CENTRO INTERNACIONAL DE ESTUDOS
DE DOUTORAMENTO E AVANZADOS
DA USC (CIEDUS)

TESIS DE DOCTORADO

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE CLÚSTERES CUÁNTICOS SUBNANOMÉTRICOS

Ángel M. Pérez Mariño

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

SANTIAGO DE COMPOSTELA

2018

DECLARACIÓN DEL AUTOR DE LA TESIS

Estudio de las propiedades fotoelectroquímicas de clústeres cuánticos subnanométricos

D. Ángel M. Pérez Mariño

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento, y declaro que:

1) *La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.*
2) *En su caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.*
3) *La tesis es la versión definitiva presentada para su defensa y coincide con la versión enviada en formato electrónico.*
4) *Confirmo que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.*

En Santiago de Compostela, 15 de octubre de 2018

Fdo. Ángel M. Pérez Mariño

AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR / TUTOR DE LA TESIS

Estudio de las propiedades fotoelectroquímicas de clústeres cuánticos subnanométricos

D. M. Arturo López Quintela, como director, y
D. José Rivas Rey, como tutor,

INFORMA/N:

Que la presente tesis, corresponde con el trabajo realizado por D/Dña. ***Ángel M. Pérez Mariño****, bajo mi dirección, y autorizo su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como director de ésta no incurre en las causas de abstención establecidas en Ley 40/2015.*

En Santiago de Compostela, a 15 de octubre de 2018

Fdo. el Director

Fdo. el Tutor

A mi familia

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Índice

1 Objetivos 1

2 Objectives 3

3 Introducción 5

3.1 Del lingote al átomo: Los Clústeres Cuánticos Atómicos 7

3.2 Números mágicos y estructura electrónica de los clústeres 10

3.3 Propiedades ópticas de los clústeres: la pérdida del plasmón 13

4 Aplicaciones catalíticas de AQCs 17

4.1 Actividad fotocatalítica de clústeres 17

4.2 Actividad electrocatalítica de clústeres 18

5 Técnicas de caracterización 21

5.1 Espectroscopía ultravioleta visible 21

5.2 Fluorescencia 22

5.3 Espectrometría de masas 22

5.4 Espectroscopía de rayos X 23

5.4.1 Espectroscopía de absorción de rayos X 23

5.4.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X 24

5.5 Espectroscopía de absorción atómica 24

5.6 Microscopía de fuerzas atómicas 25

5.7 Microscopía electrónica de transmisión 25

5.8 Microscopía electrónica de barrido 26

5.9 Voltamperometría cíclica 26

5.10 Espectrometría de masas diferencial electroquímica 29

6 Fotocatálisis con AQCs 31

6.1 Introducción 31

6.2 Procedimiento experimental 34

6.2.1 Materiales 34

6.2.2 Fuentes de luz empleadas 35

6.2.3 Síntesis de nanocilindros de oro 35
6.2.4 Nanofibras de plata 35
6.2.4.1 Espectro UV-Visible 36
6.2.4.2 Microfotografías electrónicas 36
6.2.5 Clústeres de Cu_{13} 38
6.2.6 Clústeres de Cu_{25} 40
6.2.7 Fotooxidación de AuNC 42
6.2.7.1 Fotooxidación de AuNC en presencia de Cu_{13} 42
6.2.7.2 Fotooxidación de AuNC en presencia de Cu_{25} 42
6.2.8 Fotooxidación de nanofibras de plata 43
6.2.8.1 Fotooxidación de nanofibras de plata en presencia de Cu_{13} 43
6.2.8.2 Fotooxidación de nanofibras de plata en presencia de Cu25 43
6.2.8 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro 43
6.2.8.1 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro 44
6.2.8.2 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro y Cu_{13} 44
6.2.8.3 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro y Cu_{25} 44
6.3 Resultados y discusión 44
6.3.1 Síntesis de nanocilindros de oro 44
6.3.2 Irradiación de nanocilindros de oro 46
6.3.2.1 Irradiación de nanocilindros de oro en presencia de Cu_{13} 47
6.3.2.2 Irradiación de nanocilindros de oro en presencia de Cu_{25} 50
6.3.3 Irradiación de nanofibras de plata 51
6.3.3.1 Irradiación de nanofibras de plata en presencia de Cu_{13} 53
6.3.3.2 Fotooxidación de nanofibras de plata con luz visible en presencia de Cu_{25} 57
6.3.4 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro 59
6.3.4.1 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro y Cu_{13} 62
6.3.4.2 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro y Cu_{25} 63
6.4 Conclusiones 65
7 Actividad fotovoltaica de AQCs 67
7.1 Introducción 67

7.2 Procedimiento experimental 68
7.2.1 Reactivos 68
7.2.2 Materiales 69
7.2.2.1 Nanofibras de plata 69
7.2.2.2 Clústeres de Cu_5 70
7.2.2.3 Clústeres de $Ag_{25}(SR)_{18}$ 75
7.2.3 Protocolo de limpieza para los soportes de vidrio y cuarzo 77
7.2.4 Funcionalización del vidrio o cuarzo con MTPS 77
7.2.5 Preparación de las películas transparentes y conductoras de nanofibras de plata 77
7.2.6 Preparación de la celda fotovoltaica basada en clústeres 78
7.2.7 Medidas fotocorriente 79
7.3 Resultados y discusión 79
7.3.1 Electrodos transparentes y conductores de nanofibras de plata. 79
7.3.2 Celda fotovoltaica con Cu_5 81
7.3.3 Medidas fotocorriente 85
7.4 Conclusiones 86
8 Electrorreducción de CO_2 con clústeres de Cu_5 89
8.1 Introducción 89
8.2 Experimental 92
8.3 Resultados y Discusión 94
8.3.1 Medio ácido 94
8.3.2 Disolución de bicarbonato 96
8.3.3 Disolución de carbonato 100
8.3.4 Medio básico 102
8.3.5 Conclusiones 104
9 Conclusions 105
10 Bibliografía 107
11 Anexos…… 115
11.1 Corrientes iónicas en DEMS producidas por Cu_5 en medio ácido 116

11.2 Corrientes iónicas en DEMS producidas por Cu_5 en presencia de bicarbonato sódico 119

11.3 Corrientes iónicas en DEMS producidas por Cu_5 en presencia de bicarbonato sódico 122

11.4 Corrientes iónicas en DEMS producidas por Cu_5 en NaOH 0.1M..... 125

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

1 OBJETIVOS

El objetivo de esta tesis es evaluar la capacidad de los clústeres cuánticos atómicos para catalizar reacciones de interés ecológico, tecnológico e industrial. En concreto, se busca:

1. Estudiar la posibilidad de utilizar distintos tipos de clústeres cuánticos atómicos depositados sobre nanopartículas metálicas para producir la fotooxidación de estas y, mediante la adición de un alcohol al sistema, la fotoproducción de hidrógeno con longitudes de onda distintas de 254nm.

2. Sustituir las nanopartículas de oro como soporte del sistema fotocatalítico por nanofibras de plata, permitiendo la preparación de un fotoánodo transparente y conductor para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico.

3. Fabricar y evaluar el rendimiento del sistema fotovoltaico basado en clústeres.

4. Estudiar la posibilidad de emplear clústeres cuánticos atómicos de cinco átomos de cobre, Cu_5, sintetizados electroquímicamente en ausencia de ligandos para la reducción electroquímica de dióxido de carbono.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

2 OBJECTIVES

The main aim of this thesis is to evaluate the ability of atomic quantum clusters to catalyse reactions of ecological, technological and industrial interest. The specific objectives are:

1. Producing photoxidation of gold nanoparticles using different types of atomic quantum clusters deposited on them and, then, produce hydrogen, by adding an alcohol to the system. Assessing whether these photocatalytic processes can occur with wavelengths other than 254 nm.

2. Replacing the gold nanoparticles used in the previous photocatalytic system with silver nanowires, allowing the preparation of a transparent and conductive photo-anode for the manufacture of a photovoltaic device.

3. Fabrication and evaluation of the performance of this photovoltaic system based on clusters.

4. Use of electrochemically synthesized atomic quantum clusters of five atoms of copper, Cu_5, for the electrochemical reduction of carbon dioxide.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

3 INTRODUCCIÓN

Más de 170 años han pasado desde el nacimiento de la nanotecnología como ciencia, desde que Michael Faraday publicase en el año 1847 el primer artículo científico en el que se describían la preparación y las propiedades de coloides de oro y otros metales[1]. Estos coloides de oro tenían tamaño nanométrico y presentaban un intenso color rosado, que podía volver azules mediante la adición de determinadas sales durante su preparación. En ese mismo artículo Faraday realizó la primera observación sobre la dependencia del color de esas partículas con su tamaño: "estos conocidos fenómenos parecían indicar que una mera variación en el tamaño de la partícula [de oro] daba lugar a una variedad de colores resultantes"*.

Faraday hablaba de "fenómenos conocidos" porque la aplicación de estas partículas es una técnica mucho más antigua que su propio trabajo. Artesanos del siglo IV ya eran capaces de fabricar objetos con estos materiales mediante procesos que comprendían únicamente de forma empírica y probablemente no controlaban en su totalidad, pero cuyos espectaculares resultados son visibles aún hoy en día. Prueba de ello es la copa de Licurgo, una copa romana actualmente conservada en el Museo Británico, que data de este siglo y cuyo vidrio contiene nanopartículas de oro y plata. Estas nanopartículas provocan que el objeto presente dicroísmo, es decir, que su color varíe en función de la dirección en la que se ilumina. La copa presenta color rojo cuando es iluminada desde detrás, pero tiene apariencia verdosa cuando es iluminada frontalmente y la luz no atraviesa el vidrio. La fabricación de un vidrio de estas características se llevaba a cabo mediante la adición de sales de oro y plata al vidrio fundido. Este mismo proceso emplearon los artesanos medievales para dotar a las vidrieras de las catedrales de vivos colores.



Ilustración 1. Copa de Licurgo. Fotografía de Marie-Lan Nguyen (2011).

Además de su interacción con la luz, otras propiedades de las nanopartículas fueron explotadas antes de que siquiera se acuñase el término que las designa. El acero de las espadas de damasco fabricadas hace más de 400 años poseía unas propiedades mecánicas que los aceros europeos no podían igualar. En el año 2006 se demostró que las hojas de estas espadas presentan nanotubos de carbono[2].

* Traducción del fragmento recogido en la ref. 1.

Se cree que estos estabilizaban nanofibras de carburo presentes y, por tanto, jugaban un papel importante en la extraordinaria dureza y filo que presentaban estas armas.

Por tanto, los primeros ejemplos del uso de nanopartículas tuvieron lugar en la antigüedad, mientras que los primeros estudios científicos de estos materiales fueron llevados a cabo por Faraday a mediados del siglo XIX. Fue, sin embargo, en 1974 cuando el científico japonés Norio Taniguchi empleó por primera vez el término nanotecnología en una conferencia. La definición que este ofreció decía "La nanotecnología consiste principalmente en el procesado, separación, consolidación y deformación de materiales átomo por átomo, molécula por molécula". El interés de la física por el manejo de la materia a nivel atómico se venía fraguando algún tiempo atrás, y adquiría su máxima expresión en el célebre discurso de Richard Feynman en 1959 "There's Plenty of Room at the Bottom". En este discurso el físico se adelantaba a su tiempo y describía el enorme campo de estudio y desarrollo que supondrían la ingeniería y la tecnología a escala nanométrica, en el momento en el que se pudiese dar lugar a complejos materiales distribuyendo átomos de manera individual y precisa. Esta idea no caló enseguida en la comunidad científica. Fue Eric Drexler quien, sin conocer la definición empleada por Taniguchi, terminó por popularizar el término "nanotecnología", recogido en el año 1986 en su libro Motores de la Creación: la próxima Era de la Nanotecnología. A principios de esta misma década, el alemán Gerd Binnig y el suizo Heinrich Röhrer habían inventado el microscopio de efecto túnel en los laboratorios de IBM, donde poco más tarde se desarrolló el primer microscopio de fuerzas atómicas. Estos equipos hacían efectiva la capacidad para estudiar, visualizar y manipular los átomos de forma individual, comenzando el enorme desarrollo que experimenta la ciencia gracias a la nanotecnología.

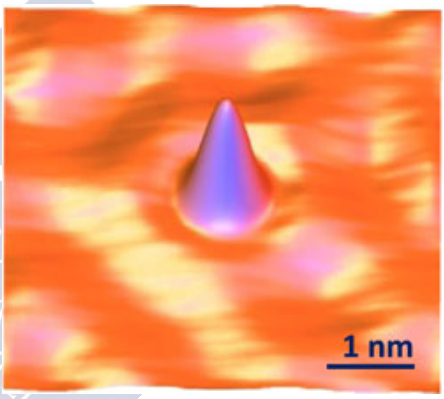


Ilustración 2. Imagen topográfica de un átomo de Co sobre Cu(111) obtenida mediante microscopio de efecto túnel. Imagen propiedad del National Institute of Standards and Technology (NIST), U.S. Department of Commerce.

Hoy en día existen síntesis químicas que posibilitan la obtención de especies químicas de tamaño menor que el nanómetro, permitiendo estudiar la implicación que cada uno de sus átomos tiene sobre sus propiedades. Los clústeres quánticos atómicos, pequeñas agrupaciones de entre 2 y pocos cientos de átomos de un metal, reúnen en su reducido tamaño (por debajo del nanómetro) toda la esencia de la nanotecnología. Estas especies permiten ajustar sus propiedades ópticas, electrónicas y químicas mediante el incremento o disminución del número de átomos dentro de un mismo elemento, que también puede variar. Pocos sistemas permiten un abanico tan grande de propiedades mediante la variación de tan pocos factores: el número de átomos y el elemento de la tabla periódica. Si bien estos sistemas han sido ampliamente estudiados gracias a su síntesis en fase gas, el reciente desarrollo de síntesis en fase acuosa permite la obtención de estos clústeres de forma escalable y asequible, haciendo efectiva la aplicación de las propiedades de estos materiales a escala industrial.

En este libro se recogerán algunos de los primeros intentos de aplicación de las propiedades catalíticas fotoquímicas y electroquímicas de estos clústeres enfocadas a tecnologías que ayudan a preservar el medio ambiente y son demandadas actualmente por la industria y la sociedad en general. Ejemplos de estas aplicaciones aquí tratadas son la producción de corriente eléctrica a partir de luz de distintas longitudes de onda solar o el almacenamiento de esta energía en forma de hidrógeno. También se tratará la reducción electroquímica de dióxido de carbono, con potencial para reducir la concentración de esta especie en la atmósfera y mitigar el efecto invernadero. En definitiva, se estudiará desde distintos puntos de vista, las posibles contribuciones que los clústeres pueden tener hacia el desarrollo sostenible de la sociedad.

3.1 DEL LINGOTE AL ÁTOMO: LOS CLÚSTERES CUÁNTICOS ATÓMICOS

En su visionario discurso, Feynman ya adelantaba que la física que entraría en juego a escala atómica diferiría mucho de la esperada, y apenas arañaba la superficie. Una forma muy ilustrativa de repasar estos cambios consiste en visualizar la variación en las propiedades químicas, electrónicas y ópticas que sufre un material, en principio macroscópico, al reducir su tamaño hasta unos pocos átomos[3]. Este repaso se realizará a continuación para los metales nobles, sobre los que se centra la investigación de esta tesis.

Los metales masivos, aquellos cuyas dimensiones son superiores a décimas de micra, poseen propiedades fácilmente identificables. Se trata de materiales que conducen bien tanto la electricidad, como el calor. Esto es debido a que su estructura electrónica está caracterizada por poseer una banda de valencia y una banda de conducción que se solapan, proporcionando a los electrones que forman la primera la posibilidad de promocionar a la segunda sin necesidad de un aporte energético significativo. De esta forma los electrones de valencia de un metal están dotados de cierta deslocalización que les da la capacidad de transmitir la electricidad, como portadores de carga que son, y el calor de un punto a otro del metal, en forma de energía cinética. Esta movilidad también les proporciona la capacidad de reflejar la luz, produciendo el característico brillo de este tipo de materiales.

El modelo más simple y exitoso para explicar el enlace metálico, llamado modelo del electrón libre o modelo Drude-Sommerfield, considera que los electrones de valencia se deslocalizan formando una especie de gas, llamado ≪mar de electrones≫, que se mueve libremente en torno a un retículo formado por los iones positivos formados por los núcleos de los átomos y las capas cerradas de electrones. Este modelo también da cuenta da la ductilidad y maleabilidad de los metales, pues contempla que sus núcleos permanecen unidos mediante fuerzas electrostáticas en las que participan los electrones y que no son direccionales, si no que se extienden en cualquier dirección del espacio, permitiendo distintas distribuciones de los cationes sin romper esta atracción. Los grandes exponentes de estas propiedades dentro de la tabla periódica son los metales nobles: plata, cobre y oro; seguidos de otros metales como el aluminio, el tungsteno y el hierro.

Cuando bajamos un peldaño en la escala de tamaño y reducimos alguna de sus dimensiones a menos de 100 nm, su estructura electrónica no se modifica. Conservan

su carácter metálico y siguen conduciendo la electricidad y el calor, pero algunas de sus propiedades cambian. Cambian aquellas propiedades que dependen de la superficie o, mejor dicho, de la proporción superficie/volumen, pues esta muestra una gran dependencia con el tamaño (ver Ilustración 3). Es el caso de la reactividad química: cualquier reacción química en la que participe el metal va a tener lugar en la interfase de este con los demás reactivos. Los átomos de la superficie de la nanopartícula poseen un número de coordinación distinto de los átomos en el interior del metal masivo, tal y como ocurre con las nanopartículas, pero en este último caso, los átomos superficiales se encuentran en mayor proporción. En una nanopartícula de 10 nm de diámetro, los átomos externos suponen un 30% del total[4]. Como resultado del dominio superficial, propiedades como la afinidad electrónica, los potenciales de ionización, las energías de cohesión o las temperaturas de fusión, entre otras, varían de forma natural con el número de átomos superficiales, con una dependencia de $N^{-1/3}$, siendo N el número de átomos totales en la partícula[5].

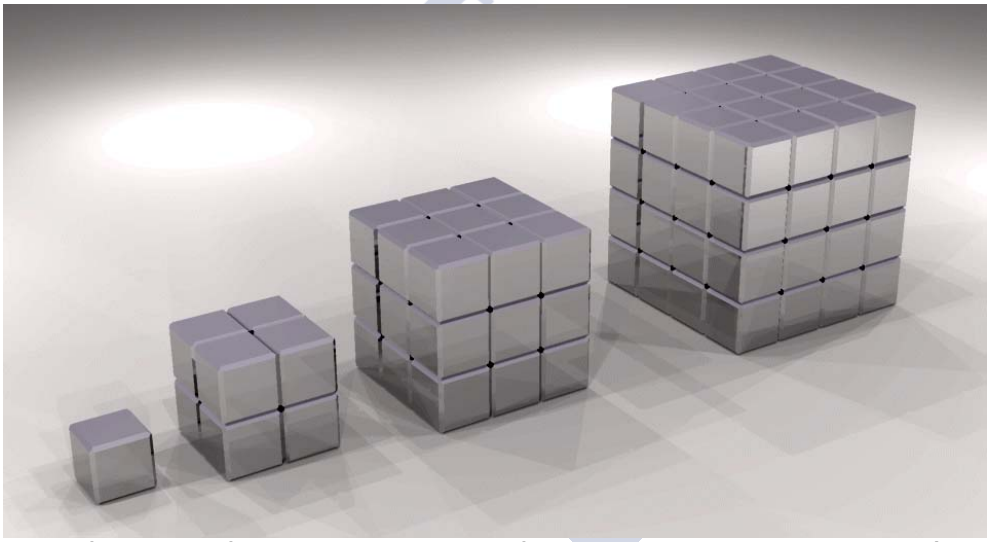


Ilustración 3. Ilustración esquematizando la variación de la superficie con el tamaño de partícula. Obtenida de la National Nanotechnology Infrastructure Network.

Sin embargo, al seguir descendiendo en la escala de tamaños por debajo del nanómetro, estas partículas pasan a denominarse clústeres cuánticos atómicos (atomic quantum clusters o AQCs, por sus siglas en inglés). El tamaño de estos materiales se encuentra por debajo de longitudes físicas características como son la longitud de onda de Fermi o de de Broglie y sus propiedades están marcadas por los efectos del confinamiento cuántico. Aun tratándose de AQCs de elementos metálicos de la tabla periódica, su estructura electrónica deja de estar formada por bandas electrónicas pobladas de electrones deslocalizados para dar lugar a niveles energéticos discretos, con la aparición de una banda de energías prohibidas o *bandgap* que convierte a estos materiales en semiconductores. El confinamiento cuántico proporciona

a estos clústeres propiedades ópticas y electrónicas no presentes en el metal masivo o las nanopartículas, propiedades que pasan a depender drásticamente con la adición o sustracción de un único átomo. En consecuencia, los clústeres subnanométricos presentan una enorme versatilidad catalítica, permitiendo adecuarse a los requerimientos de un enorme abanico de reacciones químicas distintas.

Aparece por lo tanto una nueva dimensión de la tabla periódica, de tal forma que las propiedades de los elementos no solo dependen del elemento seleccionado, sino también del tamaño de partícula, tal y como se esquematiza en la Figura 1.

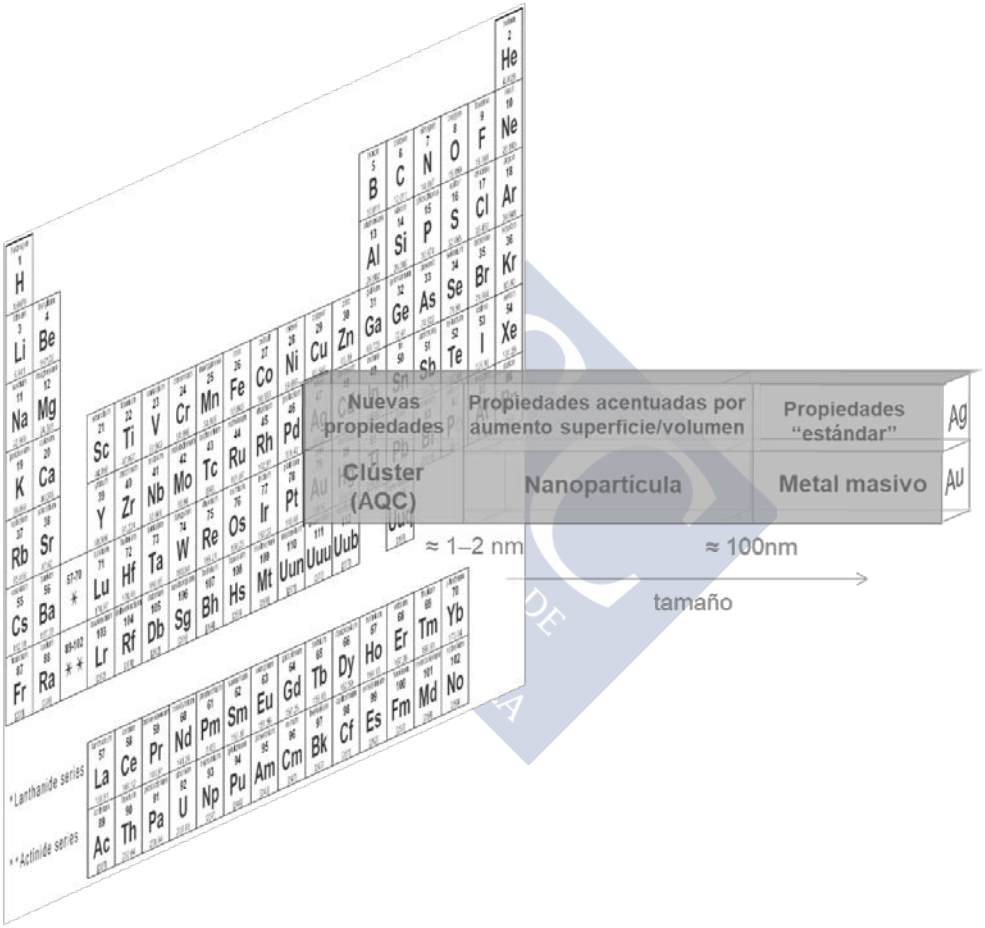


Figura 1. Representación de una tabla de los elementos con una tercera dimensión, que tiene en cuenta la variación de las propiedades de un elemento con el tamaño de partícula que presenta. Figura adaptada de la referencia 6.

