promising catalyst for direct formic acid fuel cell," *Chem. Eng. Sci.*, pp. 64–78, 2019.
- [52] M. Flytzani-Stephanopoulos and B. C. Gates, "Atomically Dispersed Supported Metal Catalysts," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 545–574, 2012.
- [53] M. Yasir, M. T. Azizan, A. Ramli, and M. Ameen, "Hydroprocessing of Crude Jatropha Oil Using Hierarchical Structured TiO₂ Nanocatalysts," *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 275–281, 2016.
- [54] O. Valdés, C. Santolalla vargas, V. Santes, J. De los Reyes, B. Pawelec, and J. L. G. Fierro, *Influence of calcination on metallic dispersion and support interactions for NiRu/TiO₂ catalyst in the hydrodeoxygenation of phenol*, 2018.
- [55] B. C. Gates, "Atomically Dispersed Supported Metal Catalysts: Seeing Is Believing," *Trends Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 99–110, 2019.
- [56] O. Hernández-Cristóbal, G. Díaz, and A. Gómez-Cortés, "Effect of the Reduction Temperature on the Activity and Selectivity of Titania-Supported Iridium Nanoparticles for Methylcyclopentane Reaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 24, pp. 10097–10104, Jun. 2014.
- [57] M. H., "Applied Clay Mineralogy, Volume 2: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskites, Sepiolite, and Common Clays (Developments in Clay Science), 1st edition.," *Elsevier Sci.*, vol. 2, 1981.
- [58] Y. G. G., S. A., and E. R., "Determinación y Análisis de Fórmulas Estructurales de Esmeclitas del Estado de Guanajuato.," *Acta Univ.*, vol. 12, pp. 70–75, 2002.
- [59] M. K. Uddin, "A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special

- focus on the past decade,” *Chem. Eng. J.*, vol. 308, no. September 2016, pp. 438–462, 2017.
- [60] J. Wang and Z. Mao, “Modified montmorillonite and its application as a flame retardant for polyester,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 1, pp. 1–8, 2014.
- [61] S. Cadars *et al.*, “New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 4376–4389, 2012.
- [62] E. Properties and R. Pusch, *Bentonite clay*.
- [63] A. Gil, S. A. A. Korili, R. Trujillano, and M. A. Vicente, *Pillared Clays and Related Catalysts*. 2010.
- [64] F. W. Harun, E. A. Almadni, and E. S. Ali, “M-MMT K10 (M : Cu , Al and Fe) as Catalysts for the Esterification of Acetic Acid and Stearic Acid with Methanol,” vol. II, pp. 25–28, 2017.
- [65] C. Peng, F. Min, L. Liu, and J. Chen, “A periodic DFT study of adsorption of water on sodium-montmorillonite (001) basal and (010) edge surface,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 387, pp. 308–316, 2016.
- [66] M. Tahir, “Ni/MMT-promoted TiO₂ nanocatalyst for dynamic photocatalytic H₂ and hydrocarbons production from ethanol-water mixture under UV-light,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 47, pp. 28309–28326, 2017.
- [67] A. G. Newton, J.-Y. Lee, and K. D. Kwon, “Na-Montmorillonite Edge Structure and Surface Complexes: An Atomistic Perspective,” *Minerals*, vol. 7, no. 5, p. 78, 2017.
- [68] L. Brown, K. Seaton, R. Mohseni, and A. Vasiliev, “Immobilization of heavy metals on pillared montmorillonite with a grafted chelate ligand,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 181–187, 2013.
- [69] L. De Pablo, “Las arcillas. Clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales,” *Las arcillas. Clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales*. 1964.
- [70] C. O. Ijagbemi, M. H. Baek, and D. S. Kim, “Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 538–546, 2009.
- [71] J. J. Van Olphen, H and Fripiat, *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic minerals*. Pergamon Press, Oxford: Elsevier Science & Technology, 1979.
- [72] Z. Lei, G. Ma, and C. Jia, “Montmorillonite (MMT) supported tin (II) chloride: An efficient and recyclable heterogeneous catalyst for clean and selective Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide,” *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 3, pp. 305–309, 2007.
- [73] N. Arancibia-Miranda *et al.*, “Nanoscale zero valent supported by Zeolite and Montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 301, pp. 371–380, 2015.
- [74] B. Hu *et al.*, “X-ray absorption fine structure study of enhanced sequestration of U(vi) and Sc(iv) by montmorillonite decorated with zero-valent iron nanoparticles,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 3, no. 6, pp. 1460–1472, 2016.
- [75] H. Sun, T. Peng, B. Liu, and H. Xian, “Effects of montmorillonite on phase transition and size of TiO₂ nanoparticles in TiO₂/montmorillonite nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 440–446, 2015.
- [76] T. Zhang, Y. Luo, B. Jia, Y. Li, L. Yuan, and J. Yu, “Immobilization of self-assembled pre-dispersed nano-TiO₂ onto montmorillonite and its photocatalytic activity,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 32, pp. 108–117, 2015.