3.2 NÚMEROS MÁGICOS Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS CLÚSTERES

Las propiedades de los clústeres cuánticos atómicos vienen determinadas por su estructura atómica y electrónica, y estas son diferentes a las presentadas por nanopartículas o el metal masivo. Si bien la adición de un átomo puede no suponer un cambio muy grande en el caso de partículas más grandes, en el caso de los clústeres es determinante.

Desde los primeros experimentos con clústeres, se ha encontrado que determinadas propiedades como las abundancias observadas mediante un espectrómetro de masas y los máximos encontrados en las afinidades electrónicas o los potenciales de ionización siguen un patrón definido, conformado por los llamados números mágicos: {2, 8, 20, 34, 40, 58, 92}.

El modelo físico de mayor simpleza que explica la existencia de los números mágicos es el modelo del *jellium*, propuesto en el año 1984 para clústeres de Li, Na y K en fase gaseosa[7]. Esta aproximación describe los electrones de valencia de los AQCs como un gas libre con carga $-we$, moviéndose en un campo eléctrico atractivo creado por el potencial esférico de los núcleos iónicos cargados positivamente, con una carga efectiva $+we$. La resolución de este modelo se puede realizar de forma analítica, proporcionando una serie de niveles electrónicos que se van llenando según el principio *aufbau*, con los electrones de valencia aportados por cada átomo dentro del clúster. Este modelo justifica la aparición de los números mágicos como los números de átomos correspondientes a configuraciones de capa cerrada. Para el caso de un clúster de sodio, Na_N (representado en la Figura 2), donde cada átomo de sodio aporta un electrón de valencia $(3s)^1$, los números de átomos, N, correspondientes niveles cerrados serían Na_2 $[(1S)^2]$, Na_8 $[(1S)^2(1P)^6]$, Na_{18} $[(1S)^2(1P)^6(1D)^{10}]$, Na_{20} $[(1S)^2(1P)^6(1D)^{10}(2S)^2]$, Na_{32} $[(1S)^2(1P)^6(1D)^{10}(2S)^2(1F)^{12}]$, Na_{40} $[(1S)^2(1P)^6(1D)^{10}(2S)^2(1F)^{12}(2P)^6]$, etc. que presentan buena concordancia con los números mágicos encontrados.

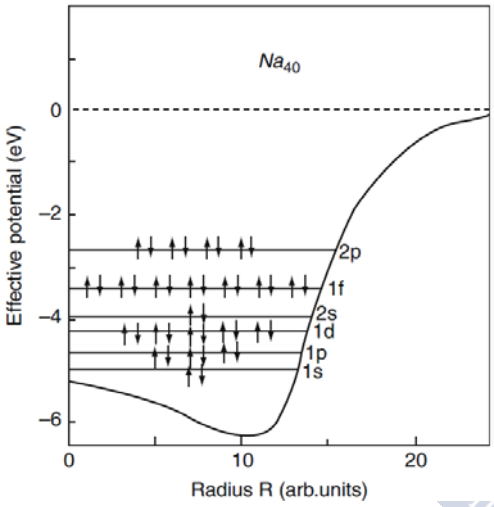


Figura 2. Potencial efectivo de una esfera de *jellium* correspondiente a Na_{40} con la ocupación electrónica de los niveles de energía.

Este modelo es especialmente adecuado para describir clústeres de metales ns^1, por lo que los átomos de elementos alcalinos y metales nobles son candidatos ideales, y la comparación con los datos experimentales, muestran una buena concordancia[8]. No solo eso, el modelo del *jellium* también es capaz de predecir otra característica principal de los clústeres: la aparición de una banda de energías prohibidas o *bandgap* cuya energía varía con el tamaño del clúster. La solución analítica de este modelo arroja la siguiente dependencia de la banda de energías prohibidas con el número de átomos del clúster:

$$E_g = \frac{E_{Fermi}}{N^{1/3}}, \qquad (1)$$

donde E_g es la energía del *bandgap*, E_{Fermi} es la energía de Fermi del elemento en su forma masiva y N es el número de átomos metálicos en el clúster.

En la Figura 3 se representa la variación de la estructura electrónica de un metal con la disminución del tamaño. En el metal masivo, la banda de valencia (BV) está representada en blanco y la banda de conducción (BC), en rojo. Ambas bandas están solapadas y los electrones a temperatura ambiente tienen suficiente energía para promocionar de la primera a la segunda libremente. Ocurre lo mismo con la estructura electrónica, si bien ahora las bandas se representan en el gráfico como un solapamiento de niveles electrónicos ocupados (líneas continuas) o desocupados (líneas discontinuas) según se trate de la BV o la BC, respectivamente. Esta representación pretende reflejar una menor densidad de estados electrónicos, fruto de un menor número de átomos contribuyendo a las bandas electrónicas con sus orbitales. Sin embargo, no existe una región de energías prohibidas entre ambas bandas, y las nanopartículas siguen teniendo carácter metálico. Una vez reducimos el tamaño por debajo del nanómetro, entramos en la región de los clústeres.

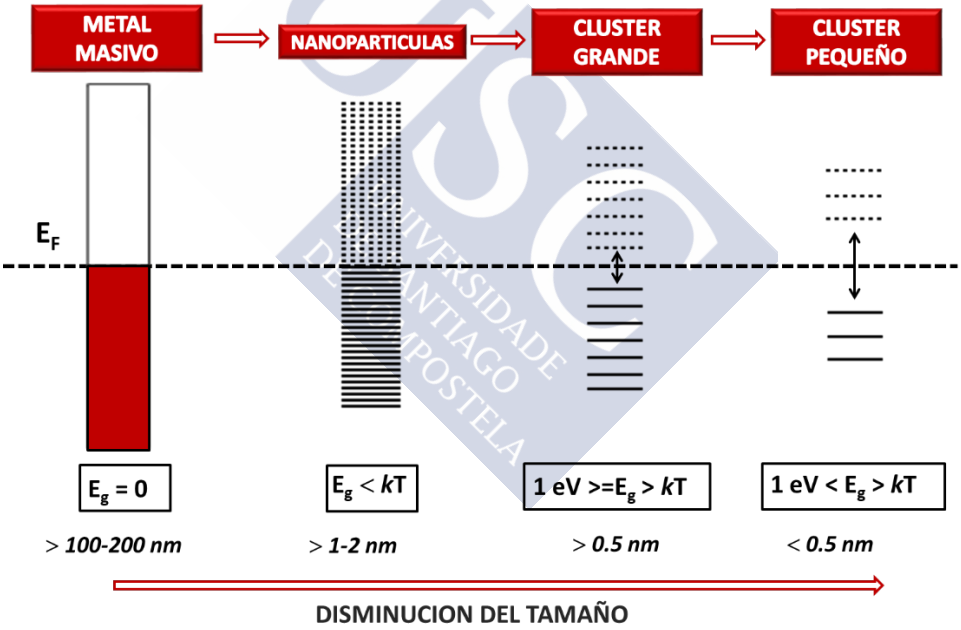


Figura 3. Esquema de la variación de la estructura electrónica de un metal con la disminución de su tamaño. La banda de valencia (BV) y de conducción (BC) están representadas por rectángulos de color rojo y blanco, respectivamente. En el caso de las nanopartículas, que presentan la misma estructura de bandas, estas se representan por el solapamiento de niveles electrónicos ocupados (líneas continuas) y niveles electrónicos desocupados (líneas discontinuas). En el caso de los clústeres grandes, los anteriores niveles electrónicos se separan y se vuelven discretos, existiendo entre el último nivel ocupado (HOMO) y el primer nivel desocupado (LUMO) una región de energías prohibidas o *bandgap*, de tal forma que los electrones a temperatura ambiente no poseen energía

suficiente para promocionar a un nivel desocupado. Este *bandgap* aumenta su energía al seguir disminuyendo el tamaño y entrar en la región de los clústeres más pequeños.

Resulta de utilidad clasificar los clústeres en dos categorías. Los clústeres grandes serían aquellos que tienen entre 10 y 100 átomos (aproximadamente entre 0,1 y 1 nm). Este grupo posee un *bandgap* menor de 2-3 eV, por lo que la energía de la luz visible es suficiente para excitar sus electrones. Los clústeres pequeños, de menos de 10 átomos, tienen un *bandgap* mayor que 2-3 eV y requieren luz ultravioleta para que sus electrones promocionen del orbital ocupado de mayor energía (HOMO) al orbital desocupado de menor energía (LUMO).

Esta variación del *bandgap* con el tamaño del clúster, unida a la variación con la energía de Fermi del elemento metálico empleado, permite obtener una gama de semiconductores que cubre prácticamente todo el intervalo de energías ofrecido por los semiconductores clásicos, permitiendo adaptar la configuración electrónica a la aplicación deseada. Esta gama se representa en la Figura 4, donde además de emplear la ecuación 1 para calcular la energía del *bandgap*, se ha tenido en cuenta la fórmula $E_{BC} = -E_F - {}^1\!/_2\, E_g$ (2) para posicionar la energía de la banda de conducción E_{BC}. En el caso específico de los clústeres de cobre, se ha tenido en cuenta que su nivel de Fermi muestra una dependencia con el tamaño ($E_{Fermi} \sim N^{-1/3}$) que ha sido predicha teóricamente[9].

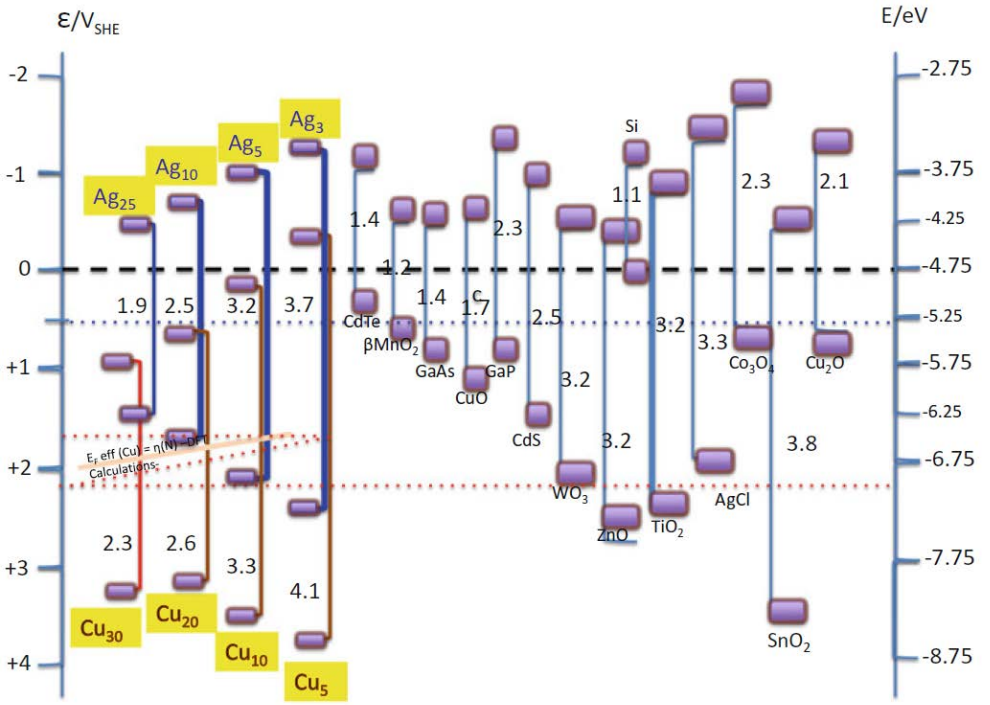


Figura 4. Comparación esquemática entre los *bandgap* predichos para clústeres de plata y cobre (M_N, siendo N el número de átomos) y aquellos de los semiconductores clásicos. Figura obtenida de la referencia 6.

3.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS CLÚSTERES: LA PÉRDIDA DEL PLASMÓN.

El cambio en las propiedades ópticas de un metal cuando se reduce a escala nanométrica es especialmente evidente para oro y plata. Estos materiales pierden su brillo ≪metálico≫ y su tono grisáceo para ganar colores vivos. Se trata de los colores apreciables en la copa de Licurgo o las vidrieras de las catedrales discutidas en la Introducción. Estos colores son debidos a las resonancias plasmónicas superficiales localizadas.

Los plasmones son ondas cuantizadas de un gran número de electrones libres, que se producen cuando son desplazados de su posición de equilibrio y se pueden encontrar también en los metales masivos[10]. En concreto, los plasmones superficiales son un tipo de plasmón asociado a la superficie de los metales. Su oscilación tiene una frecuencia menor que las presentadas por los plasmones en el interior del metal y puede, bajo determinadas circunstancias, interactuar con la luz visible produciendo un fenómeno denominado resonancia plasmónica superficial (SPR por sus siglas en inglés).

Existen tres tipos de plasmones superficiales[10]:

1. Plasmones superficiales propagantes, que ocurren en superficies metálicas extensas.
2. Plasmones superficiales localizados, que ocurren en pequeños volúmenes, como es el caso de las nanopartículas metálicas.
3. Plasmones superficiales acústicos, cuya existencia se predice para algunas estructuras y superficies metálicas.

Los plasmones superficiales localizados (LSP, por sus siglas en inglés) son las oscilaciones colectivas de electrones en pequeños volúmenes (Figura 5). Para que ocurra este fenómeno, la partícula debe ser mucho más pequeña que la longitud de onda de luz incidente.

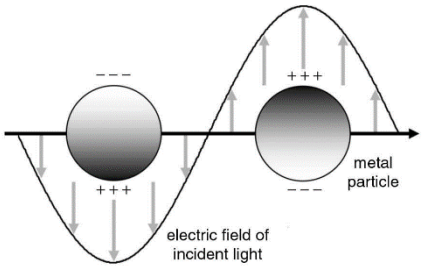


Figura 5. Representación de plasmones superficiales localizados. Las regiones de densidad electrónica alta se representan mediante un sombreado claro y los campos eléctricos, mediante flechas. Imagen obtenida de la referencia [10].

El campo eléctrico de la luz, bajo estas condiciones, puede inducir un dipolo eléctrico en la partícula metálica mediante el desplazamiento de los electrones deslocalizados en una dirección, produciendo una carga neta negativa en un lado. Dado que el resto de la partícula metálica es una red de núcleos con carga efectiva positiva, el lado opuesto tiene carga neta positiva. Este dipolo eléctrico invierte su sentido con la oscilación del campo eléctrico de la luz, creando un campo dipolar oscilante que entra en resonancia a determinadas longitudes de onda, dotando a estas partículas de colores característicos. Se trata de la resonancia plasmónica superficial localizada, que produce unas bandas en el espectro de absorbancia de las nanopartículas que resultan de la pérdida de transmisión provocada por la suma de absorción y dispersión de luz en torno a la longitud de onda de resonancia. En lo sucesivo se referirá a las resonancias plasmónicas superficiales localizadas como plasmones o SPR y a sus correspondientes bandas de extinción como bandas plasmónicas o bandas SPR.

Los metales nobles como el cobre, la plata y el oro presentan bandas SPR muy intensas en la región visible del espectro electromagnético, a diferencia de otros metales de transición, que presentan bandas poco definidas en la región ultravioleta[11,12]. En estos metales nobles los electrones presentan aún mayor libertad de movimiento en la banda de conducción y los núcleos iónicos positivos de la red metálica actúan únicamente como centros de dispersión[13]. Esto proporciona una mayor polarizabilidad a las nanopartículas de estos metales, permitiendo que la resonancia plasmónica se produzca a frecuencias menores.

La longitud de onda a la que se produce la SPR depende de factores como el tamaño, la forma, la composición de la nanopartícula y su entorno. Las interacciones de la luz con las nanopartículas esféricas pueden describirse con la teoría de Mie[14], que se basa en una resolución exacta de las ecuaciones de Maxwell. Esta teoría predice también qué fracción de luz incidente en una nanopartícula metálica será absorbida y qué fracción será dispersada. De forma general, la frecuencia de resonancia aumenta al disminuir el tamaño de partícula.

En el caso de las nanopartículas de oro esféricas, la SPR aparece en torno a 520nm (ver Figura 6). En el caso de las nanopartículas esféricas de plata, en cambio, aparece cerca de 400nm. Es fácil sintetizar nanopartículas esféricas de estos dos metales. Sin embargo, sus plasmones solo cubren parte del espectro electromagnético. La preparación de nanopartículas de distintas formas permite cubrir rangos de energías de resonancia más amplios[13]. Los plasmones para estas geometrías pueden ser calculados mediante la aproximación del dipolo discreto, que divide la partícula en cuestión en una matriz de cubos polarizables[14,15]. Esta aproximación muestra cómo los campos eléctricos del plasmón tienden a localizarse cerca de las zonas de mayor curvatura de las partículas[16]. Las nanopartículas de Ag y Au con forma de cilindro presentan dos plasmones o bandas SPR (ver Figura 6): un plasmón longitudinal, correspondiente al eje largo del cilindro, y un plasmón transversal, correspondiente al eje corto. Si el diámetro de este cilindro se mantiene constante mientras se aumenta su longitud, el plasmón longitudinal se desplaza a mayores longitudes de onda mientras el transversal (situado a menor longitud de onda) permanece prácticamente fijo. En nanopartículas con forma de prisma, puede aparecer una tercera banda plasmónica entre la transversal y la longitudinal[1718] (ver Figura 6).

La variación de metal, tamaño y forma de nanopartícula para cubrir el abanico de longitudes de onda del espectro visible son los factores que, sin saberlo, manejaban los artesanos medievales para fabricar las vidrieras de distintos colores, mencionadas anteriormente.

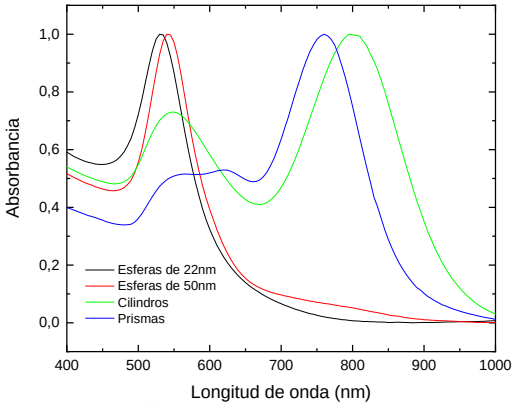


Figura 6. Espectros de absorción ultravioleta-visible para nanopartículas de oro de distintas formas y tamaños. Se puede observar como las esferas presentan una sola banda de absorción correspondiente a una única resonancia plasmónica superficial y que esta se desplaza hacia longitudes de onda mayores al aumentar el tamaño de la partícula. Los nanocilindros de oro presentan dos bandas plasmónicas: la transversal, a longitudes de onda menores, y la longitudinal, a longitudes de onda mayores (transversal). Los nanoprismas de oro cuya absorbancia aquí se recoge presentan tres bandas plasmónicas distintas.

Por lo tanto, para que exista resonancia plasmónica superficial es necesario disponer de electrones con capacidad para moverse libremente por toda la nanopartícula, a través de la banda de conducción. Como se ha visto en el apartado anterior, los electrones de los clústeres no cumplen este requisito, pues están localizados en niveles electrónicos discretos sin suficiente energía a temperatura ambiente para superar el *bandgap* y alcanzar el LUMO, correspondiente a la banda de conducción. En consecuencia, los clústeres no presentan plasmón. Esta constituye una de las diferencias más evidentes con las nanopartículas, pues el plasmón es apreciable a simple vista.

Los clústeres grandes presentan propiedades ópticas típicas de un semiconductor, con una absorbancia que aumenta de forma continua al disminuir la longitud de onda, mientras que los clústeres pequeños presentan una absorción semejante a la presentada por moléculas, donde los distintos tránsitos electrónicos se definen en forma de bandas de absorción, tal y como se refleja en la Figura 7.

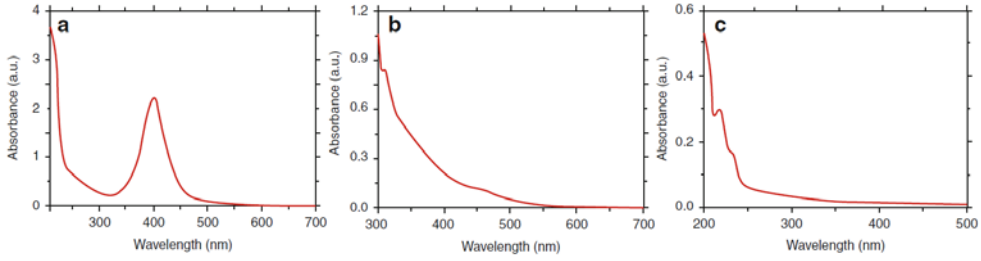


Figura 7. Espectros de absorción UV-visible de (a) nanopartículas de plata mostrando una banda plasmónica a 400nm, (b) clústeres grandes de plata protegidos por un surfactante, donde se aprecia la típica disminución continua de la absorción con la longitud de onda en los semiconductores y (c) clústeres pequeños de plata con bandas de absorción bien definidas, propias de moléculas.

Los clústeres, como semiconductores con *bandgaps* que exceden 1eV, presentan fluorescencia. La emisión y la excitación de estos materiales se presenta a distintas longitudes de onda en función del tamaño del clúster y el elemento metálico empleado. De hecho, la emisión que presentan en agua ha podido ser correlacionada con la diferencia de energía HOMO-LUMO (el *bandgap*), y responde a la misma dependencia con el número de átomos establecida mediante el modelo del *jellium* (ecuación 1)[19]. Además del interés tecnológico que suponen, estas propiedades luminiscentes permiten estimar experimentalmente el *bandgap* del clúster, así como su tamaño. En la Figura 8 se puede observar cómo varía la longitud de onda de emisión con el número de átomos de Cu que forman el clúster.

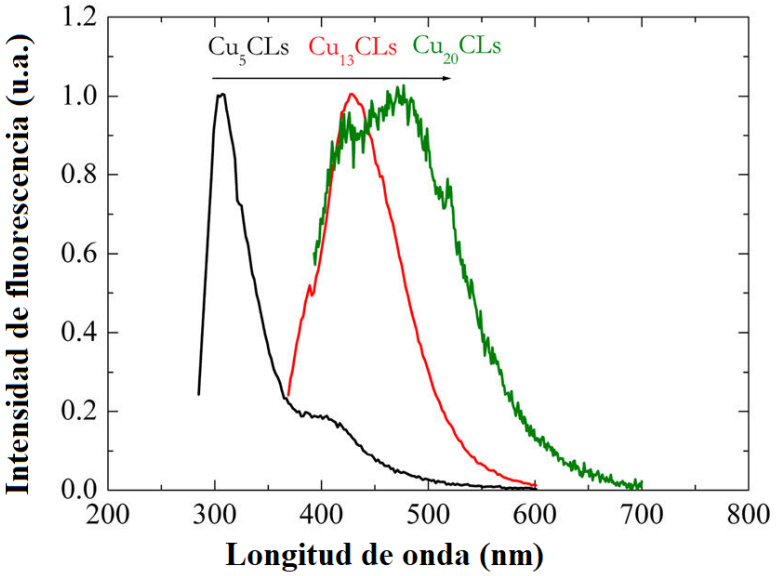


Figura 8. Espectro de emisión de diferentes AQCs de Cu: Cu_5 excitando a 275nm (trazo negro), Cu_{13} excitando a 330nm (trazo rojo) y Cu_{20} excitando a 380nm (trazo verde). Figura adaptada de la referencia 20.

4 APLICACIONES CATALÍTICAS DE AQCS

Las excepcionales actividades catalíticas de los AQCs van más allá del aprovechamiento de la mayor proporción de átomos superficiales. El cambio en sus propiedades electrónicas respecto a las nanopartículas del mismo metal da lugar a la catálisis de nuevas reacciones, mostrando una gran dependencia con el número de átomos del clúster tanto en su actividad como en su selectividad. En un principio el origen de este cambio en las propiedades resultaba impredecible y se atribuía a diversos factores como tensiones superficiales dependientes del tamaño, aparición de sitios activos de baja coordinación, distintas reactividades de los planos cristalinos, interacciones electrónicas con el soporte, diferencias en los estados de oxidación del metal, etc.

El confinamiento cuántico determina la estructura electrónica de los AQCs y define sus orbitales frontera que, junto a las propiedades geométricas de estos materiales, determina su rendimiento catalítico. A continuación, se exponen algunos ejemplos en los que se pone de manifiesto la estrecha dependencia entre el número de átomos del clúster y su capacidad para catalizar determinadas reacciones.

4.1 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE CLÚSTERES

Los clústeres cuánticos atómicos, como semiconductores, tienen la capacidad de absorber luz y producir un excitón. La energía necesaria para este proceso depende del *bandgap* del clúster. El par electrón-hueco que se genera puede dar lugar a diversas reacciones químicas. Un ejemplo muy ilustrativo es la fotooxidación de azul de metileno, como modelo de contaminante orgánico, catalizada por clústeres de cobre de distintos tamaños[21]. En este caso el hueco fotogenerado en el clúster oxida la molécula de este colorante. Si para ello se emplean clústeres de cobre pequeños, de menos de 13 átomos, se requiere el uso de luz ultravioleta (UV), para que la energía del fotón absorbido supere la del gran *bandgap* que presentan. En cambio, la utilización de clústeres más grandes (de entre 18 y 34 átomos de cobre) permite aprovechar luz en la región visible del espectro, pues el *bandgap* de estos semiconductores es de menor energía. Estos clústeres grandes son capaces de oxidar el azul de metileno tanto en disolución como soportados en portaobjetos de vidrio. En la Figura 9 se muestra un esquema del proceso, en el que un fotón de luz visible produce la promoción de un electrón de la banda de valencia del clúster a su banda de conducción, para que, a continuación, el hueco generado oxide la molécula orgánica, mientras que el electrón reduce el oxígeno a agua.

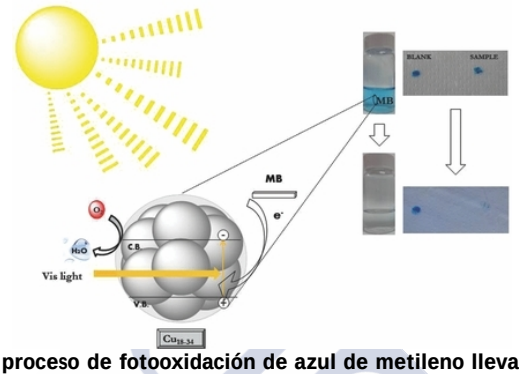


Figura 9. Esquema del proceso de fotooxidación de azul de metileno llevada a cabo por clústeres de cobre de entre 18 y 34 átomos (Cu_{18-34}) al ser irradiados con luz visible. Figura obtenida de la referencia 21.

Además de contaminantes orgánicos, los clústeres pueden oxidar estructuras metálicas. Clústeres de Ag_3 depositados en nanopartículas de oro de distintas formas producen su oxidación al ser irradiados con luz UV[22,23]. Estos clústeres de plata permanecen estables y conservan sus propiedades electrónicas durante toda la reacción, en la que el Au^0 se oxida a Au^{3+} con gran eficiencia, en presencia de oxígeno. Si se elimina el oxígeno de la disolución y se añade etanol como aceptor de huecos, los AQCs son capaces de producir hidrógeno con una eficiencia en torno al 10%. En este caso, los huecos fotogenerados producen la oxidación del etanol al tiempo que los electrones, en ausencia de oxígeno, reducen los protones del agua. Este fenómeno se explica y estudia en detalle en el capítulo 6.

4.2 ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE CLÚSTERES

La electroquímica permite mostrar, de nuevo, como la utilización de AQCs con una selección cuidadosa de su número de átomos da lugar a actividades catalíticas en determinadas reacciones no presentes en otros rangos de tamaño del mismo elemento. La reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) pone especialmente de manifiesto esta circunstancia. Esta reacción electroquímica requiere, en primer lugar, la absorción de hidrógeno sobre la superficie del catalizador. Este proceso no se da en nanopartículas de oro, o en el metal masivo, pues su nivel de Fermi está por encima de la energía de resonancia antienlazante de los orbitales H(1s)-Au(d) impidiendo la adsorción y disociación de H_2 en su superficie, tal y como se representa en la Figura 10. En cambio, los clústeres de oro presentan una banda de valencia y una banda de conducción, centradas en torno al nivel Fermi, cuya diferencia de energía varía con el tamaño. En el caso de los clústeres pequeños y medianos

(Au AQCs de menos de 50 átomos), la banda de valencia se sitúa por debajo de la resonancia antienlazante de los orbitales H(1s)-Au(d), permitiendo que el hidrógeno se adsorba sobre ellos[24,25]. Existe, sin embargo, una segunda condición termodinámica para la oxidación electroquímica de hidrógeno: la banda de conducción del clúster debe situarse por debajo del potencial de reducción de hidrógeno para que este pueda ceder sus electrones al catalizador. Esta condición solo la cumplen clústeres de Au de más de 10 átomos. Por tanto, sólo los AQCs de oro medianos con entre 10 y 40 átomos pueden ser activos para la ROH, tal y como se ha demostrado experimentalmente[24].

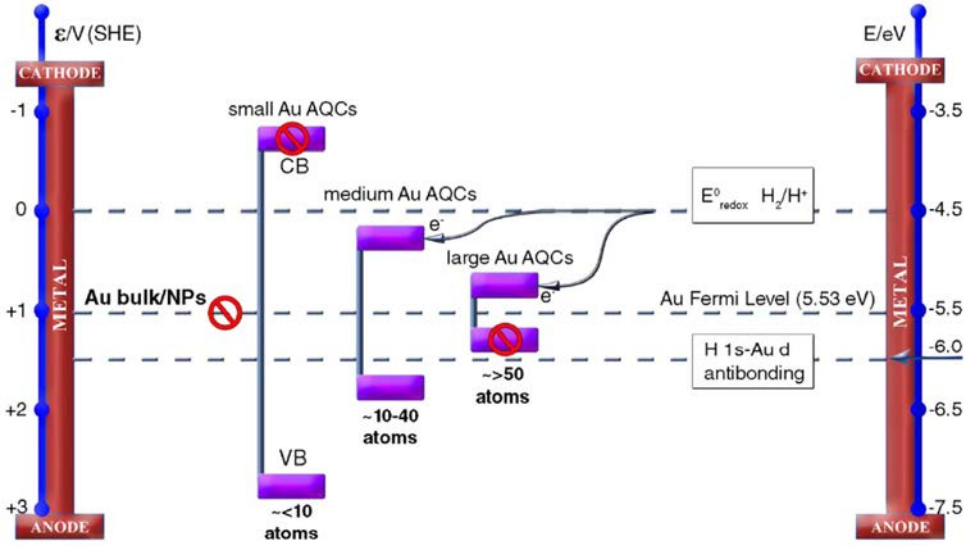


Figura 10. Esquema representando la diferencia en el comportamiento electroquímico de clústeres de oro pequeños, medianos y grandes, además del metal masivo. Las flechas representan los tránsitos electrónicos. La escala en el lado izquierdo de la figura representa el potencial electroquímico respecto al electrodo estándar de hidrógeno. La escala en el lado derecho representa el potencial absoluto. Figura obtenida de la referencia 24.

En el capítulo 8 se aborda la reducción electroquímica de CO_2 con clústeres de cobre, que constituye otro ejemplo de electrocatálisis con AQCs de gran relevancia científica y tecnológica.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.1 ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica de caracterización que mide la fracción de luz absorbida o dispersada por el analito en la región del espectro cercana al visible, incluyendo parte de las regiones ultravioleta e infrarroja.

Las absorciones de luz en este rango de energías están asociadas a transiciones electrónicas. El analito puede interactuar con la luz y absorber un fotón, provocando la promoción de un electrón al estado excitado desde el estado fundamental, siempre que la energía del fotón sea equivalente o superior a la diferencia de energía entre ambos estados. Los fotones de luz incidentes en la muestra pueden ser dispersados total o parcialmente. En este caso no se produce ningún tránsito electrónico, si no que la luz incidente cambia su trayectoria.

La espectroscopía UV-Vis se basa en la medida de la transmitancia, que es una medida de la atenuación de la intensidad de luz al pasar a través de la muestra. Se calcula como el cociente entre la intensidad final (I) de la radiación tras atravesar el analito y la intensidad de la radiación inicial incidente en la muestra (I_0)

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Es muy frecuente representar la atenuación de la radiación incidente en la muestra como la absorbancia, que se define como el opuesto del logaritmo de la transmitancia.

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0}$$

La absorbancia aumenta con la concentración del analito y con el camino óptico que debe recorrer la luz a través de este. La Ley de Lambert-Beer relaciona estas magnitudes y establece que, para una misma longitud de onda y una misma temperatura, la absorbancia de una especie se puede expresar como

$$A = \epsilon \times C \times l$$

donde ϵ es el coeficiente de extinción, característico de cada analito y dependiente de la longitud de onda, l es el camino óptico y C es la concentración del analito.

En el apartado 3.3 se puede observar cómo los espectros de absorbancia permiten distinguir fácilmente entre nanopartículas de distintas formas y metales o clústeres pequeños, medianos y grandes.

5.2 FLUORESCENCIA

La fluorescencia se puede considerar como el proceso complementario a la absorción. En el proceso de absorción el analito absorbe un fotón produciéndose la transición de su estado fundamental al estado excitado. Por el contrario, la fluorescencia es la emisión de luz cuando el analito vuelve a su estado electrónico fundamental desde un estado excitado mediante la emisión de luz. La fluorescencia es un proceso rápido, que tiene lugar unos nanosegundos después de producirse la excitación del analito. Se distingue así de la fosforescencia, que es un proceso similar pero mucho más lento, pues se produce en el orden de los microsegundos.

Las ventajas de la fluorescencia son la sensibilidad, pues sus límites de detección son varios órdenes de magnitud menores que los de la espectroscopía de absorción UV-Vis, y su selectividad, pues es un fenómeno que no se produce en todos los analitos, proporcionando mayor especificidad.

Muchos AQCs presentan fluorescencia. Además, tanto la excitación de los mismos como su emisión puede ser relacionada con la energía de su *bandgap* y, por tanto, con el número de átomos del mismo, tal y como se recoge en el apartado 3.3. De esta forma, la fluorescencia resulta una poderosa técnica de caracterización de los clústeres.

5.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que determina la masa de partículas, moléculas y átomos, proporcionando además información sobre la estructura y concentración del analito. Para ello la muestra, que puede ser simple o compuesta, se ioniza mediante distintas técnicas y los iones generados se separan en función de su relación masa/carga (m/z), al ser acelerados a través de un campo eléctrico o magnético, para incidir finalmente en el detector, que registra su abundancia en función de su m/z.

La ionización de la muestra es un proceso crítico, que debe adaptarse cuidadosamente a las propiedades de la muestra. Entre las técnicas más usadas, se encuentran:

1. Electro ionización (EI). La muestra es bombardeada por un haz de electrones formado al calentar un filamento metálico sometido a un gran voltaje. Es una técnica de ionización dura, que produce una alta fragmentación del analito.
2. Bombardeo por átomos rápidos (FAB). La muestra es sometida a vacío para ser bombardeada por un haz de átomos muy energéticos, generalmente de Ar o Xe. La muestra se mezcla previamente con una matriz no volátil que protege en cierta medida al analito, absorbiendo el impacto directo del haz, favoreciendo su ionización y evitando su agregación. Se trata de una ionización que produce menos fragmentación.
3. Desorción/ionización por láser asistida por matriz (MALDI). La muestra se mezcla de nuevo con una matriz, que contiene un ácido orgánico, y se deposita en una superficie sobre la que se evaporará el disolvente. A continuación, un láser volatiliza la muestra al tiempo que provoca la transferencia de los protones del ácido al analito, produciendo su ionización. Se trata de una técnica de ionización que produce poca fragmentación en la muestra.
4. Ionización por electroespray (ESI). La muestra líquida se hace pasar por un capilar cargado mediante la aplicación de un campo eléctrico hasta una cámara

a vacío, produciendo un aerosol ionizado. La modificación del pH permite controlar la ionización, facilitándose mediante la adición de compuestos, como el ácido acético. Mediante este método se generan iones que pueden tener varias cargas. Además, la ionización es tan suave que permite conservar enlaces covalentes e incluso complejos.

Las técnicas de ionización MALDI y ESI han resultado especialmente adecuadas para el análisis de los clústeres producidos en este laboratorio.

5.4 ESPECTROSCOPÍA DE RAYOS X

En la espectroscopía de rayos X se estudia la interacción de la muestra con radiación electromagnética de entre 100 eV a 100 keV de energía. Las transiciones involucradas pueden ser de absorción (espectroscopía de absorción de rayos X, XAS) o de emisión (espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS).

5.4.1 Espectroscopía de absorción de rayos X

En esta técnica, la muestra se somete a rayos X de distintas energías (entre 0,1 keV y 100 keV), produciendo la excitación de un electrón interno a un nivel desocupado. Esta absorción no se produce hasta que el fotón incidente no tiene suficiente energía para producir el tránsito electrónico, por lo que los espectros resultantes muestran un aumento de la absorción brusco al llegar a la energía necesaria. Los resultantes "bordes de absorción" se nombran según el número cuántico principal del electrón excitado: $K, L\ y\ M$, que se corresponden con $n = 1, 2, 3$ respectivamente.

Los espectros de XAS se dividen al menos en 2 zonas, representadas en la Figura 11:

1. La región de XANES o NEXAFS, del inglés X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy o Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, que se extiende hasta unos 50eV desde el borde de absorción.
2. La región de EXAFS, del inglés Extended X-ray Absorption Fine Structure.

La división entre ambas se establece en aquella energía para la que la longitud de onda del electrón excitado es igual a la distancia entre el átomo en el que se produce la absorción y el átomo más cercano.

La región EXAFS permite conocer el estado de oxidación y el entorno químico de los átomos del analito, por lo que resulta especialmente útil para analizar el tamaño de los AQCs en función del número de coordinación medio de sus átomos.

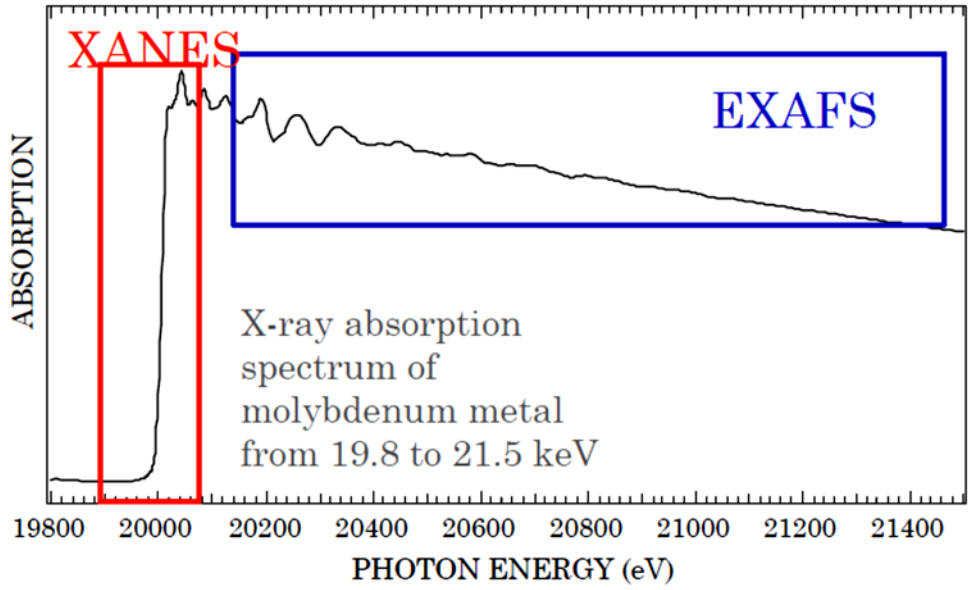


Figura 11. Espectro de absorción de molibdeno en el que se muestra la división en las regiones XANES y EXAFS.

5.4.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La caracterización por XPS se basa en el cálculo de la energía de enlace (E_{enlace}) de un electrón en un determinado nivel, permitiendo identificar el orbital desde el que es emitido este electrón e incluso el elemento al que pertenece. Para ello se calcula la diferencia entre la energía del fotón incidente ($E_{fotón}$), que produce la emisión de un electrón, y la energía cinética del electrón emitido ($E_{cinética}$), de la que se sustrae la función trabajo (ϕ):

$$E_{enlace} = E_{fotón} - E_{cinética} - \phi$$

La energía de enlace obtenida es específica para cada elemento y varía en función de su estado de oxidación.

5.5 Espectroscopía de absorción atómica

La espectroscopía de absorción de atómica (AAS) es una técnica analítica usada para determinar la concentración de un determinado elemento en una muestra que puede ser compuesta. Se basa en la absorción de luz por parte de los átomos libres en estado gaseoso. Para ello, la muestra es atomizada, bien por acción directa de una llama o mediante el uso de atomizadores como los hornos de grafito, que son las dos técnicas más usadas hoy en día. Una vez la muestra se encuentra en fase gas, se hace pasar un haz de luz, midiendo la absorbancia del analito atomizado. La longitud de onda empleada es específica para cada

elemento. Mediante el calibrado de la absorbancia con distintos patrones y aplicando la ley de Lambert-Beer (ver apartado más atrás), se obtiene la concentración total de un determinado elemento en la muestra.

5.6 MICROSCOPÍA DE FUERZAS ATÓMICAS

El microscopio de fuerzas atómicas (AFM) se basa en el barrido de la superficie de una muestra mediante la utilización de una palanca con una punta muy afilada, con un diámetro en la punta de unos 10nm ancho. Este microscopio mide las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra. Cuando la punta se acerca a la superficie de la muestra, las fuerzas de interacción crean una deformación en la palanca, que se detecta mediante la utilización de un láser que se refleja sobre la superficie de la misma y es detectado mediante un conjunto de fotodiodos. De esta forma se pueden detectar fuerzas de Van der Waals, electrostáticas, magnéticas, capilares o de solvatación entre otras. Si bien la resolución lateral del AFM es baja, la resolución vertical puede alcanzar 0,1 nm.

Entre los distintos modos de aplicación de esta técnica destacan el de "contacto" y el de "no contacto". En el modo de contacto, la punta se mantiene en contacto físico con la muestra. La variación en la flexión de la palanca al recorrer la superficie de la muestra produce una imagen topográfica de la misma. Permite realizar también medidas de elasticidad. Sin embargo, puede provocar modificaciones en la superficie de la muestra o arrastrar partículas. Además, la imagen resultante se ve afectada por la presencia de fuerzas de capilaridad de películas de agua adsorbidas o por la presencia de cargas electrostáticas. Por otro lado, en el modo de no contacto, la palanca se mantiene a una distancia de entre 10 y 100 Å vibrando a una determinada frecuencia. Las variaciones en la amplitud de la frecuencia al realizar el barrido de la muestra responden a las fuerzas de interacción presentes y producen una imagen de la superficie. La fuerza ejercida sobre la muestra es muy baja, lo que evita la modificación de su superficie. En este modo los barridos deben ser más lentos para no perder la interacción con la superficie, y la existencia de capas de agua u otras contaminaciones se confunden fácilmente con la topografía de la muestra.

5.7 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que emplea haces de electrones focalizados y dirigidos a través de la muestra para visualizarla, logrando hasta un millón de aumentos y unas resoluciones de unos pocos Angstroms. Para ello las muestras deben ser suficientemente delgadas como para que los electrones puedan atravesarla y ser detectados en el otro extremo mediante un dispositivo de carga acoplada o CCD. Los electrones sufrirán mayor o menor dispersión en función del número atómico de los elementos de los materiales que se estén analizando. Así, la imagen resultante presentará una gama de grises con las zonas de mayor contraste indicando la presencia de elementos pesados. Para la visualización de tejidos biológicos o materia orgánica en general se hace necesaria su tinción con compuestos de elementos como el osmio, el plomo o el oro. Esta técnica resulta especialmente útil para la visualización de nanopartículas metálicas.

5.8 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido emplea también un haz de electrones para visualizar la muestra y, a diferencia del microscopio electrónico de transmisión, proporciona información sobre su superficie. El haz de electrones primario incide sobre la muestra y los distintos detectores, en lugar de recoger los electrones que atraviesan la muestra, detectan aquellos que han sido reflejados de forma elástica, los electrones secundarios producidos por la dispersión inelástica, así como también pueden detectar la emisión de radiación electromagnética desde la muestra. Este microscopio, además de proporcionar una imagen detallada de la superficie de la muestra, permite realizar un análisis elemental de la misma. Para ello, se realiza un análisis de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX), permitiendo la obtención de mapeo elemental de la superficie.

5.9 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría cíclica (CV) es una poderosa técnica electroquímica empleada frecuentemente para investigar los procesos de oxidación y reducción de distintas especies químicas[26].

Esta técnica es llevada a cabo en una celda de tres electrodos (Figura 12) conectada a un potenciostato, que aplica la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (WE, donde tiene lugar el proceso electroquímico de interés) y el electrodo de referencia (RE, que actúa como un punto de referencia estable frente al que medir los potenciales de los demás electrodos). El contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE), completa el circuito, permitiendo circular la corriente.

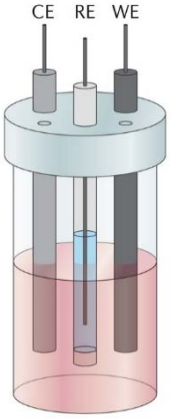


Figura 12. Celda electroquímica de tres electrodos compuesta por un electrolito líquido, un electrodo de trabajo (WE), un electrodo de referencia (RE) y un contraelectrodo (CE). Imagen obtenida de la referencia 26.

El potenciostato aplica un barrido de potenciales entre el electrodo de trabajo (WE) y el contraelectrodo (CE), al tiempo que mide la corriente resultante entre ambos. El perfil de la variación de potencial con el tiempo en una voltamperometría cíclica puede observarse en la Figura 13. Los valores de potencial más bajo, E_O, y más alto, E_F, son establecidos respecto al electrodo de RE, si bien sobre este se aplica una resistencia prácticamente infinita a fin de

evitar el paso de corriente por el mismo, manteniendo su potencial constante. En definitiva, el potenciostato aplica la diferencia de potencial necesaria entre el WE y el CE, para que el valor de $\Delta E = E_{WE} - E_{RE}$ sea el deseado. Dado que el potencial del electrodo de referencia se considera constante durante las condiciones de medida, $E_{RE} = cte.$, la convención es tomar $E_{RE} = 0$, por lo que la diferencia de potencial medida por el potenciostato se toma directamente como el potencial del electrodo de trabajo: $\Delta E = E_{WE} - E_{RE} = E_{WE} = E$, para un electrodo de referencia determinado.