- [77] L. Krstić, S. Sukdolak, and S. Solujić, "An efficient synthesis of warfarin acetals on montmorillonite clay K-10 with microwaves," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 67, no. 5, pp. 325–329, 2002.
- [78] N. Kaur and D. Kishore, "Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis," *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 991–1015, 2012.
- [79] Á. Mastalir, G. Szöllösi, Z. Király, and Z. Rázga, "Preparation and characterization of platinum nanoparticles immobilized in dihydrocinchonidine-modified montmorillonite and hectorite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 22, no. 1–2, pp. 9–16, 2002.
- [80] D. & T. Kotkar, *Hydrogenation of cycloalkenes on Rh/montmorillonite*, vol. 109. 1997.
- [81] P. B. Malla, P. Ravindranathan, S. Komarneni, E. Breval, and R. Roy, "Reduction of copper acetate hydroxide hydrate interlayers in montmorillonite by a polyol process. A new approach in the preparation of metal-supported catalysts," *J. Mater. Chem.*, vol. 2, no. 5, pp. 559–565, 1992.
- [82] C. C. Chen and P. L. Kuo, "Gold nanoparticles prepared using polyethylenimine adsorbed onto montmorillonite," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 293, no. 1, pp. 101–107, 2006.
- [83] L. Zhang, M. Chen, Y. Jiang, M. Chen, Y. Ding, and Q. Liu, "nanocomposites and their application in the detection of H₂O₂," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 239, pp. 28–35, 2016.
- [84] I. Boshnakova, E. Lefterova, and E. Slavcheva, "Investigation of montmorillonite as carrier for OER," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 35, pp. 16897–16904, 2018.
- [85] K. S. Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubaea, *X-ray Diffraction Crystallography*. Sendai, Japan: Springer, 2011.
- [86] J. Bermúdez - Polonio, *Métodos de difracción de rayos-X principio y aplicaciones*. Madrid, España: Pirámide, 1981.
- [87] John Wiley & Sons Ltd, *Optics and Photonics: An Introduction*, 2nd ed. WILEY, 2000.
- [88] C. Kittel, *Introduction to solid State Physics*, Sixth edit. N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1986.
- [89] P. Echlin, *Preparation for scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Cambridge: Springer, 2009.
- [90] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis ISBN: 0306472929*, vol. XIX. 2003.
- [91] V. Kazmiruk, *Scanning Electron Microscopy*. Croatia: In tech, 2012.
- [92] P. D. N. Stephen J. Pennycook, *Scanning Transmission Electron Microscopy*. USA: Springer, 2011.
- [93] S. J Pennycook *et al.*, *Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy: From Atomic Imaging and Analysis to Solving Energy Problems*, vol. 367. 2009.
- [94] N. Tanaka, *Scanning transmission electron microscopy of nanomaterials*. Imperial College Press, 2015.
- [95] L. Duschek *et al.*, "Composition determination of semiconductor alloys towards atomic accuracy by HAADF-STEM," *Ultramicroscopy*, vol. 200, no. December 2018, pp. 84–96, 2019.
- [96] J. M. H. Brent Fultz, *Transmission Electron Microscopy and diffractometry of materials*. USA: Springer, 2005.
- [97] C. B. C. David B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*. USA: Springer, 2009.
- [98] C. Kübel *et al.*, *Recent Advances in Electron Tomography: TEM and HAADF-STEM*