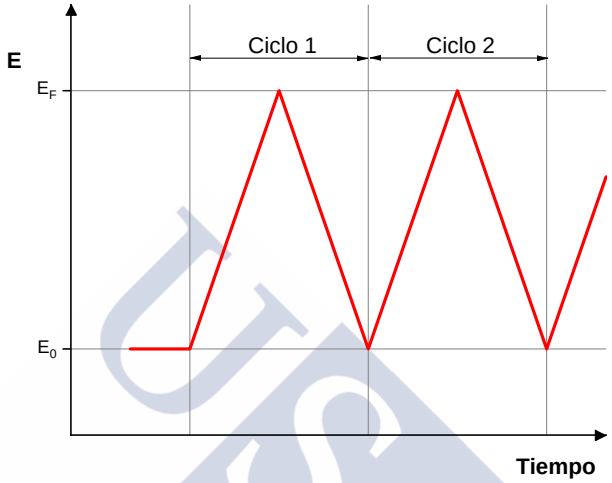


Figura 13. Perfil del barrido de potencial frente al tiempo para una voltamperometría cíclica.

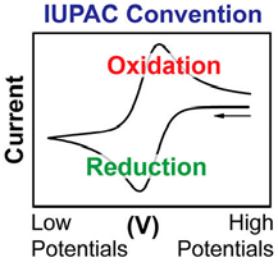


Figura 14. Perfil típico de una CV para una reducción reversible de una especie según la convención de la IUPAC.

La representación de la corriente medida por el potenciostato entre el WE y el CE frente a la diferencia de potencial aplicado entre WE y RE según el perfil de la Figura 13 da lugar al perfil típico de las voltamperometrías cíclicas, mostrado en la Figura 14. De forma muy simplista y siguiendo la convención usada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), se representa como corriente positiva el movimiento de electrones al electrodo de trabajo, que puede resultar de una oxidación de una especie en disolución, y como corriente negativa, el movimiento de electrones desde el WE a una especie en disolución, que puede producir la reducción de esta.

En la Figura 15 se representa una voltamperometría cíclica de un sistema reversible. En la parte superior del voltamograma, durante el barrido directo hacia potenciales más altos, se observa una corriente positiva o anódica (con un valor máximo de $i_{p,a}$) correspondiente a la oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$, cuando el electrodo de trabajo alcanza un potencial suficientemente alto como para producir esta reacción. Esta corriente disminuye una vez que la concentración de Fe^{2+} en torno al electrodo comienza a disminuir. A continuación, se produce la inversión de la dirección del barrido de potencial, dirigiéndose a potenciales más negativos. La corriente neta es negativa

hasta que el electrodo alcanza un valor de potencial suficientemente negativo como para producir la reducción $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$, registrando una corriente negativa o catódica (con un valor máximo de $i_{p,c}$), hasta que la especie Fe^{3+} comienza a agotarse y disminuye esta corriente.

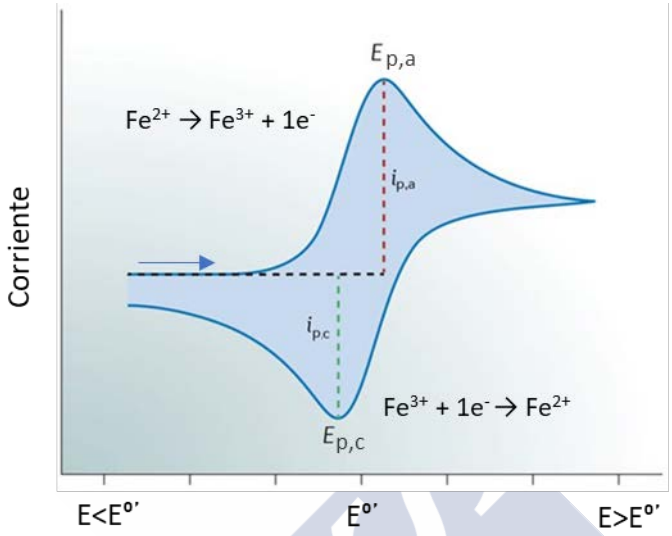


Figura 15. Representación de un voltamograma de oxidación y reducción de Fe^{2+}.

Si la reacción electroquímica es reversible, la integral de la corriente anódica es igual a la de la corriente catódica registrada, como es el caso. Ambos picos de corriente del proceso reversible se sitúan al lado del potencial formal $E^{O\prime}$. Este equilibrio se describe mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^O + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(Ox)}{(Red)} = E^O + 2{,}3026\frac{RT}{nF}\log_{10}\frac{(Ox)}{(Red)}$$

Donde Ees el potencial electroquímico de la celda, E^O es el potencial estándar del par rédox, (Ox) y (Red) son las actividades de la especies oxidada y reducida en equilibrio, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, n es el número de electrones implicado en la reacción y T es la temperatura.

Aplicando la ecuación de Nernst a la oxidación de un electrón de Fe^{2+} a Fe^{3+} y sustituyendo las actividades por sus concentraciones, que resulta más sencillo desde el punto de vista experimental, el potencial estándar E^O es reemplazado por el potencial formal $E^{O\prime}$, y dado que $n = 1$:

$$E = E^{O\prime} + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^{O\prime} + 2{,}3026\frac{RT}{F}\log_{10}\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

El potencial formal $E^{O\prime}$es específico para las condiciones experimentales empleadas y se estima experimentalmente como $E^{O\prime} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$. De esta forma, se predice que

cuando el potencial aplicado sea igual al potencial formal de la ecuación $E \approx E^{O\prime}$, se producirá la oxidación de Fe^{2+} hasta que $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ y se alcance el equilibrio. Durante los barridos de potencial, las concentraciones de estas especies varían también de acuerdo con esta ecuación.

5.10 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DIFERENCIAL ELECTROQUÍMICA

La espectrometría de masas diferencial electroquímica es una técnica analítica que combina la experimentación en una celda electroquímica con la espectrometría de masas. Esto permite el análisis *in situ* de reactivos, especies intermedias y productos volátiles o gaseosos en tiempo real[27].

Para ello se emplea una celda electroquímica de tres electrodos con un electrodo de trabajo modificado para poder captar y analizar en el espectrómetro de masas las especies de su entorno. El diseño de electrodo empleado durante los experimentos aquí recogidos ha sido desarrollado por Olmedo Guillén Villafuerte et al. [28] y está representado en la Figura 16. Se trata de un electrodo de carbono vítreo perforado, a través del cual se introduce un capilar con una membrana de teflón en la punta, de tal forma que las especies volátiles pueden pasar a través de esta, recorrer el capilar y ser analizadas en el espectrómetro de masas.

El espectrómetro de masas está precedido de una cámara con dos sistemas de vacío con presiones de trabajo distintas: una bomba de membrana a 10 mbar, que elimina la mayor parte de los gases captados a través del capilar, y una bomba turbomolecular que alcanza 10^{-9} mbar, que garantiza que solo una pequeña cantidad alcanza el espectrómetro de masas, donde son ionizados y detectados en función de su relación masa/carga (m/z). Con esto se evita la saturación del espectrómetro y se consigue obtener una detección rápida de los analitos con una alta sensibilidad.

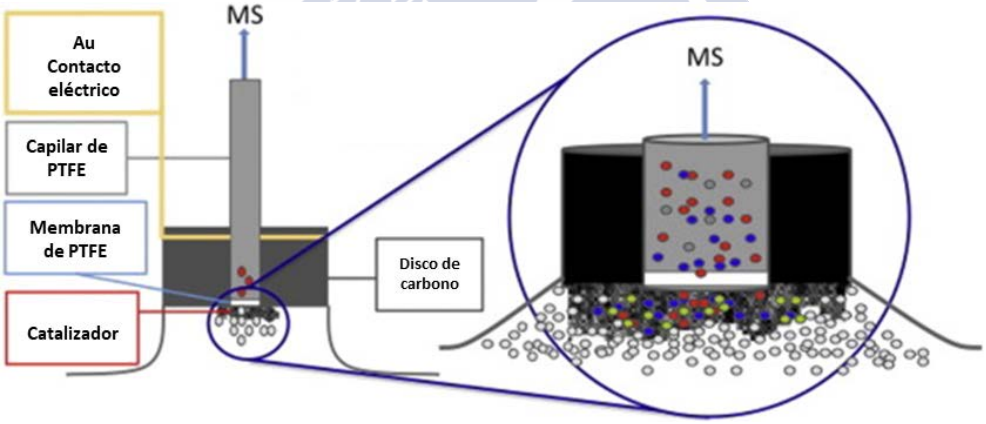


Figura 16. Representación de las características del diseño para la implementación de DEMS en la celda electroquímica. El capilar de PTFE une la disolución de la celda con el espectrómetro de masas (MS) a través de una membrana de PTFE, todo ello encajado a través del agujero de un disco de carbono perforado, cuyo contacto al potenciostato se realiza a través de un hilo de oro. Imagen adaptada de la referencia 28.

Este sistema de análisis permite correlacionar los potenciales aplicados y las corrientes registradas en el potenciostato con las corrientes iónicas de los fragmentos de los analitos volátiles, detectadas por el espectrómetro de masas, aportando gran información sobre las reacciones que se producen en el electrodo.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

6 FOTOCATÁLISIS CON AQCS

6.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se procede a estudiar las propiedades fotocatalíticas de clústeres de plata y cobre depositados sobre nanopartículas metálicas, utilizando tanto luz UV como visible.

Este estudio se fundamenta en trabajos anteriores del grupo de investigación que demuestran que clústeres de ≈ 2 y 3 átomos ($Ag_{2\text{-}3}$) de plata pueden dirigir el crecimiento anisotrópico de nanopartículas de oro[22]. Para conseguir esa anisotropía, se puede usar, tanto clústeres generados in situ, como clústeres sintetizados por separado que son luego añadidos en la etapa de crecimiento de las nanopartículas. Los clústeres se adsorben de forma selectiva sobre las caras {111} de la semilla de oro, con red cristalina cúbica. Sobre esas caras catalizan la subsiguiente reducción de iones Au^{3+}, resultando así un crecimiento mayor en las direcciones perpendiculares a las caras donde se sitúa este clúster.

El control de la proporción entre clústeres de plata y semillas de oro permite seleccionar la forma de la nanopartícula de oro resultante. Así, cuando la proporción $R_{AQC} = [AgAQC]/[semillas] = 1$, se obtienen estructuras alargadas tipo cilindro, resultantes del crecimiento catalizado en una sola dirección. Si se aumenta esa proporción, se pueden obtener prismas trigonales, e incluso figuras estrelladas, tal como se muestra en la Figura 17.

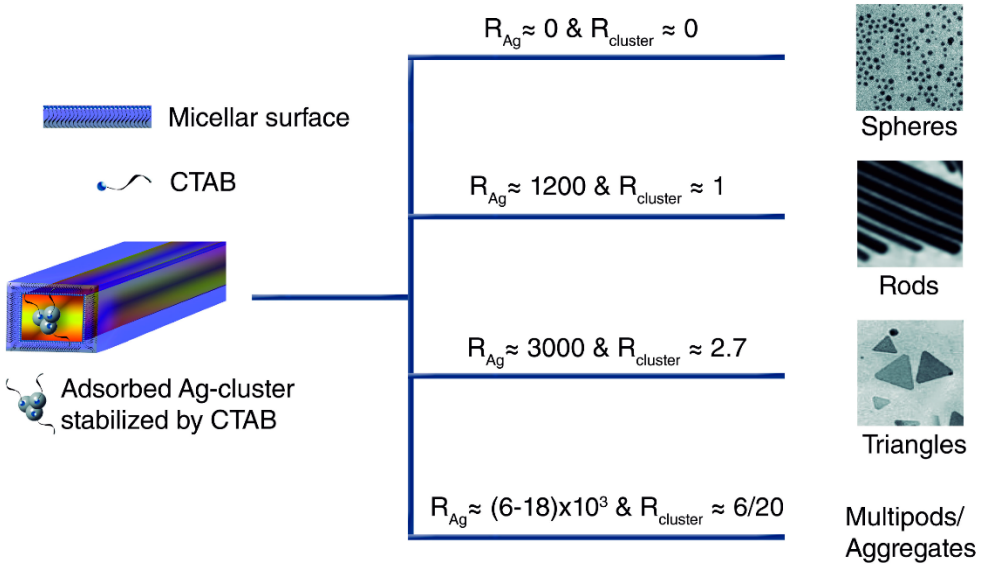


Figura 17. Esquema representando las distintas formas de nanopartículas de oro que pueden ser obtenidas modificando la proporción $R_{cluster}$ = [AgAQC]/[semillas]. Se incorporan imágenes de TEM para cada geometría. Imagen obtenida de la referencia 22.

Es interesante destacar que los clústeres utilizados durante la síntesis conservan su estructura en todo momento y dan lugar a interesantes propiedades fotocatalíticas[23], tal como se observa en los semiconductores. En primer lugar, se demostró que los clústeres producen la fotocorrosión de las nanopartículas de oro al ser irradiados con luz UV. Esta radiación electromagnética, de 254 nm de longitud de onda es suficiente para producir la excitación de un electrón en los clústeres de Ag_3, que tienen una banda prohibida de 3,5 eV[29], tal como se representa en la Figura 18. El resultado es la producción de un par electrón-hueco ($e^- - h^+$), también denominado excitón. Este estado excitado puede evolucionar de varias maneras: puede desactivarse mediante la recombinación (llevando al sistema a su estado inicial), o puede dar lugar a procesos fotocatalíticos de reducción (electrón) y oxidación (hueco).

Para entender la fotooxidación de las nanopartículas de oro es preciso tener en cuenta que el hueco fotogenerado (h^+) posee un gran carácter oxidante ($> \approx 2{,}5$ V respecto al EEH). El proceso más rápido es captar un electrón de la superficie metálica de la nanopartícula con la que está en contacto directo, provocando la oxidación de la misma (flecha roja en **Figura 18**). Por otro lado, el electrón fotogenerado (e^-) puede ser captado por el oxígeno en disolución, que es la especie presente más oxidante (flecha negra en Figura 18). Aunque estos procesos fotocatalíticos compiten con la posible recombinación $e^- - h^+$, que llevaría al clúster a su estado inicial desactivado sin producir ningún tipo de reacción química, se observa que este no es el caso y que el resultado es la oxidación de la nanopartícula metálica fotocatalizada por el clúster, al tiempo que el oxígeno en disolución es reducido.

Esta fotooxidación de nanopartículas de oro es un resultado sorprendente, dada la nobleza de este metal, y no existe en la bibliografía ningún otro ejemplo de fotodegradación oxidativa del oro catalizada por luz.

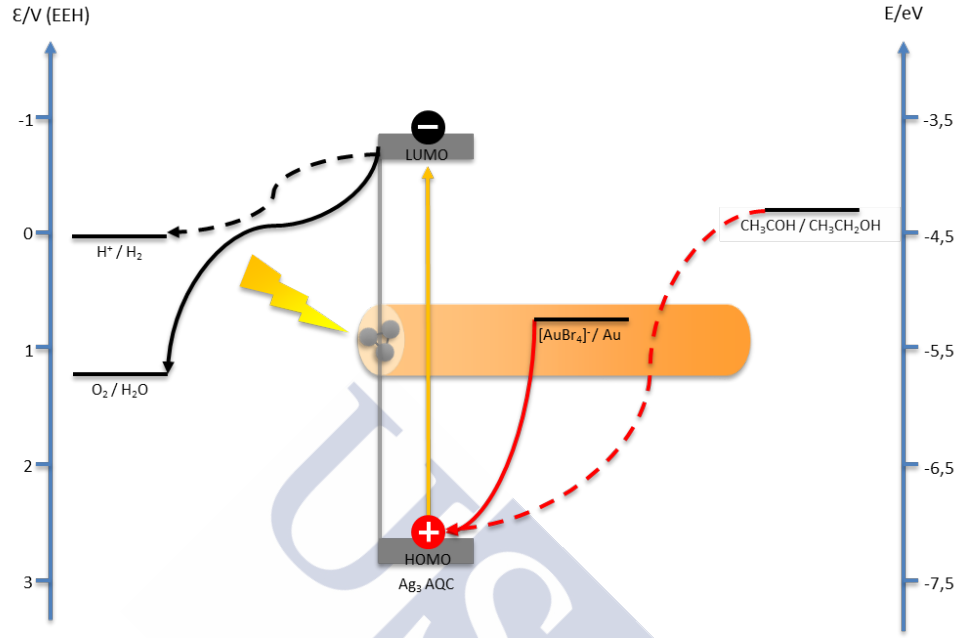


Figura 18. Esquema de la fotocorrosión de nanopartículas de oro en el que se representan el *bandgap* del clúster de Ag_3, el nanocilindro de oro en su nivel de Fermi, los tránsitos electrónicos mediante flechas, y las energías de los procesos redox implicados mediante líneas situadas a la altura correspondiente a su energía. La escala de energía en el lado izquierdo se corresponde con el potencial electroquímico en voltios, respecto al electrodo estándar de hidrógeno (EEH) y en el lado derecho se representan los valores absolutos del potencial eléctrico en electronvoltios[†].

También se observó que la fotocorrosión puede ser inhibida mediante la adición de un aceptor de huecos (especie fácilmente oxidable). Esta adición permite la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante hidrólisis parcial del agua. El mecanismo está representado en la Figura 19. Una vez que se añade a la disolución una especie aceptora de huecos (etanol en este caso), resulta más favorable termodinámicamente la oxidación del aceptor (flecha roja) que la oxidación del oro metálico de la nanopartícula. Por otra parte, si se retira el oxígeno presente en la disolución, los electrones fotogenerados pueden pasar fácilmente al nanocilindro de oro, incrementando su nivel de Fermi hasta que alcanza el potencial suficiente para reducir los protones presentes en disolución (flecha negra), liberando hidrógeno.

[†] Para la representación de ambas escalas en un mismo gráfico se toma el valor teórico de potencial absoluto 4,44 eV para la reducción de hidrógeno $H^+_{(ac)} + 1e^-_{(g)} \rightarrow {}^1/_2\, H_{2(g)}$, $E° = 0\ V$, respecto al EEH, publicado en el artículo de la referencia 100. Existen sin embargo algunas medidas experimentales en las que este potencial toma valores entre 4.05 y 4.42 eV[101–104].

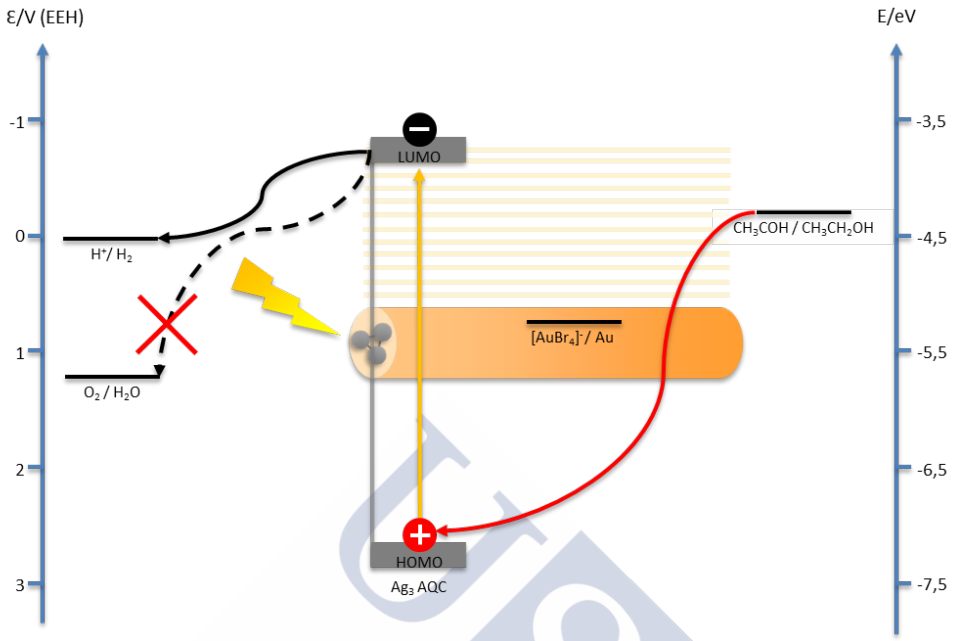


Figura 19. Esquema de la inhibición de la fotocorrosión de nanopartículas de oro y la producción de hidrógeno. De nuevo, se representan el *bandgap* del clúster de Ag_3 centrado en el nivel de Fermi de la plata, el nanocilindro de oro en su nivel de Fermi y cómo aumenta el nivel de Fermi hasta alcanzar el potencial de reducción de H_2; así como también los tránsitos electrónicos mediante flechas y las energías de los procesos redox implicados, mediante líneas situadas a la altura de su energía. Las escalas de potencial electroquímico y el potencial absoluto se sitúan a la izquierda y a la derecha respectivamente.

A continuación, en este capítulo, se procederá a estudiar, en primer lugar, la posibilidad de que este fenómeno de fotooxidación se produzca en otro soporte metálico, como es el caso de las nanofibras de plata. En segundo lugar, se estudiará también la posibilidad de usar clústeres de cobre de distintos tamaños para llevar a cabo este proceso fotocatalítico mediante luz de distinta longitud de onda. Por último, se estudiará si estos sistemas con distintos soportes y clústeres empleados son capaces de producir hidrógeno.

6.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.2.1 Materiales

Los reactivos empleados para los experimentos de fotocatálisis con clústeres son:

- Nitrato de plata. ACS reagent, ≥99.0% (Sigma-Aldrich)
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) ≥98% (Sigma)
- Ácido tetracloroáurico. ≥99.9% trace metals basis (Aldrich)
- Borohidruro sódico. granular, 10-40 mesh, 98% (Aldrich)

- Ácido L-ascórbico. Reagent grade, crystalline (Sigma)
- Etanol (99,9%, GPR-Rectapur)

6.2.2 Fuentes de luz empleadas

Con el fin de realizar estudios de fotocatálisis a distintas longitudes de onda, se emplearon las siguientes lámparas:

1. Como fuente de luz UV de 254 nm se ha usado una lámpara tipo lápiz suministrada por Pen Ray® (S/N: 90-0012-01 0210), que emite un espectro de mercurio con un máximo de intensidad a 254 nm. La lámpara alcanza una intensidad máxima de 2000-4100 µW/cm2 a una distancia de 2 cm.
2. Como fuente de luz UV de 365 nm se ha usado una lámpara tipo lápiz suministrada por Pen Ray® (S/N: 90-0012-01 39992), que emite un espectro de mercurio con un máximo de intensidad a 365 nm. La lámpara alcanza una intensidad máxima de 145 µW/cm2 a una distancia de 2 cm.
3. Para la irradiación con luz visible se ha usado una bombilla de filamento de tungsteno de 60 W de potencia.

6.2.3 Síntesis de nanocilindros de oro

Los nanocilindros de oro (AuNC) fueron sintetizados mediante una ligera modificación de las condiciones empleadas por Y. Attia et al.[22]. El método mediado por semillas empleado aquí consiste en la preparación de dos disoluciones, manteniendo la temperatura de las mismas a 28 ºC en todo momento.

En primer lugar, se prepara la disolución de semillas. Para ello se añaden 2,5 ml de $HAuCl_4$ 0,5 mM a un vial que contiene 2,5 ml de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) 0,2 M. La disolución adquiere color amarillo oscuro. Después de agitar, se añaden 300µl de una disolución de $NaBH_4$ 0,1 M previamente enfriada a 5 ºC. El color cambia a naranja oscuro. Se agita vigorosamente y se deja reposar 10 minutos.

Por otro lado, se prepara una disolución de crecimiento, que contiene 2,5 ml de CTAB 0,2 M; 2,5 ml de $HAuCl_4$ 1 mM y 200 µl de $AgNO_3$ 4 mM. A esta disolución, tras haber sido agitada, se añaden 65 µl de ácido ascórbico 78,8 mM y se deja reposar la misma durante 10 minutos. La disolución es ahora transparente.

Por último, se añaden 6 µl de la disolución de semillas en la disolución de crecimiento. Es importante no agitar la disolución una vez añadidas las semillas. Al cabo de aproximadamente una hora, la disolución adquiere un color morado característico de nanocilindros de oro. El pH final de la muestra es de 3,9.

6.2.4 Nanofibras de plata

Las nanofibras de plata fueron suministradas por la empresa Nanogap (www.nanogap.es). Se trata de fibras de plata de tamaño nanométrico, recubiertas por un polímero protector, polivinilpirrolidona (PVP) y dispersadas en agua. El contenido en plata es del 7% en peso mientras que el contenido en PVP es de 0,15%. Pueden contener, además, iones plata y nanopartículas de distintas geometrías, en menor medida.

Las nanofibras de plata utilizadas en los experimentos de este capítulo pertenecen al lote 09.02.11. Tienen una longitud media de 10,0±5,0 µm y un diámetro medio de 143±31 nm (ver **Figura** 24 en el apartado 7.2.4.2).

6.2.4.1 Espectro UV-Visible

En la Figura 7 se puede apreciar la banda plasmónica transversal a 406nm típica de las nanopartículas de plata. Como se trata de fibras con una proporción muy alta de longitud frente a diámetro, la banda plasmónica longitudinal se encuentra en el infrarrojo medio-lejano, fuera del alcance del espectrofotómetro usado. No obstante, esta banda a 406nm es proporcional a la concentración de fibras de la muestra, por lo que nos va a permitir seguir la evolución de esta especie[30,31]. El hombro que presenta a 355 nm es característico de las nanofibras de plata. Si bien hasta el momento no se ha conseguido explicar de forma clara su origen[32], se cree que es debido al modo longitudinal del plasmón[33] y al modo quadrupolo fuera del plano de las nanofibras[34].

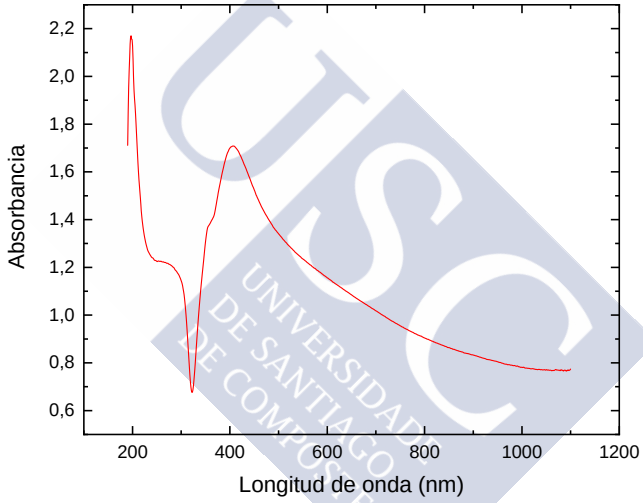


Figura 20. Espectro de absorción de la disolución de nanofibras de plata proporcionada por Nanogap.

6.2.4.2 Microfotografías electrónicas

Se analizó la dispersión de nanofibras de Ag por microscopía electrónica de barrido y de transmisión a fin de apreciar la morfología de las mismas antes de someterlas a ningún experimento fotocatalítico.

En la Figura 21 se puede apreciar la imagen obtenida por SEM que indica la presencia de fibras de distintos tamaños. Existe cierta dispersión de diámetros, longitudes y morfologías. Se puede apreciar además la presencia de algunas nanopartículas. La Figura 22 muestra una micrografía de SEM a mayores aumentos, en la que se aprecia con detalle la superficie regular de las nanofibras y la película de PVP que las recubre. Por último, en la Figura 23 se incluye una imagen de TEM representativa de la misma muestra, que será

utilizada como referencia a efectos comparativos, así como también se muestra un histograma de diámetros y longitudes en la Figura 24.

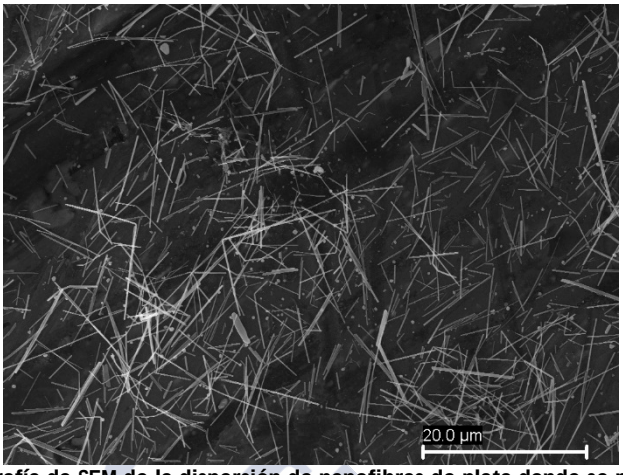


Figura 21. Micrografía de SEM de la dispersión de nanofibras de plata donde se pueden apreciar la distribución de diámetros y longitudes. También se observa la presencia de nanopartículas de distintas morfologías.

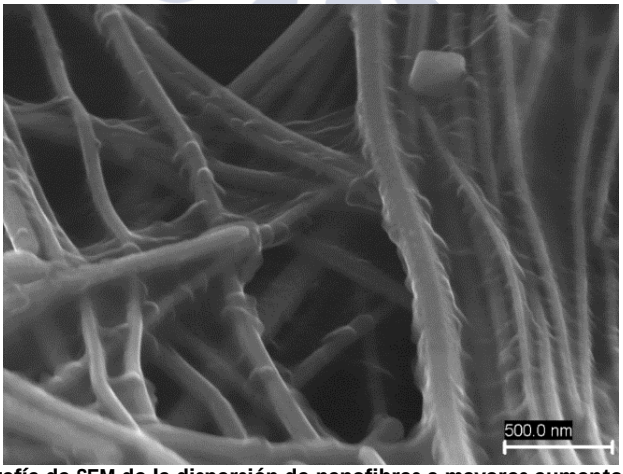


Figura 22. Micrografía de SEM de la dispersión de nanofibras a mayores aumentos, donde se puede apreciar la película protectora de PVP.

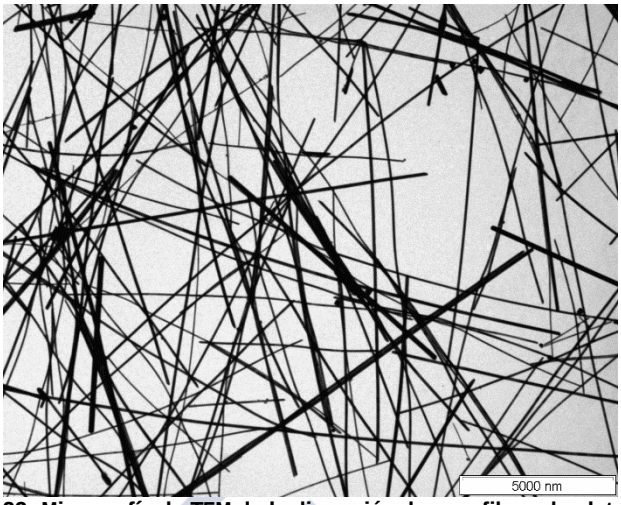


Figura 23. Micrografía de TEM de la dispersión de nanofibras de plata.

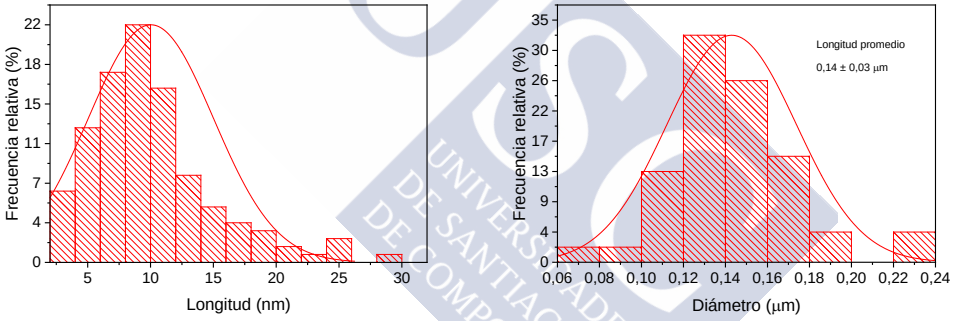


Figura 24. Distribuciones de longitudes y diámetros de nanofibras de plata.

6.2.5 Clústeres de Cu_{13}

Los clústeres de cobre medianos fueron sintetizados siguiendo el procedimiento desarrollado por Noelia Vilar Vidal, en el grupo de investigación en el que se ha realizado el presente proyecto[20]. Aunque, como veremos, la muestras sintetizada por este método presentan una mezcla de clústeres medianos de Cu_5 y Cu_{13} protegidos por nitrato de tetrabutilamonio y dispersos en agua, por simplicidad se denominarán como muestra de Cu_{13} en este texto. Para su caracterización se utilizaron espectroscopía ultravioleta-visible y de fluorescencia, además de AFM.

La Figura 26 muestra los espectros de absorbancia y emisión de fluorescencia de la muestra. Se aprecian dos bandas de absorción a 275 nm y 300 nm. La emisión de fluorescencia de la muestra excitando a 275 y 300 nm tiene un máximo de intensidad a 415

nm. Estimando que la emisión de fluorescencia más intensa sea debida al tránsito del orbital LUMO al HOMO, es posible estimar el *bandgap* de la especie fluorescente, que sería de 2,98 eV. La ecuación (1), derivada del modelo del *jellium* (ver apartado 3.2), proporciona un valor de $N = 12{,}96 \cong 13$ átomos, introduciendo el valor de la energía de Fermi del Cu: 7 eV. Esto permite identificar el clúster como Cu_{13}.

La absorbancia mostrada a 275 nm coincide con la esperada para un clúster de Cu_5 [20]. En este caso no se aprecia la emisión de este clúster, a diferencia de la muestra monodispersa de Cu_5 recogida en el apartado 7.2.2.2, que ha sido obtenida por otro procedimiento. La ausencia de banda plasmónica en torno a 560 nm descarta la presencia de nanopartículas de Cu.

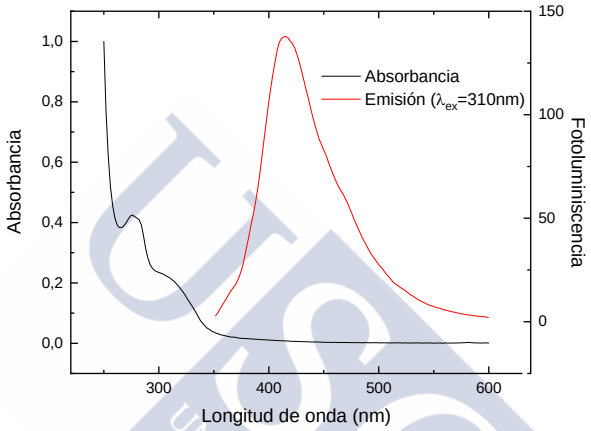


Figura 25. Espectros de absorbancia y emisión de fluorescencia de la muestra Cu_{13}.

En la Figura 26 se recogen los resultados obtenidos mediante el microscopio de fuerzas atómicas (AFM) en modo de no contacto al analizar la muestra de Cu_{13} depositada sobre un sustrato de mica. La altura media calculada es de $0{,}65 \pm 0{,}27\ nm$, que concuerda con el tamaño estimado para la estructura de un clúster cuboctahédrico o icosaédrico de capa cerrada[35–37]. La altura más pequeña encontrada es de 200 pm, que se corresponde con una altura de un átomo. Estudios teóricos muestran como la estructura más estable de los clústeres de cobre Cu_N con N<7 es plana. La presencia de algunas alturas mayores (hasta 1,4 nm) puede explicarse por la agregación de clústeres más pequeños en el secado tras la deposición de la muestra en la superficie de la mica. Los resultados obtenidos por AFM concuerdan con el tamaño de clúster esperado, calculado mediante el modelo del *jellium*.

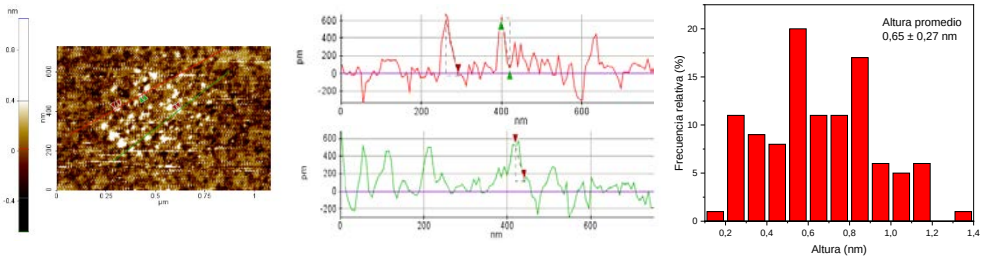


Figura 26. A la izquierda, imagen topográfica de la muestra Cu_{13} de clústeres de cobre depositados en sustratos de mica obtenida mediante AFM en modo no contacto. En el medio, análisis de la sección de las líneas sólidas trazadas sobre la imagen topográfica. A la derecha, el histograma correspondiente a la distribución de alturas.

La muestra de estos clústeres de Cu_5 y Cu_{13} dispersos en agua tiene una concentración de cobre de 215,4 ± 8,2 mg/l disuelto en acetonitrilo, medido por espectroscopía de absorción atómica.

6.2.6 Clústeres de Cu_{25}

Los clústeres de cobre grandes también fueron sintetizados siguiendo el procedimiento desarrollado por Noelia Vilar Vidal, en el grupo de investigación en el que se ha realizado el presente proyecto[20]. La muestra resultante contiene una mezcla de Cu_5, Cu_{13} y Cu_{25}, como se verá a continuación, protegidos por nitrato de tetrabutilamonio y dispersos en acetonitrilo. La concentración total de cobre es de $150,1 \pm 4,1\ mg/l$, evaluada mediante espectroscopía de absorción de llama. En este trabajo, se tomará el clúster más grande presente, Cu_{25}, como forma de denominar a esta muestra. Para su caracterización se utilizó espectroscopía UV-Vis y de fluorescencia, además de AFM.

La Figura 27 muestra el espectro de absorbancia de la muestra, semejante al de un semiconductor clásico, como ocurre con los clústeres grandes (Ver apartado 3.3). La absorbancia comienza a aumentar al reducir la longitud de onda desde 500 nm. De nuevo, la ausencia de banda plasmónica en torno a 560 nm descarta la presencia de nanopartículas de Cu.

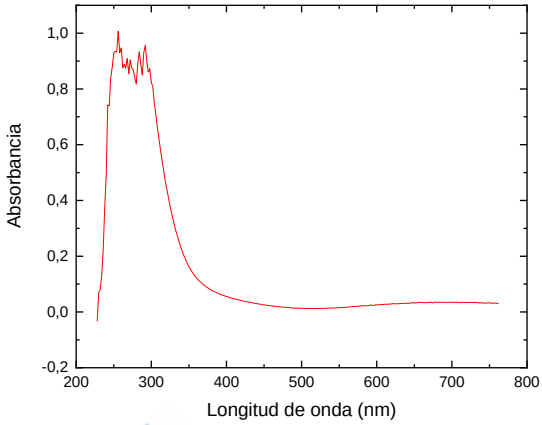


Figura 27. Espectro de absorbancia de la muestra de Cu_{25}.

Los espectros de excitación y emisión de fluorescencia se recogen en la Figura 28. Por un lado, se pueden apreciar hasta cuatro máximos de excitación situados en 240 nm, 310 nm, 340 nm y 430 nm. Por otro lado, los máximos de emisión se pueden reducir a dos. El primero, situado en torno a 400-410 nm se corresponde con las excitaciones a 240 y 310 nm, y se atribuyen a la presencia de Cu_{13}, tal y como se recoge en el apartado anterior. Aparece, sin embargo, una nueva emisión a 510 nm, con el máximo de excitación a 430 nm. Esta nueva emisión, es un tránsito electrónico de 2,43eV. Aplicando el modelo del *jellium* (ver apartado 3.2), el número de átomos del clúster con ese *bandgap* es de $N = 24{,}58 \cong 25$, es decir, se trata de un clúster Cu_{25}.

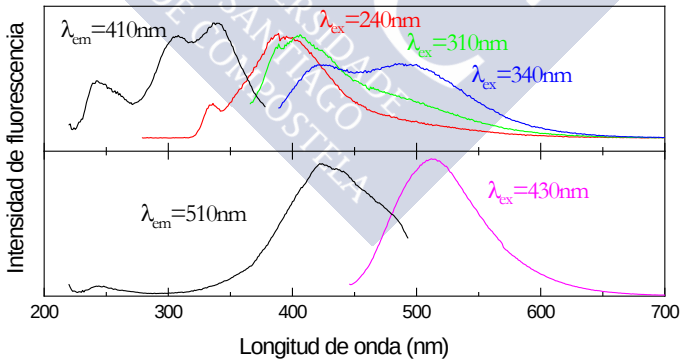


Figura 28. Espectros de excitación y emisión de fluorescencia de la muestra de Cu_{25}, divididos en dos gráficos para facilitar su visualización.

La altura media encontrada al depositar la muestra sobre mica y analizarla por AFM es de $1{,}12 \pm 0{,}5\ nm$ (ver Figura 29). Esta altura se corresponde con un tamaño de clúster de

entre 13 y 55 átomos, según los diámetros estimados mediante cálculos computacionales[35–37].

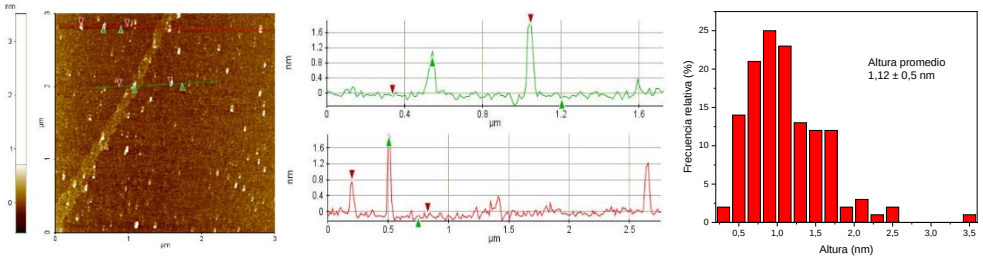


Figura 29. A la izquierda, imagen topográfica de la muestra Cu_{25} de clústeres de cobre depositados en sustratos de mica obtenida mediante AFM en modo no contacto. En el medio, análisis de la sección de las líneas sólidas trazadas sobre la imagen topográfica. A la derecha, el histograma correspondiente a la distribución de alturas.

6.2.7 Fotooxidación de AuNC

Como referencia se estudió la acción de la radiación (UV y visible) en los nanocilindros de oro, manteniéndose la temperatura de las muestras por debajo de 30°C en todo momento. Además, el pH se reguló con HNO_3 1 M para tener un valor final en el intervalo de pH: 2-3.

A continuación, se introdujeron 3ml de AuNC en una cubeta de cuarzo que se situó a 10 cm de la lámpara de longitud de onda de 254 nm, 365 nm o de radiación visible, utilizando las lámparas especificadas en la sección 6.2.2. Las muestras de clústeres de Cu se añadieron sobre esta disolución antes de irradiar. Se siguió entonces la evolución de la muestra mediante espectrofotometría ultravioleta-visible estudiándose también el comportamiento de la muestra al añadir etanol en una proporción en volumen (3:1) de muestra y etanol.

6.2.7.1 Fotooxidación de AuNC en presencia de Cu_{13}

Se procedió a estudiar en primer lugar la influencia de la adición de 0,5 ml de Cu_{13} en el proceso de fotooxidación de nanocilindros de oro, utilizando la lámpara de 365 nm y las demás condiciones experimentales idénticas a las mencionadas para los experimentos de referencia.

6.2.7.2 Fotooxidación de AuNC en presencia de Cu_{25}

Se procedió a estudiar a continuación la influencia de la adición de 0,5 ml Cu_{25} en el proceso de fotooxidación de nanocilindros de oro, utilizando luz visible y las demás condiciones experimentales idénticas a las mencionadas para los experimentos de referencia.

6.2.8 Fotooxidación de nanofibras de plata

Como referencia se estudió en primer lugar la acción de la radicación UV y visible en las nanofibras de plata. Para ello, se introdujeron 3 µl de nanofibras de plata, tal y como fueron suministradas por el proveedor, en una cubeta de cuarzo, conteniendo 3 ml de agua desionizada tipo Milli-Q. Después de una adecuada agitación de la muestra, se colocó la cubeta en una caja, aislada de cualquier fuente de luz distinta de la lámpara utilizada (luz UV tipo lápiz con longitud de onda de 254 nm o la fuente de luz visible), de tal manera que la lámpara se disponía en paralelo a la cubeta, a 10 cm de distancia.

6.2.8.1 Fotooxidación de nanofibras de plata en presencia de Cu_{13}

Para este estudio se introdujeron 6µl de nanofibras de plata, tal y como fueron suministradas por el proveedor, en una cubeta de cuarzo, conteniendo 1,5 ml de agua desionizada calidad Milli-Q. Se añadió a continuación 50 µl de la disolución de Cu_{13}. Se cerró la cubeta y se agitó hasta conseguir una buena dispersión.

A continuación, se colocaron ambas cubetas en una caja oscura y se irradiaron con una lámpara de luz UV de 254 nm colocada en paralela a las cubetas, a 10cm de distancia, registrándose la temperatura del recipiente. A las 24 horas de irradiación se tomaron alícuotas para la realización de micrografías de TEM y SEM. Para ello, se dejaron sedimentar por gravedad las fibras de plata irradiadas, durante un día. Después, se tomaron muestras del aglomerado y del sobrenadante por separado.

6.2.8.2 Fotooxidación de nanofibras de plata en presencia de Cu_{25}

Para ello se introdujeron 3 µl de nanofibras de plata, tal y como fueron suministradas por el proveedor, en una cubeta de cuarzo, conteniendo 2,8 ml de agua desionizada calidad Milli-Q. Se añadieron 200 µl de la disolución de clústeres de Cu_{25}. Se cerró la cubeta y se agitó hasta conseguir una buena dispersión. A continuación, se colocaron ambas cubetas aisladas en una caja y se irradiaron con una bombilla de filamento de tungsteno de 60 W, a 10 cm de distancia. De nuevo, se registró la temperatura mediante una sonda conectada a un termómetro. A las 24 horas de irradiación se tomaron alícuotas de la disolución, bien agitada, para realizar micrografías SEM.

6.2.9 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro

Este estudio se realizó por voltametría cíclica (VC) en la región de potenciales entre -0,3 y 0,3 V respecto a un electrodo de cuasi-referencia de oro, a una velocidad de 0,05 V/s. Se mostrará que en esta ventana de potenciales se produce la oxidación de hidrógeno sobre el electrodo de Pt y que no existe ninguna otra reacción de oxidación en los blancos.

Para este estudio, se empleaba una cubeta de cuarzo con un volumen de 30 ml, termostatizada a 28ºC, en la que se introducían tres electrodos. Como electrodo de trabajo y contraelectrodo se utilizaban filamentos de Pt, mientras que el electrodo de pseudoreferencia era un filamento de oro. Tras añadir los reactivos en la celda, se ajustó el pH entre 2 y 3, con HNO_3 1 M. La celda se cerraba con un septum y se hacía circular una ligera corriente de N_2, previa desoxigenación de, al menos, 20 minutos con este mismo gas. Todos los valores que

aparecen en las VC están referidos al potencial de cuasi-referencia de oro (0,5 V respecto del EEH).