- Tomography for Materials Science and Semiconductor Applications*, vol. 11. 2005.
- [99] G. Accardo, R. Cioffi, F. Colangelo, R. d'Angelo, L. De Stefano, and F. Paglietti, "Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy for the determination of asbestos species in bulk building materials," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 1, pp. 457–470, 2014.
- [100] J. L. Fierro, *Spectroscopic characterization of heterogeneous catalysts*. Spain: Elsevier, 1990.
- [101] A. L. Pomerantsev, O. Y. Rodionova, and A. N. Skvortsov, "Diffuse Reflectance Spectroscopy of Hidden Objects, Part I: Interpretation of the Reflection–Absorption–Scattering Fractions in Near-Infrared (NIR) Spectra of Polyethylene Films," *Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 8, pp. 1760–1772, 2017.
- [102] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, and A. Zecchina, "Catalyst characterization: characterization techniques," vol. 34, pp. 307–327, 1997.
- [103] G. L. et Al., *Characterization techniques: Catalyst Characterization*. Italy: Elsevier, 1997.
- [104] I. B. A. V. J. C., *Catalyst Characterization Physical Techniques for solid Materials*. New York: Springer, 1994.
- [105] Z. Gong, L. Liao, G. Lv, and X. Wang, "Applied Clay Science A simple method for physical purification of bentonite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 119, pp. 294–300, 2015.
- [106] M. Önal, "physicochem properties Overview.pdf." pp. 7–21, 2006.
- [107] E. M. Reza, J. J. P. Bueno, and A. H. Macías, "Microscopic analysis of bentonite used for adsorption of lead ions in water," pp. 1331–1336, 2012.
- [108] Y. J. Huang, J. Xue, and J. A. Schwarz, "Analysis of temperature-programmed reduction profiles from metal-supported catalysts," *J. Catal.*, vol. 111, no. 1, pp. 59–66, 1988.
- [109] S. Subramanian and J. A. Schwarz, "Structure and activity of composite oxide supported platinum-iridium catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 74, no. 1, pp. 65–81, 1991.
- [110] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, and S. Tsubota, "Structural analyses by TEM of iridium deposited on TiO₂ powder and rutile single crystal," *J. Electron Microsc. (Tokyo)*, vol. 53, no. 1, pp. 29–35, 2004.
- [111] Y. J. Huang, S. C. Fung, W. E. Gates, and G. B. McVicker, "PtIr/Al₂O₃ catalysts-The effect of PtIr interaction on Ir agglomeration and catalytic performance," *J. Catal.*, vol. 118, no. 1, pp. 192–202, 1989.
- [112] X. Bokhimi, R. Zanella, and C. Angeles-chavez, "Rutile-Supported Ir, Au, and Ir-Au Catalysts for CO Oxidation," pp. 14101–14109, 2010.
- [113] M. Tayyem, B. Hamad, and B. Paulus, "Adsorption of O, O₂ and CO on iridium clusters and the investigations of their stability," *Chem. Phys.*, vol. 495, no. 12, pp. 10–15, 2017.
- [114] A. Bourane, O. Dulaurant, S. Salasc, C. Sarda, C. Bouly, and D. Bianchi, "Heats of adsorption of linear NO species on a Pt/Al₂O₃ catalyst using in Situ infrared spectroscopy under adsorption equilibrium," *J. Catal.*, vol. 204, no. 1, pp. 77–88, 2001.
- [115] A. S. Hoffman, C. Y. Fang, and B. C. Gates, "Homogeneity of Surface Sites in Supported Single-Site Metal Catalysts: Assessment with Band Widths of Metal Carbonyl Infrared Spectra," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 19, pp. 3854–3860, 2016.
- [116] G. B. McVicker, R. T. K. Baker, R. L. Garten, and E. L. Kugler, "Chemisorption properties of iridium on alumina catalysts," *J. Catal.*, vol. 65, no. 1, pp. 207–220, 1980.
- [117] C. M. Comrie and W. H. Weinberg, *The chemisorption of carbon monoxide on the iridium (III) surface*, vol. 64. 1976.
- [118] F. Toolenaar, T. Bastein, and V. Ponec, *The effect of particle size in the adsorption of*

carbon monoxide on iridium: An infrared investigation, vol. 82, 1983.

- [119] Z.-P. Liu, S. Jenkins, and D. A King, *Role of Nanostructured Dual-Oxide Supports in Enhanced Catalytic Activity: Theory of CO Oxidation Over Au / Ir O₂ / Ti O₂*, vol. 93, 2004.
- [120] M. Huo, H. Guo, Y. Jiang, H. Ju, B. Xuc, and F. Li, "A facile method of preparing sandwich layered TiO₂ in between montmorillonite sheets and its enhanced UV-light photocatalytic activity," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 358, pp. 121–129, 2018.
- [121] G. B. B. Varadwaj and K. M. Parida, "Montmorillonite supported metal nanoparticles: An update on syntheses and applications," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 33, pp. 13583–13593, 2013.
- [122] C. Aydin, J. Lu, A. J. Liang, C. Y. Chen, N. D. Browning, and B. C. Gates, "Tracking iridium atoms with electron microscopy: First steps of metal nanocluster formation in one-dimensional zeolite channels," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 12, pp. 5537–5541, 2011.
- [123] M. A. Vega-Gutierrez, "Nucleación de cúmulos de iridio en montmorillonita," UNAM, 2019.
- [124] Y. A. Claudia Briones-Jurado, Miguel Angel Vega-García, "Single Atom iridium supported on montmorillonite: a DFT approach. En proceso."