6.2.9.1 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro

En primer lugar, se realizó un voltamperograma cíclico de una disolución consistente en 20 ml de AuNC y 6 ml de etanol. Se desoxigenó la muestra con nitrógeno. Posteriormente, para establecer a qué potencial ocurre la oxidación de hidrógeno sobre el electrodo de platino en el medio empleado, se hizo circular pequeñas cantidades de hidrógeno (5 minutos de burbujeo leve) a través de la disolución y se realizaron de nuevo voltamperometrías cíclicas a lo largo del tiempo. Se realizó de nuevo este experimento, pero haciendo pasar una mayor cantidad de hidrógeno a través de la disolución (20 minutos de burbujeo). Posteriormente, se introdujeron en la celda electroquímica otros 20 ml de la disolución de AuNC y 6 ml de etanol. Se desoxigenó la muestra haciendo burbujear N_2 durante 20 minutos y se realizaron voltamperometrías cíclicas entre -0,3 y 0,3 V a una velocidad de 0,05 V/s. A continuación, se expuso la muestra a la radiación de una lámpara de luz ultravioleta (254 nm) y se estudió la evolución de los voltamperogramas a lo largo del tiempo de irradiación.

6.2.9.2 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro y Cu_{13}

En la celda electroquímica, se introdujeron 20 ml de AuNC, 6 ml de etanol y 3ml de Cu_{13}. Se desoxigenó la muestra haciendo burbujear N_2 durante 20 minutos y se realizaron voltamperometrías cíclicas entre -0,1 y 0,3 V a una velocidad de 0,05 V/s. A continuación, se expuso la muestra a la radiación de una lámpara de luz ultravioleta (365 nm) y se estudió la evolución de los voltamperogramas a lo largo del tiempo irradiación.

6.2.9.3 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro y Cu_{25}

En la celda electroquímica, se introdujeron 20 ml de AuNC, 6 ml de etanol y 3 ml de Cu_{25}. Se desoxigenó la muestra haciendo burbujear N_2 durante 20 minutos y se realizaron voltamperometrías cíclicas entre -0,1 y 0,3 V a una velocidad de 0,05 V/s. A continuación, se expuso la muestra a la radiación de una lámpara de luz visible de filamento de tungsteno y se estudió la evolución de los voltamperogramas a lo largo del tiempo de irradiación.

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1 Síntesis de nanocilindros de oro

Los primeros experimentos realizados consistieron en la reproducción de la síntesis de los nanocilindros de oro en las condiciones recogidas por Yasser et al. en la referencia [22] a fin de poder utilizar los datos obtenidos como comparación con los encontrados al variar el soporte y la longitud de onda de irradiación.

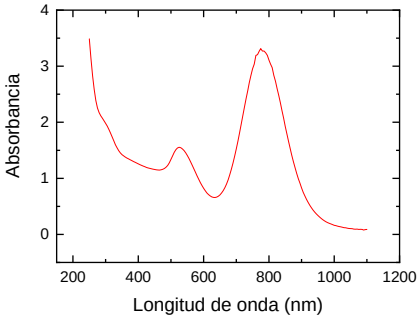


Figura 30. Espectro de absorbancia de nanocilindros de oro.

La Figura 25 muestra el espectro de absorción UV-Vis típico de estos nanocilindros. Como vemos presenta dos máximos de absorción a 530 y 780 nm, que se corresponden con las bandas plasmónica superficiales transversal y longitudinal, respectivamente.

Este espectro se corresponde con la muestra recién sintetizada, sin ningún proceso de separación o limpieza, tal y como será usada en los subsiguientes experimentos.

El número de nanocilindros representa un 70% del total de nanopartículas encontradas en las micrografías de TEM (ver Figura 31). Poseen una longitud media de 32 ± 10 nm y un diámetro medio de 10,3 ± 1,8 nm, tal y como se puede apreciar en las correspondientes distribuciones en la Figura 32.

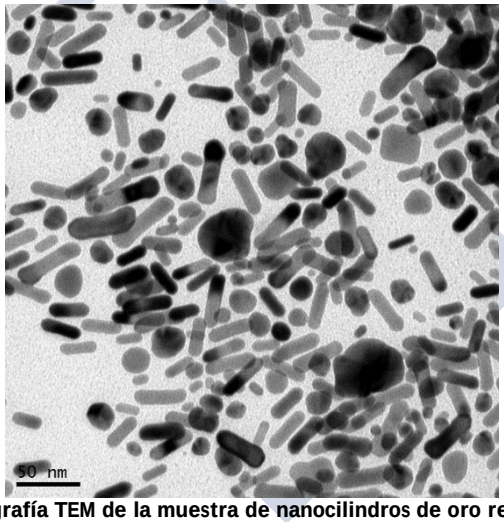


Figura 31. Micrografía TEM de la muestra de nanocilindros de oro recién sintetizada.

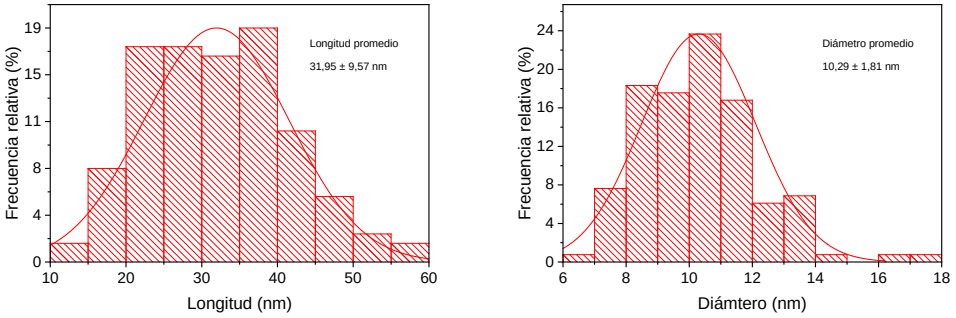


Figura 32. Distribuciones de longitudes y diámetros de los nanocilindros de oro.

6.3.2 Irradiación de nanocilindros de oro

Las muestras de nanocilindros de oro sintetizadas fueron sometidas a irradiación a diferentes longitudes de onda, mientras se estudiaba la evolución de su espectro de absorción con el tiempo. Se encontró que la muestra de nanocilindros, tal y como es sintetizada, solo responde a la radiación de longitud de onda de 254 nm. Sin embargo, estas muestras permanecieron estables al ser irradiadas con luz visible o luz de 365 nm de longitud de onda durante, al menos, 7 días. Durante ese tiempo su espectro de absorción no sufrió cambio alguno.

Se muestran a continuación los datos correspondientes a la irradiación de los nanocilindros con luz de 254 nm de longitud de onda. La evolución del espectro de absorbancia puede observarse en la Figura 33. Se aprecia una clara disminución de la absorbancia de las dos bandas plasmónicas, si bien la primera en desaparecer completamente es la banda longitudinal.

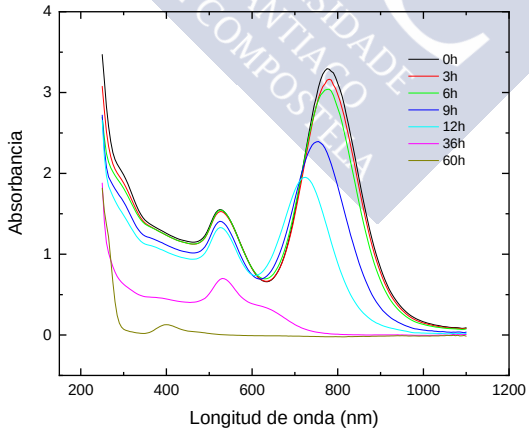


Figura 33. Evolución del espectro de absorbancia UV-Vis de los nanocilindros de oro durante el tiempo de irradiación con luz UV de λ=254 nm.

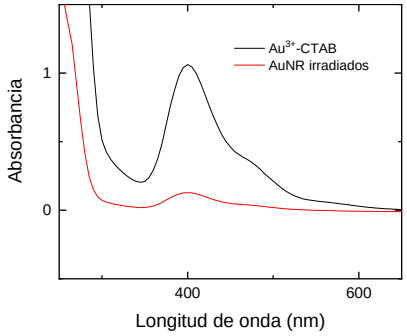


Figura 34. Comparación de las absorbancias de la muestra de AuNC irradiada durante 48h a 254nm y el complejo Au^{3+}-CTAB.

Por último, tras 60 horas de irradiación, se manifiesta una nueva banda de absorción con máximo a 400 nm y un hombro a 460 nm. Esta banda se atribuye a la absorción del complejo Au^{3+}-CTAB. En la Figura 29 puede verse una comparación del espectro de los nanocilindros de oro irradiados durante 60 horas con el espectro del complejo, obtenido de una disolución 1mM de $HAuCl_4$ y 0,2 M de CTAB. Por lo tanto, podemos concluir que las nanopartículas de oro son oxidadas de Au^0 a Au^{3+} al someterlas a irradiación de 254 nm. Esta evolución de las muestras puede observarse también a simple vista, pues la disolución inicial de nanocilindros de oro presenta un color violeta, luego va perdiendo intensidad al ser irradiada hasta quedar transparente y, por último, se vuelve amarillenta, siendo ese color amarillo semejante al que presenta la disolución de Au^{3+} y CTAB.

Se puede apreciar que la disminución de la absorbancia comienza (y es más rápida su evolución) en la banda longitudinal. Esto es indicativo de que los nanocilindros se empiezan a acortar por las puntas, donde se sitúan los clústeres de $Ag_{2\text{-}3,}$ hasta que prácticamente se convierten en esferas que acaban de oxidarse completamente[23].

6.3.2.1 Irradiación de nanocilindros de oro en presencia de Cu_{13}

Si bien no se observa fotocorrosión en los nanocilindros de oro al ser irradiados con una longitud de onda de 365 nm, este fenómeno se puede producir al añadir clústeres de cobre 13 átomos (Cu_{13}) en la disolución.

En la Figura 35 se observa la evolución temporal de la absorción de la muestra de AuNC en presencia de clústeres Cu_{13} al ser iluminados con una longitud de onda de 365 nm. La absorbancia disminuye empezando (y siendo más rápida) por la banda longitudinal. Las nanopartículas acaban por disolverse completamente al cabo de 8 días, como puede apreciarse con la aparición del pico característico del complejo Au^{3+}-CTAB.

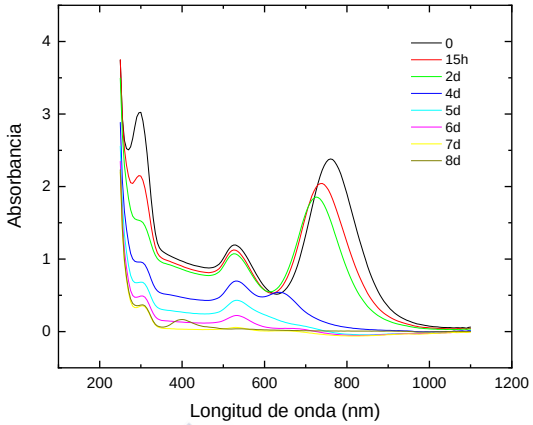


Figura 35. Evolución del espectro ultravioleta visible de la disolución de AuNC conteniendo Cu_{13} con el tiempo de irradiación (365nm).

Se ve que el sistema ahora es sensible a la luz de 365 nm de longitud de onda gracias a la introducción de los clústeres de Cu_{13}, que poseen un bandgap de 3,35 eV calculado según el modelo de Jellium (Ver apartado 6.2.5). Este bandgap es menor que el que presentan los clústeres de $Ag_{2\text{-}3}$ ($Eg > 3{,}5\ eV$) y, de esta manera, la luz de 365 nm de longitud de onda, cuyos fotones poseen una energía de 3,40 eV son capaces de excitar el clúster de Cu_{13} presente en la disolución. El mecanismo por el cual los nanocilindros se fotooxidan sería el mismo que el propuesto para los clústeres de plata, tal y como se expone a continuación (Figura 36).

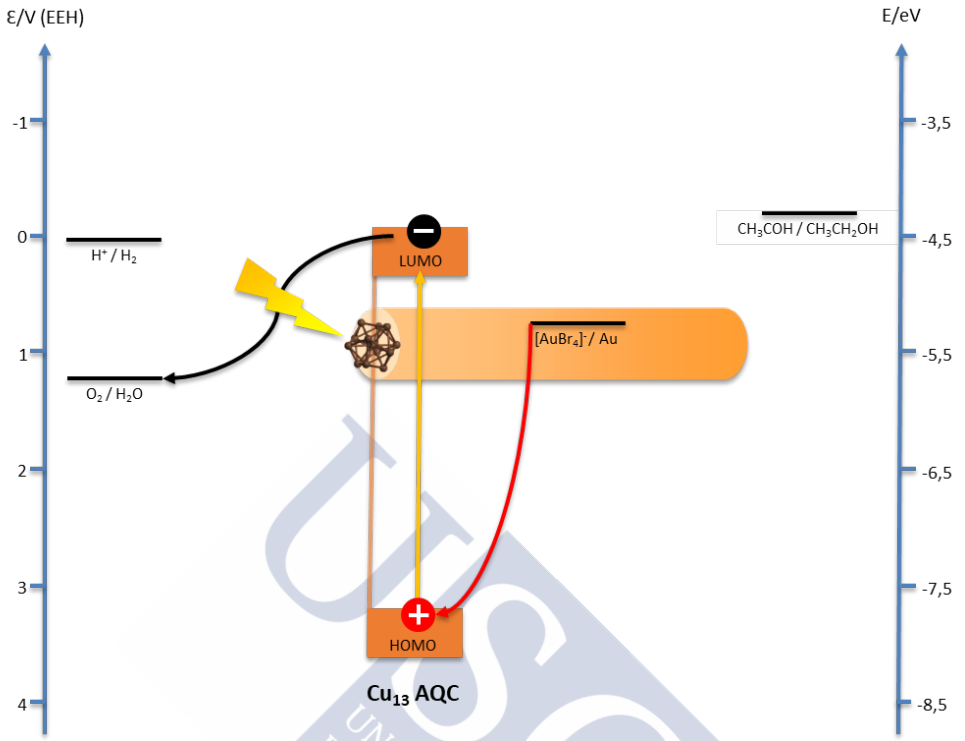


Figura 36. Esquema de la fotocorrosión de nanopartículas de oro. En él se representan el bandgap del clúster de Cu_{13}, el nanocilindro de oro en su nivel de Fermi, los tránsitos electrónicos mediante flechas, y las energías de los procesos redox implicados mediante líneas situadas a la altura correspondiente a su energía. Las escalas de potencial electroquímico y el potencial absoluto se sitúan a la izquierda y a la derecha, respectivamente.

En el momento en el que el clúster de Cu_{13} absorbe un fotón de energía suficiente, genera un electrón en su orbital LUMO y un hueco en su orbital HOMO. La partícula se oxida al ceder electrones que capta el hueco de potencial muy oxidante (hasta 3,5 V respecto EEH) tal y como está simbolizado por la flecha roja en la Figura 36. Es de esperar que este tránsito electrónico sea muy rápido, debido a la alta disponibilidad de electrones libres en la superficie de la nanopartícula metálica y el contacto directo de los huecos generados en el clúster, que posee prácticamente todos sus átomos en la superficie en contacto con el metal. Por otro lado, el electrón fotogenerado será captado por el oxígeno presente en disolución (flecha negra en Figura 36), que es la especie más oxidante presente en la disolución.

El hecho de que la banda plasmónica que desaparezca de forma más rápida sea la longitudinal implica que la fotocorrosión comienza por las puntas y, por tanto, que los clústeres de Cu_{13} se sitúan preferentemente en las puntas de los nanocilindros de oro.

6.3.2.2 Irradiación de nanocilindros de oro en presencia de Cu_{25}

Ya hemos comentado que los nanocilindros de oro, tal y como son sintetizados, no son sensibles a la luz visible, es decir, no presentan ningún tipo de variación en su espectro después de ser irradiados durante, al menos, 7 días.

Para poder producir la fotocorrosión de estas nanopartículas con una longitud de onda de más de 400 nm (menos de 3,10 eV), es necesario emplear clústeres de mayor tamaño que, por tanto, poseen una banda prohibida más pequeña. Es el caso de los clústeres de cobre de 20 átomos (Cu_{25}) empleados aquí, que presentan una banda prohibida de 2,58 eV.

En la Figura 37 se puede observar la evolución del espectro de absorbancia de los nanocilindros de oro al ser irradiados con luz visible en presencia de clústeres de Cu_{25}. Si bien durante las primeras 36 horas se aprecia una disminución en la absorbancia de las dos bandas plasmónicas, a partir de ese tiempo, la absorbancia se estabiliza y no evoluciona más. Podemos decir, por lo tanto, que no se logra una fotocorrosión completa de los NCs, tal como se observó con los clústeres más pequeños irradiando con luz UV.

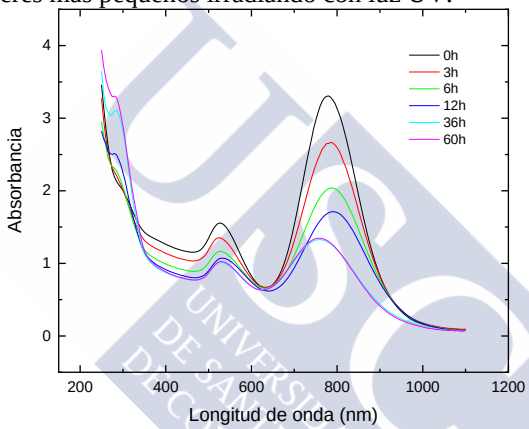


Figura 37 Evolución del espectro ultravioleta visible de la disolución de AuNC conteniendo Cu_{25} con el tiempo de irradiación (luz visible).

La explicación a la falta de fotocorrosión puede encontrarse en la posición de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) de los clústeres de Cu_{25} añadidos. En la Figura 38 se puede observar que el electrón fotogenerado, localizado en el LUMO del clúster de cobre, posee un potencial muy parecido al potencial de reducción de oxígeno. Además, teniendo en cuenta la incertidumbre asociada al cálculo de las energías de estos clústeres en disolución (simbolizada en el gráfico por el grosor de las líneas de los orbitales HOMO y LUMO), el potencial electroquímico de este electrón podría no ser suficiente como para producir la reducción. Si eliminamos la posibilidad de reducción del oxígeno (flecha negra con aspa roja en Figura 38), el electrón tendría una gran probabilidad de recombinarse con el hueco del clúster, de forma que se perdería la posibilidad de oxidación por el mismo Esto explicaría que no se produzca la fotocorrosión del nanocilindro de oro con clústeres de Cu_{25} al ser irradiados con luz visible. La explicación del cambio inicial que se observa, tanto en la disminución de la intensidad de las banda plasmónicas como el desplazamiento batocrómico de las mismas podría explicarse por el cambio de forma de los cilindros, ya que podría tener

lugar la reducción del oro en forma catiónica (probablemente en forma de Au^+) que queda sin reaccionar en la síntesis de los AuNCs (que según la bibliografía puede llegar a ser del orden del 25% del total del oro utilizado en la síntesis). En este caso, los cationes de Au^+ podrían ser reducidos a Au(0) ($E° = 1{,}7\ V$) por los fotoelectrones generados en los clústeres e incorporados los átomos de Au(0) a los NCs, con lo que cambiarían de forma. Es de destacar que esos iones Au^+ no estarían complejados con los iones Br^-, ya que en ese caso el potencial redox es de ≈1 V y no podrían ser reducidos por los fotoelectrones ($E° \approx > 1V$).

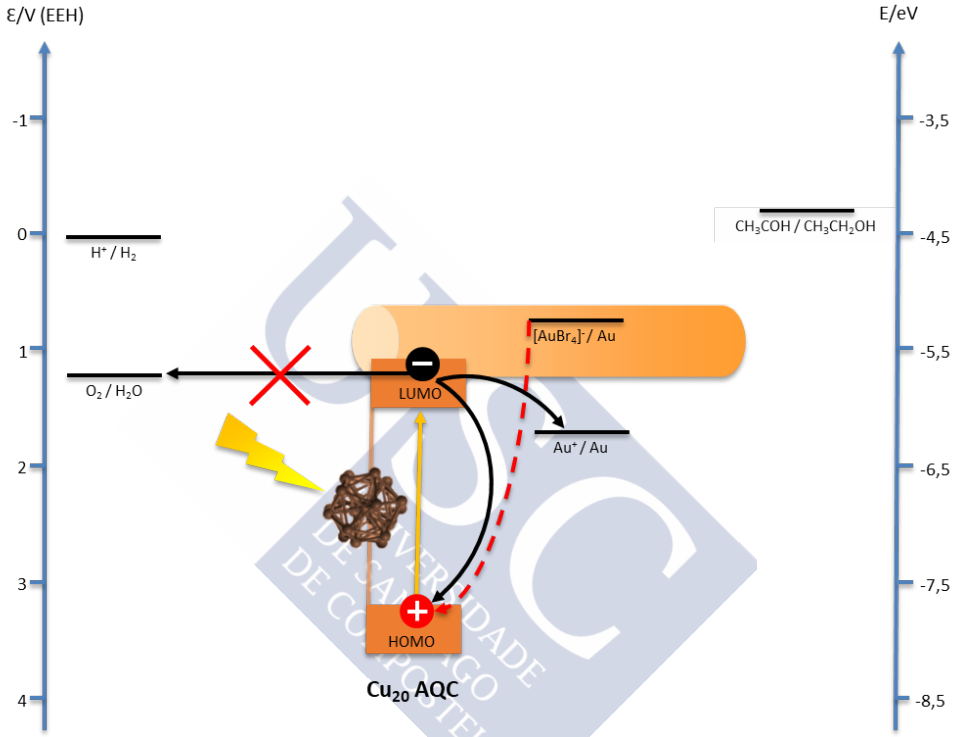


Figura 38. Esquema representando el sistema fotocatalítico compuesto de nanocilindros de oro en presencia de clústeres de Cu_{25}. En él se representan el bandgap del clúster de Cu_{25}, el nanocilindro de oro en su nivel de Fermi, los posibles tránsitos electrónicos mediante flechas, y las energías de los procesos redox implicados mediante líneas situadas a la altura correspondiente a su energía. Las escalas de potencial electroquímico y potencial absoluto se sitúan a la izquierda y a la derecha, respectivamente.

6.3.3 Irradiación de nanofibras de plata

A fin de comprobar si el proceso de fotocorrosión puede tener lugar en otras nanopartículas de otros metales, se procedió a la irradiación de nanofibras de plata con luz ultravioleta de 254 nm de longitud de onda en ausencia de clústeres.

La evolución del espectro de absorbancia de las nanofibras de plata durante el tiempo de irradiación con luz UV se muestra en la Figura 39. Se puede apreciar que la absorbancia

disminuye en el tiempo hasta el sexto día, en el que se estabiliza. Esta disminución se corresponde también con un menor grado de dispersión de las nanopartículas de plata en disolución. A lo largo del tiempo de irradiación, las nanopartículas van formando pequeños agregados que no se redispersan en su totalidad.

Es sabido que la polivinilpirrolidona (PVP), el polímero que recubre y protege a las nanofibras de plata suministradas por el proveedor,, se degrada por al ser irradiada con luz UV[38,39]. Existen numerosos trabajos sobre la degradación fotocatalítica de PVP que, si bien tiene lugar en presencia de semiconductores[40,41] o nanopartículas metálicas[42], dan cuenta también de la degradación con la luz UV que presenta este polímero. Por tanto, sería posible que la disminución de la absorbancia encontrada aquí sea debida a una degradación de la PVP que recubre las nanofibras de plata y provoca que estas se aglomeren, precipitando en el recipiente, con lo que la concentración de las mismas dispersas en el medio disminuye y, por ende, la absorbancia.

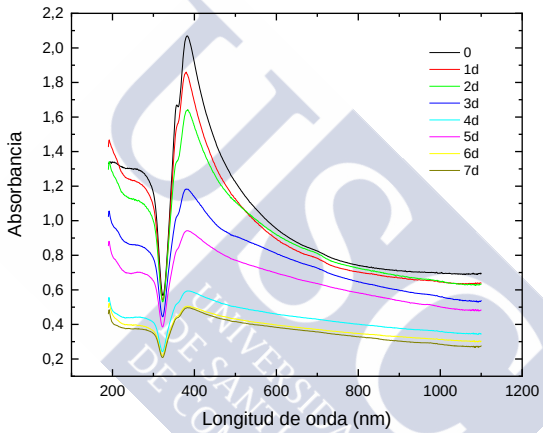


Figura 39. Evolución del espectro de absorción de nanofibras de plata irradiadas con luz UV (254nm).

Para intentar comprobar este hecho, se analizaron alícuotas de las muestras irradiadas por SEM. Algunas de estas micrografías están recogidas en la Figura 40. Se puede observar que existen agregados de fibras de plata que no existían en la disolución stock de partida (Figura 40 A). A aumentos mayores, se puede apreciar que estas agrupaciones de fibras presentan restos de PVP degradada, incluso antes de que la propia fuente de electrones del microscopio tenga tiempo de provocar este mismo efecto (Figura 40 B, C y D). Al cabo de cierto tiempo de medida en la misma zona del soporte de SEM, también se pueden apreciar en la muestra pequeñas formaciones de plata que no estaban en las muestras iniciales, por lo que parece que se han formado durante el proceso de medida. La razón de este hecho, de nuevo –de forma semejante a los AuNCs-, puede deberse a la presencia de iones plata sin reducir en las muestras de las nanofibras. Aunque estas muestras se han sometido a varios procesos de lavado (según indicaciones del proveedor) para eliminar los iones Ag^{+} que no han reaccionado, podrían quedar complejados/coordinados en el interior de la PVP que protege a las nanofibras.

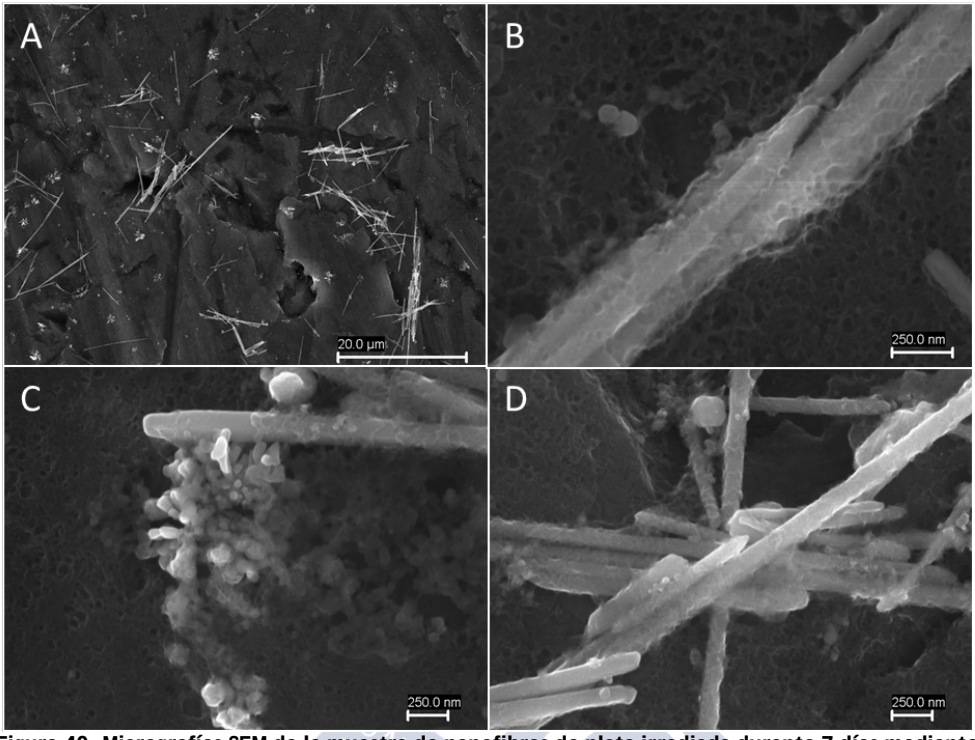


Figura 40. Micrografías SEM de la muestra de nanofibras de plata irradiada durante 7 días mediante luz UV (254nm).

6.3.3.1 Irradiación de nanofibras de plata en presencia de Cu_{13}

A fin de comprobar si los clústeres pueden fotooxidar las nanofibras de plata, se añadieron a la muestra de plata clústeres de Cu_{13}.

En primer lugar, se muestra en la Figura 1 cómo evoluciona en este caso el espectro de absorción con el tiempo, apreciándose una rápida desaparición de la absorción debida a las nanofibras. Esta disminución es mucho más rápida que la mostrada por las nanopartículas en ausencia de clústeres.

Para obtener más información acerca del proceso, se tomaron alícuotas a distintos tiempos de irradiación que fueron analizadas por SEM. Como se puede ver en la micrografía electrónica de la Figura 42, las muestras presentan grandes cantidades de un sólido, que se corresponde con plata, según se deduce del análisis elemental obtenido por la fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX). De nuevo sería válido el razonamiento anterior para explicar la existencia del sólido generado, aunque en este caso la presencia de los clústeres provoca no solo la degradación de la PVP, sino también la fotooxidación de las nanofibras, con lo que el proceso de formación de nuevas partículas se ve favorecido.

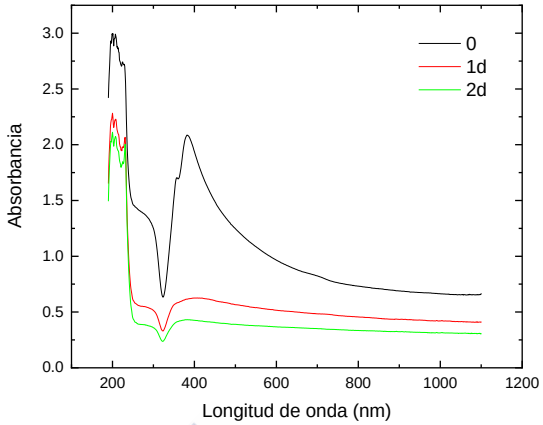


Figura 41. Evolución del espectro de absorción de nanofibras de plata al ser irradiadas con luz UV (254nm) en presencia de clústeres de cobre Cu_{13}.

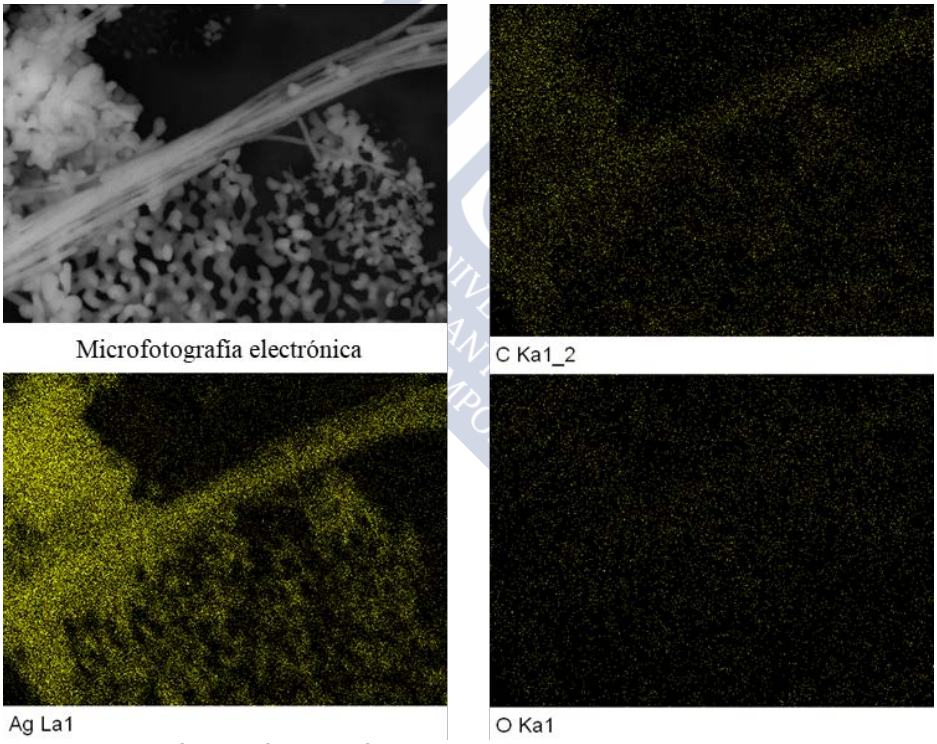


Figura 42. Micrografía electrónica y análisis elemental de C, Ag y O obtenido por EDX de la muestra de nanofibras de plata irradiada 48 horas en presencia de Cu_{13}.

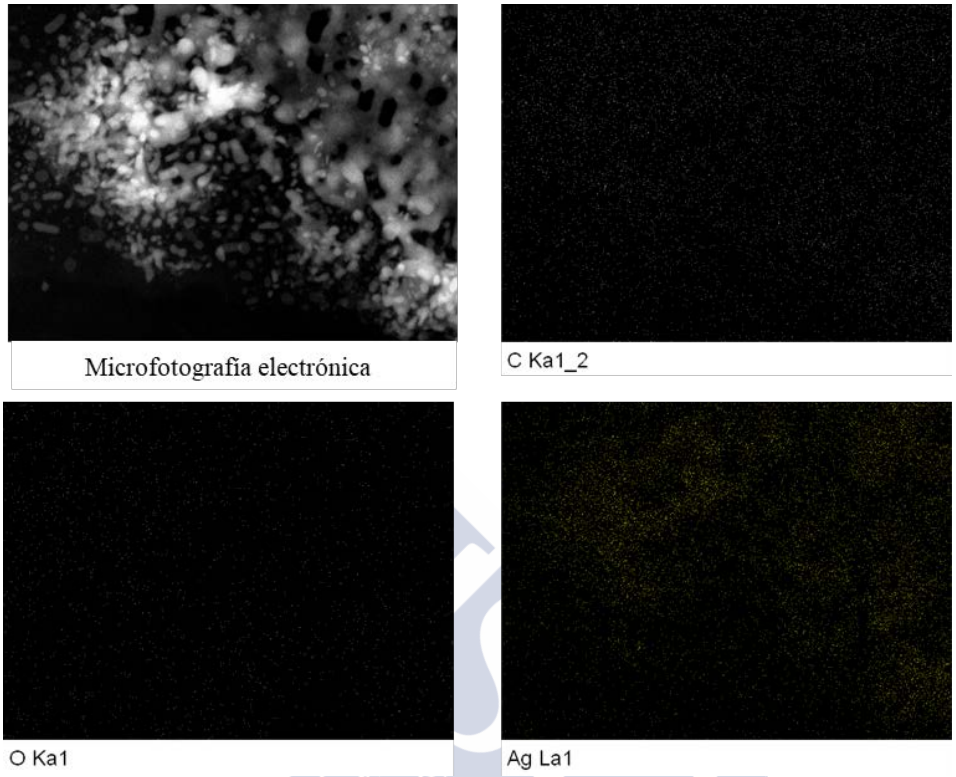


Figura 43. Micrografía electrónica y análisis elemental de C, Ag y O obtenido por EDX del sobrenadante de la muestra de nanofibras de plata irradiada 48 horas en presencia de Cu_{13}.

A fin de obtener más información sobre el proceso, se analizaron por TEM muestras irradiadas durante 24 horas. Los resultados se muestran en la Figura 44. Se pueden apreciar numerosas nanopartículas esféricas y de otras geometrías que no se encontraban previamente en la muestra. Además, gran parte de las fibras poseen tanto pequeñas muescas como formaciones de plata en su superficie. Con ello, se corrobora la existencia de rápidos procesos fotocorrosión y reducción de las muestras con la formación de nuevas estructuras. Es de destacar que la reducción de los iones Ag^+ puede ser debida, tanto a la acción reductora que de la PVP al ser irradiada con la luz UV[43] como a los propios fotoelectrones generados por los clústeres que, aunque pueden ser desactivados por el oxígeno disuelto, por su mayor concentración y proximidad pueden ser también serlo por los iones Ag^+.



Figura 44. Micrografía electrónica (TEM) de la muestra de nanofibras de plata irradiada 24 horas en presencia de Cu_{13}.

El mecanismo de fotooxidación propuesto sería entonces análogo al correspondiente a los nanocilindros de oro irradiados con luz UV. En este caso la irradiación con luz de 254 nm es capaz de excitar los clústeres de Cu_{13} tal como se observa en la Figura 45. El hueco fotogenerado capta electrones de la nanopartícula de plata, provocando su oxidación y la liberación de iones Ag^+ en disolución. Por otro lado, el electrón fotogenerado sería captado por el oxígeno disuelto (flecha negra sólida), así como también por los propios iones de Ag^+ (flecha negra punteada).

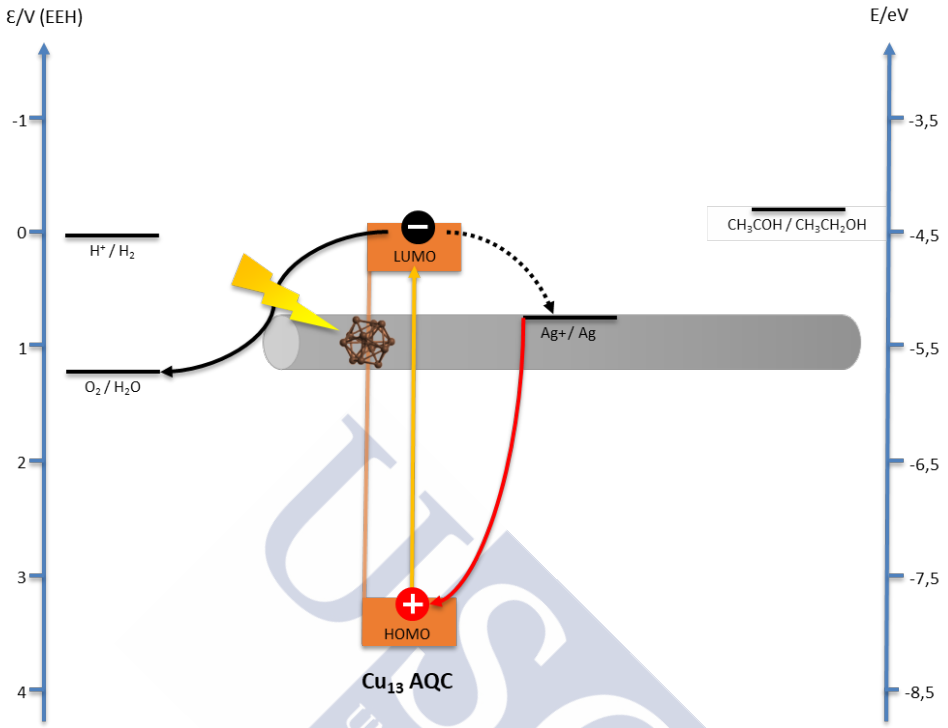


Figura 45. Esquema de la fotocorrosión de nanopartículas de plata con luz UV en presencia de Cu_{13}. En él se representan el bandgap del clúster de Cu_{13}, la nanofibra de plata en su nivel de Fermi, los tránsitos electrónicos mediante flechas, y las energías de los procesos redox implicados mediante líneas situadas a la altura correspondiente a su energía. Las escalas de potencial electroquímico y potencial eléctrico se sitúan a la izquierda y a la derecha respectivamente.

6.3.3.2 Fotooxidación de nanofibras de plata con luz visible en presencia de Cu_{25}

Como último experimento de fotocorrosión se procedió a estudiar la posibilidad de producir la fotooxidación de las nanofibras de plata por acción de luz visible. Dado que las estas nanopartículas son estables bajo este tipo de radiación, se añadieron a la disolución clústeres de Cu_{25}. La evolución del espectro UV-Visible puede verse en la Figura 46. Se puede apreciar una clara disminución de la absorbancia que, sin embargo, se detiene a partir del segundo día de irradiación.

Si analizamos por TEM las muestras irradiadas durante 2 días (Figura 47) nos encontramos con una situación similar al caso de las nanofibras irradiadas con luz UV en ausencia de clústeres. Estas nanopartículas se aglomeran formando pequeños agregados en los que se aprecia una pequeña degradación de la PVP que las recubre, incluso antes de que esta se dañe por acción del haz de electrones del microscopio. También se pueden apreciar pequeñas formaciones de plata, fruto probable de la reducción de los iones Ag^+ existentes en las muestras por la activación de la PVP mediante la irradiación.

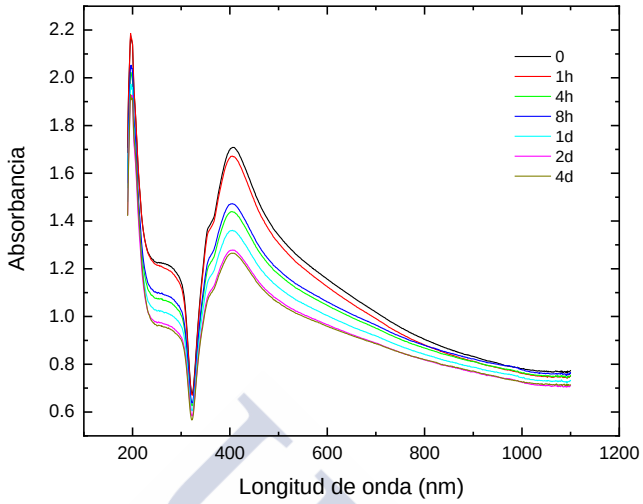


Figura 46. Evolución del espectro de absorción de nanofibras de plata al ser irradiadas con luz visible en presencia de clústeres de cobre Cu_{25}.

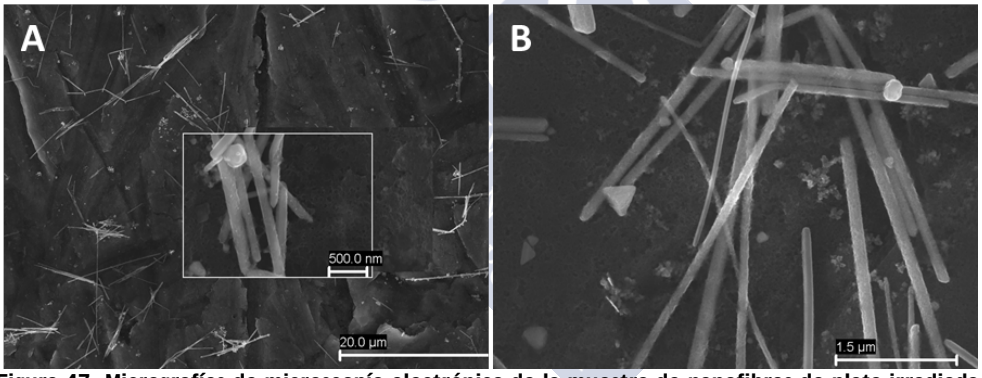


Figura 47. Micrografías de microscopía electrónica de la muestra de nanofibras de plata irradiada durante 2 días con luz visible en presencia de clústeres de Cu_{25}.

Tal y como ocurría con los nanocilindros de oro irradiados con luz visible en presencia de estos mismos clústeres, el alineamiento de bandas parece no favorecer la fotooxidación de las nanopartículas. Como se puede apreciar en el esquema de la Figura 48, una vez el clúster de cobre es excitado por absorción de un fotón de suficiente energía, su potencial puede no ser suficiente para provocar la reducción del oxígeno En ese caso, este electrón sólo podría recombinarse con el hueco y de esa forma no habría fotocorrosión. Únicamente se observará entonces un pequeño cambio debido a lo iones Ag+ presentes en las muestras, pero ese proceso se para en el momento en que todos esos iones se reduzcan, tal como se observa que ocurre en los espectros de absorción (Figura 46).

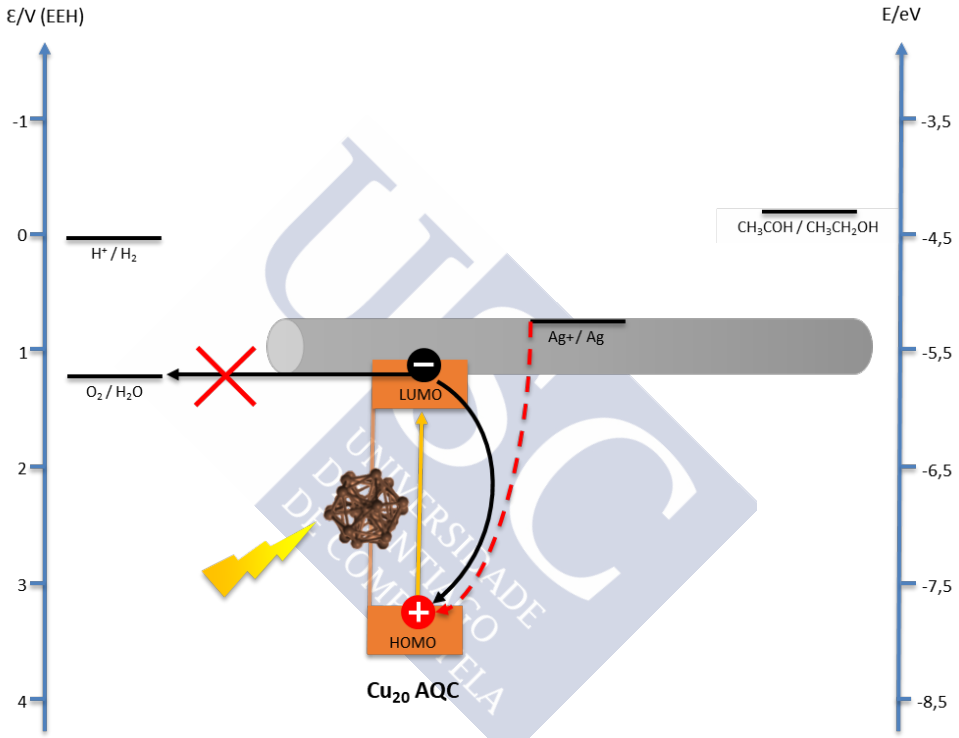


Figura 48. Esquema de la fotocorrosión de nanopartículas de plata con luz visible en presencia de Cu_{25}. En él se representan el bandgap del clúster de Cu_{13}, la nanofibra de plata en su nivel de Fermi, los tránsitos electrónicos mediante flechas, y las energías de los procesos redox implicados mediante líneas situadas a la altura correspondiente a su energía. Las escalas de potencial electroquímico y potencial absoluto se sitúan a la izquierda y a la derecha, respectivamente.

6.3.4 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro

En la Figura 49 se representa una voltametría cíclica llevada a cabo con la muestra de nanocilindros de oro a la que se le ha añadido etanol, abierta a la atmósfera, con objeto de seleccionar la ventana de potencial adecuada para el trabajo. En dicha figura se puede observar un pico de oxidación (+0,66 V) y un pico de reducción (-0,35 V). El pico de

oxidación y el pico de reducción forman un par redox, que podría deberse a la oxidación reversible de $Au^0 \rightarrow Au^+ + 1e^-$ sobre el electrodo de Pt, lo que se comprobó por la correlación entre la carga de ambos picos llevando a cabo CV hasta diferentes límites del potencial de inversión. Se observa además el comienzo de la reducción de protones a partir de -0,6 V. En el intervalo entre -0,1 y 0,4 V la muestra no presenta ningún pico de oxidación (Figura 50) lo que permite llevar a cabo los estudios de oxidación de hidrógeno (HOR), en dicho intervalo.

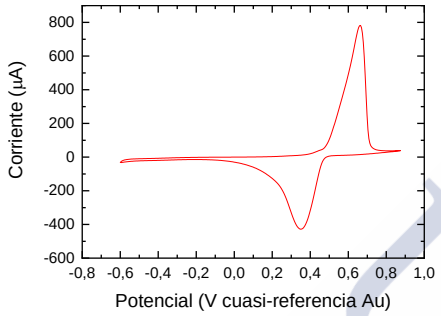


Figura 49. Voltametría cíclica de nanocilindros de oro y etanol.

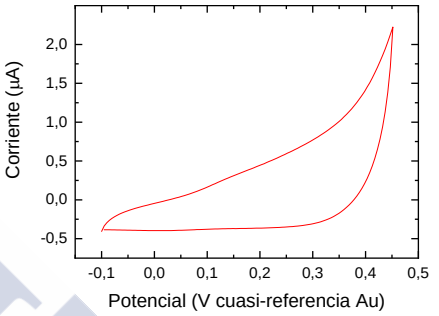


Figura 50. Voltametría cíclica de nanocilindros de oro y etanol en la ventana de potencial de trabajo

A continuación, se procedió a localizar el potencial de oxidación del hidrógeno que las muestras puedan fotoproducir sobre el hilo de platino de trabajo. A este propósito, se realizaron voltametrías cíclicas de la muestra sin irradiar, pero en presencia de H_2 introducido de forma externa. Los resultados se muestran en la Figura 51, donde se puede apreciar el voltamperograma de la disolución a través de la cual se ha hecho pasar hidrógeno hasta saturación, mientras que la Figura 52 muestra el voltamperograma de una disolución en la que se ha burbujeado lentamente una pequeña cantidad de hidrógeno a tiempo 0 y una hora después de haber cesado la corriente del gas. Se puede apreciar un pico de oxidación a 0,16 V en la disolución saturada del gas, mientras que a concentraciones menores de H_2 se observa un corrimiento de la señal a potenciales más positivos. De este modo se localiza la posición del pico de oxidación de hidrógeno en el intervalo de potenciales entre 0,16 y 0,20 V. Es preciso mencionar que el pico catódico que se observa en ocasiones a potenciales cercanos a 0,15 V puede deberse a la reducción de protones generados localmente una vez se oxida el H_2 sobre el electrodo de trabajo.

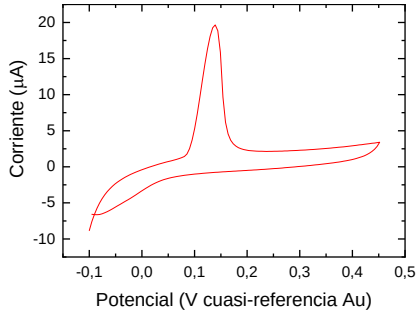


Figura 51. Voltametría cíclica de la disolución de nanocilindros de oro y etanol saturada con H_2.

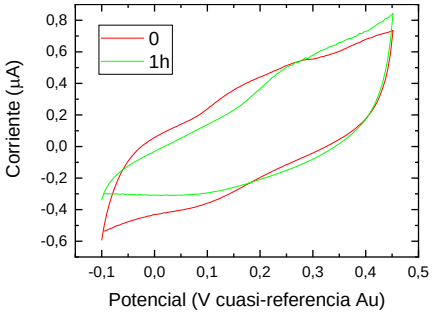


Figura 52. Voltametría cíclica de la disolución de nanocilindros de oro y etanol con burbujeo de H_2 (rojo) y una hora después de haber sido burbujeado (verde).

Una vez estudiada la oxidación de hidrógeno sobre el electrodo de platino se procedió a irradiar otra muestra de nanocilindros de oro en presencia de etanol después de haber sido desoxigenada. La Figura 53 muestra el estudio electroquímico de esta disolución, realizado mediante voltamperometrías cíclicas a lo largo del tiempo mientras la muestra es irradiada con luz ultravioleta de 254 nm.

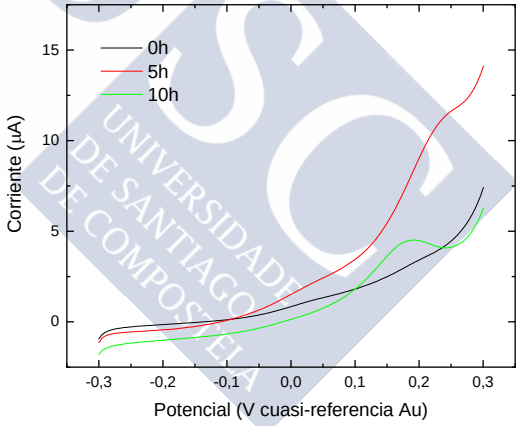


Figura 53: Barridos de ida del VC de una disolución de AuNCs a diferentes tiempos de irradiación con luz de 254nm.

Se puede observar la aparición de un pico de oxidación en torno a 0,2 V, que evoluciona con el tiempo. En un primer momento existe una menor cantidad de hidrógeno y, de forma análoga al blanco realizado, la oxidación de hidrógeno aparece en torno a 0,20 V. Al cabo de 10h de irradiación el potencial de oxidación se desplaza hasta 0,18 V. El mecanismo mediante el cual los nanocilindros de oro producen hidrógeno ha sido publicado[22] y su discusión se recoge en la sección 6.1 (ver esquema en Figura 19).

A continuación, se procederá a comprobar si es posible que los nanocilindros de oro en presencia de clústeres de distinto tamaño sean capaces de generar hidrógeno al ser irradiados con distintas longitudes de onda.

6.3.4.1 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro y Cu_{13}

La muestra de nanocilindros de oro, tal y como es sintetizada, conteniendo clústeres de Ag_3, no muestra evolución de hidrógeno al ser irradiada con luz ultravioleta de 365nm de longitud de onda, lo cual es lógico porque estos clústeres no absorben a esa longitud de onda. La energía de los fotones (3,4 eV) es menor a la de su bandgap (3,7 eV) Sin embargo, si a la disolución de nanocilindros de oro con etanol, se incorporan clústeres de Cu_{13}, entonces se puede observar, al cabo de 12h, la aparición de una corriente anódica en torno a 0,16 V. La voltamperometría cíclica correspondiente a este experimento se muestra en la Figura 54.

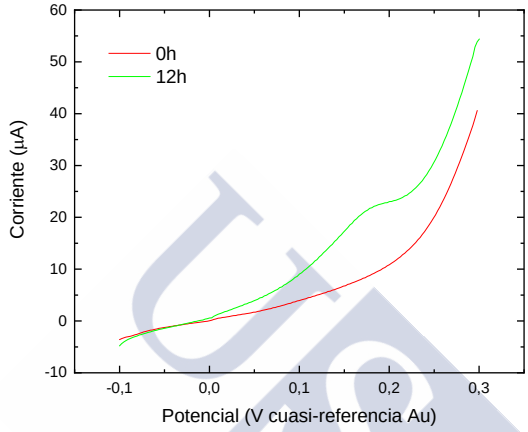


Figura 54. Voltamperometrías cíclicas de nanocilindros de oro en presencia de etanol y Cu_{13} a distintos tiempos de irradiación con luz ultravioleta de 365nm.

Es preciso tener en cuenta que los clústeres de Cu_{13}, tras absorber un fotón de suficiente energía pueden generar un fotoelectrón cuyo potencial podría ser suficiente para reducir los protones en disolución (ver Figura 55). Sin embargo, existe la posibilidad de que estos electrones se acumulen en el nanocilindro, que actuaría como condensador almacenando la carga eléctrica, aumentando su nivel de Fermi hasta alcanzar un potencial suficiente para reducir los protones, si es que el propio clúster no puede electrorreducir directamente a los protones del medio.

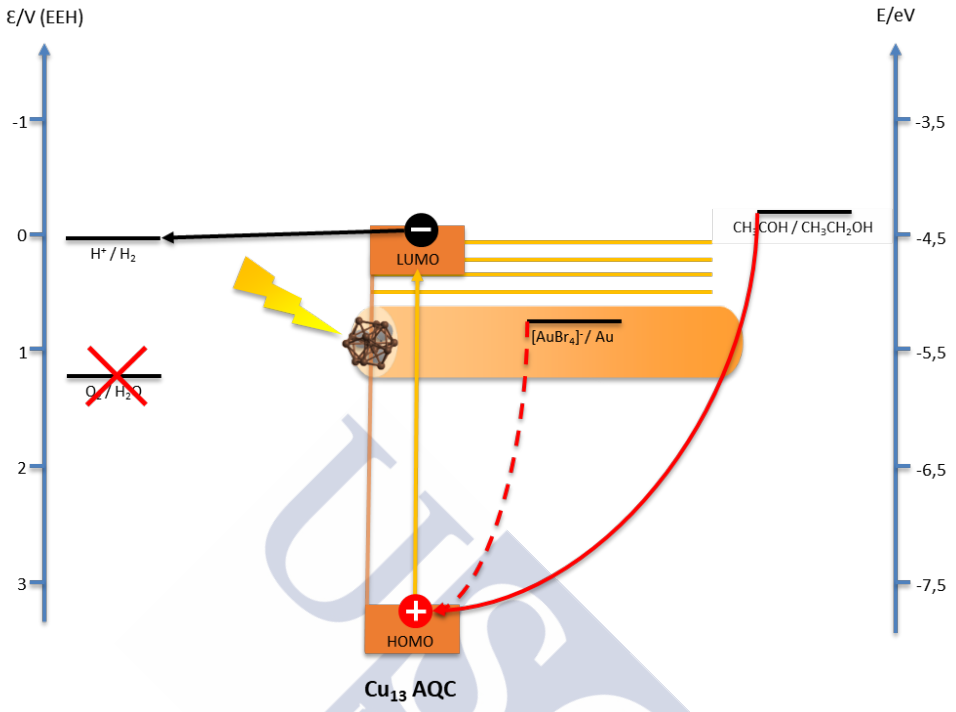


Figura 55. Esquema de la producción de hidrógeno por nanopartículas de oro irradiadas con luz de 365nm de longitud de onda en presencia de Cu_{13}. Se representan el bandgap del clúster de Cu_{13}, la flecha que indica la posible reducción directa de los protones, el nanocilindro de oro con su nivel de Fermi y cómo podría aumentar éste hasta alcanzar el potencial de reducción de H_2, los tránsitos electrónicos mediante flechas y las energías de los procesos redox implicados mediante líneas situadas a la altura correspondiente a su energía. Las escalas de potencial electroquímico y el potencial absoluto se sitúan a la izquierda y a la derecha, respectivamente.

6.3.4.2 Fotoproducción de hidrógeno con nanocilindros de oro y Cu_{25}

Por último, se procedió a comprobar la posibilidad de producir hidrógeno por medio de la irradiación de nanocilindros de oro con luz visible, en presencia de Cu_{25}.

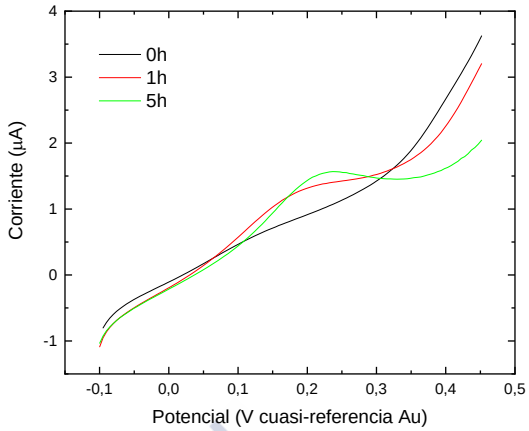


Figura 56. Voltamperometrías cíclicas de nanocilindros de oro en presencia de etanol y Cu_{25} a distintos tiempos de irradiación con luz visible.

De nuevo, se observa la aparición un pico de oxidación en torno a 0,2 V a partir de una hora de irradiación, que se puede asignar a la oxidación de hidrógeno sobre platino, aunque esta vez se observa al irradiar la muestra con luz visible.

La producción de hidrógeno con luz visible por medio de clústeres de Cu_{25} resulta termodinámicamente imposible, dado que el electrón promocionado al LUMO no posee potencial suficiente para ello (ver Figura 57). La formación de hidrógeno con luz visible se explica si se tiene en cuenta que la muestra de Cu_{25} tiene también clústeres más pequeños, de 8 y 13 átomos. Es posible que los clústeres de Cu_{13} aprovechen las longitudes de onda más energéticas de la luz visible para producir la reducción de los protones y la liberación de H_2, según el esquema de la Figura 55.

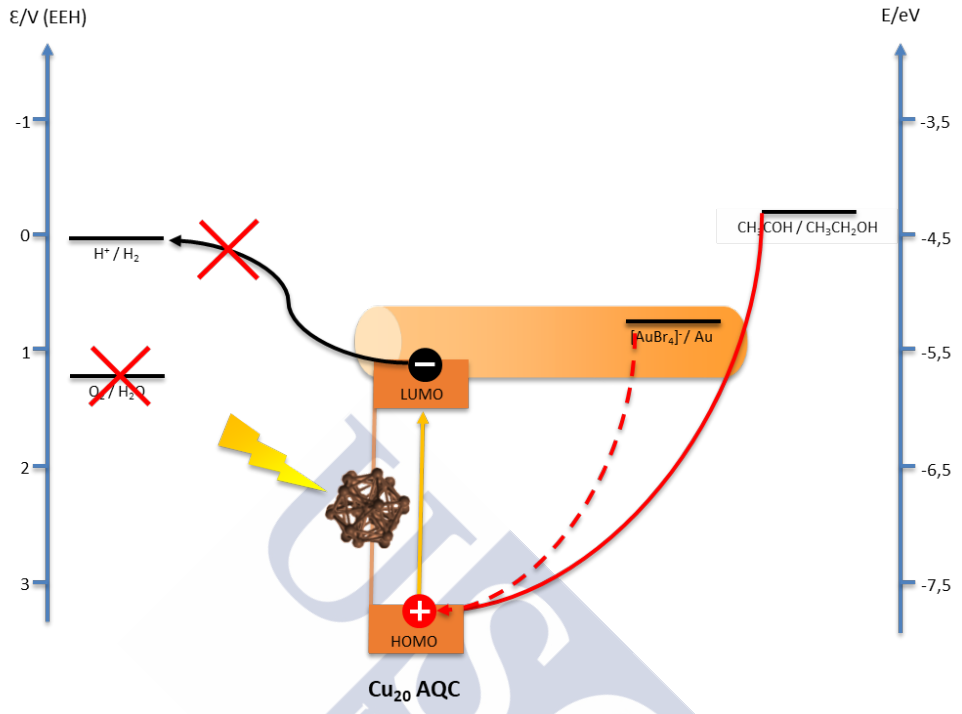


Figura 57. Esquema de la producción de hidrógeno por nanopartículas de oro irradiadas con luz visible de longitud de onda en presencia de Cu_{25}. Se representan el bandgap del clúster de Cu_{25}, los tránsitos electrónicos mediante flechas y las energías de los procesos redox implicados mediante líneas situadas a la altura correspondiente a su energía. Las escalas de potencial electroquímico y el potencial absoluto se sitúan a la izquierda y a la derecha, respectivamente. La flecha negra con el aspa roja indica que el proceso de reducción de protones mediante acción directa del electrón en el LUMO del clúster es termodinámicamente imposible.

6.4 Conclusiones

En este capítulo se ha mostrado como clústeres de plata y cobre son capaces de fotooxidar las nanopartículas metálicas de oro y plata, es decir, ha sido posible cambiar tanto el soporte como el catalizador para producir el mismo fenómeno fotocatalítico. Se ha podido comprobar que variando el tamaño del clúster se puede emplear para esta fotocatálisis longitudes de onda distintas: 254 nm para Ag_3 y 365 nm para Cu_{13}. Es decir, es posible variar la longitud de onda empleada eligiendo un clúster con energía de banda prohibida adecuada. Para ello es necesario cumplir dos requisitos. Primero, que los fotones de la luz empleada posean energía mayor o igual que la banda prohibida del semiconductor. Segundo, que los electrones fotogenerados posean energía suficiente para reducir al oxígeno en disolución. El uso de Cu_{25} no permite oxidar nanocilindros de oro con luz visible por no cumplir el segundo requisito.

Por otro lado, la fotoproducción de hidrógeno con estos sistemas en presencia de etanol como captador de huecos, presenta unos requerimientos distintos respecto a los potenciales electroquímicos implicados. Una vez la adición de etanol permite que el hueco fotogenerado por los clústeres irradiados no oxide las nanopartículas, los electrones, en ausencia de oxígeno, pueden reducir directamente los protones en disolución o ser almacenados en las nanoestructuras metálicas que, actuando como nanocondensadores, incrementa su potencial electroquímico (nivel de Fermi) hasta que alcanza la energía necesaria para reducir los protones del agua, produciendo hidrógeno, que se puede detectar electroquímicamente. De esta manera, clústeres de Ag_3 permiten usar luz de 254 nm para producir hidrógeno mientras que el uso de Cu_{13} permite utilizar luz de 365 nm y visible.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

7 ACTIVIDAD FOTOVOLTAICA DE AQCS

7.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se ha mostrado la capacidad de los clústeres en contacto con nanopartículas para captar luz y transformarla en energía química. A continuación, se procederá a estudiar la posibilidad de obtener energía eléctrica directamente de estos sistemas mediante el diseño de celdas fotovoltaicas.

El uso de clústeres de tamaño subnanométrico presenta características muy prometedoras respecto a su uso en dispositivos fotovoltaicos o en celdas solares. En primer lugar, su pequeño tamaño permite un mayor aprovechamiento del material precursor o, lo que es lo mismo, las actividades catalíticas por miligramo de catalizador se maximizan. En los procesos fotocatalíticos llevados a cabo por clústeres, todos sus átomos son activos ya que casi todos se encuentran en la superficie. En segundo lugar, los actuales métodos de síntesis química, en disolución, permiten controlar el tamaño de estos "semiconductores" y, por tanto, su banda prohibida. Esta síntesis química supone, además, la alternativa escalable y mucho menos costosa a los métodos físicos de producción. En el capítulo anterior se ha estudiado el uso de los clústeres en fotocatálisis, modificándose el número de átomos, el elemento que los compone y el metal en el que son depositados. Hemos estudiado asimismo los mecanismos por los que se obtiene una gran eficiencia en la fotoproducción de hidrógeno[22].

Es de destacar, en primer lugar, que ya existen estudios sobre el uso de clústeres en sistemas fotovoltaicos. El primer ejemplo es del año 2010 y se recoge en el trabajo de N. Sakai y T. Tatsuma[44]. En él comunican la capacidad de generar fotocorriente en la región del visible mediante clústeres de oro (protegidos por glutationa como ligando), de entre 15 y 39 átomos, adsorbidos en electrodos de óxido de titanio. Las corrientes reportadas en la región visible del espectro (donde estos clústeres son activos) se encontraban en el intervalo de los nano/microamperios, con unos rendimientos cuánticos relativamente bajos. Un año más tarde, N. Sakai et al. emplearon clústeres de Pt y Pd (con ácidos mercaptosuccínico y dimercaptosuccínico como ligandos) depositados, de nuevo, en óxido de titanio consiguiendo fotocorrientes de hasta 60 $\mu A/cm^2$ [45]. Sin embargo, no es hasta el año 2013 cuando T. Chen, H. Choi y P. V. Kamat publican la primera celda solar basada en clústeres con una eficiencia que supera el 2%[46]. Para ello empleaban, de nuevo, clústeres de oro protegidos por glutationa, depositados sobre películas mesoscópicas de TiO_2 y alcanzando rendimientos semejantes a los mostrado por celdas basadas en puntos cuánticos de CdS. Investigaciones empleando este mismo tipo de clústeres de oro, protegidos por ligandos de glutationa, sobre óxido de titanio de distintas morfologías y configuraciones se han seguido realizando desde entonces hasta la

actualidad[17,47–49]. También se ha publicado recientemente la síntesis de un fotocatalizador basado en CdS decorado con clústeres de oro (con glutationa como ligando) con lo que logran un aumento de la fotocorriente del semiconductor clásico de hasta 9 veces, además de mejorar su estabilidad[50]. Por último, debemos destacar la reciente construcción de una celda solar semitransparente de heterounión masiva invertida que, mediante la incorporación de clústeres tiolados de Au_{22}, consiguen aumentar la eficiencia y hacer ésta menos dependiente de las condiciones de iluminación, tales como la intensidad o el ángulo de incidencia.

Es preciso indicar que, en todos estos trabajos sin excepción, se emplean los clústeres como sensibilizadores de semiconductores clásicos, fundamentalmente el óxido de titanio. El grupo de investigación en el que se enmarca la presente tesis ha sido el primero en publicar una celda solar basada en clústeres como único semiconductor[51]. Se trata de un dispositivo fotovoltaico cuyo electrodo fotosensible se realiza con una película conductora transparente de nanofibras de plata sobre la que se depositan nanocilindros de oro conteniendo clústeres de $Ag_{2\text{-}3}$. Se emplea una disolución de triyoduro y yoduro como electrolito y se cierra el circuito con un contraelectrodo de Al depositado en vidrio. Con esta celda se consigue alcanzar una eficiencia de 0,17% respecto a la radiación ultravioleta empleada o 0,0049% referido al espectro solar.

En los experimentos que mostraremos a continuación se estudia la preparación de películas transparentes y conductores de nanofibras de plata, las fotocorrientes que se obtienen al añadir clústeres directamente sobre estos films, sin necesidad de introducir nanopartículas de oro, así como los rendimientos que se alcanzan con estos nuevos dispositivos fotovoltaicos basados en clústeres. Para ello, además de utilizar clústeres de cobre ($Cu_{6,12,13}$) en ausencia de cualquier surfactante, se han empleado también clústeres tiolados de mayor tamaño: $Ag_{25}(SR)_{18}$, donde SR representa el ligando protector 2,4-dimethilbenzenotiolato. Los clústeres tiolados fueron sintetizados y estudiados durante la estancia realizada en la King Abdullah Univesity of Science and Technology (KAUST), en el grupo del Dr. Osman Bakr.

7.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.2.1 Reactivos

Los reactivos nitrato de plata, perclorato de litio, yoduro potásico, 2,4-dimetilbenzenotiol ($HSPhMe_2$), borohidruro sódico, bromuro de tetrafenilfosfonio (PPh_4Br) y bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Los disolventes metanol (MeOH), etanol (EtOH), alcohol isopropílico, hexano, diclorometano (DCM) fueron obtenidos de Fischer Chemicals. En todo momento se empleó agua ultrapura calidad MilliQ Tipo 1.

Los portaobjetos de cuarzo, de dimensiones 25 mm x 25 mm x 1 mm (AGL4470-1) fueron comprados a MonoComp instrumentación. Por otro lado, los portaobjetos de vidrio fueron suministrados por Sigma Aldrich. La lámina de tungsteno fue proporcionada por Goodfellow. La pasta conductora de plata (DuPont Microcircuit Materials Product 5504N) se adquirió de Delta Technologies.

7.2.2 Materiales

7.2.2.1 Nanofibras de plata

Las nanofibras de plata utilizadas en los experimentos de este capítulo fueron proporcionadas por Nanogap. Se trata del producto DS0184 consistente en una dispersión de nanofibras de plata en isopropanol al 2.12% en peso, con una longitud media de 14 ± 9µm y un diámetro medio de 26 ± 4 nm. Están protegidas por PVP con una proporción PVP/Ag de 7.26.

En la Figura 58 se puede encontrar el espectro de absorción de las nanofibras de plata. En la Figura 42 se muestra también una imagen de SEM proporcionada por la empresa suministradora.

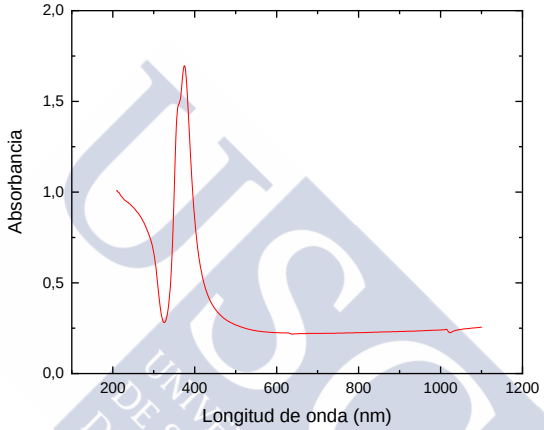


Figura 58. Espectro de absorción UV-Vis de las nanofibras de plata DS0184.

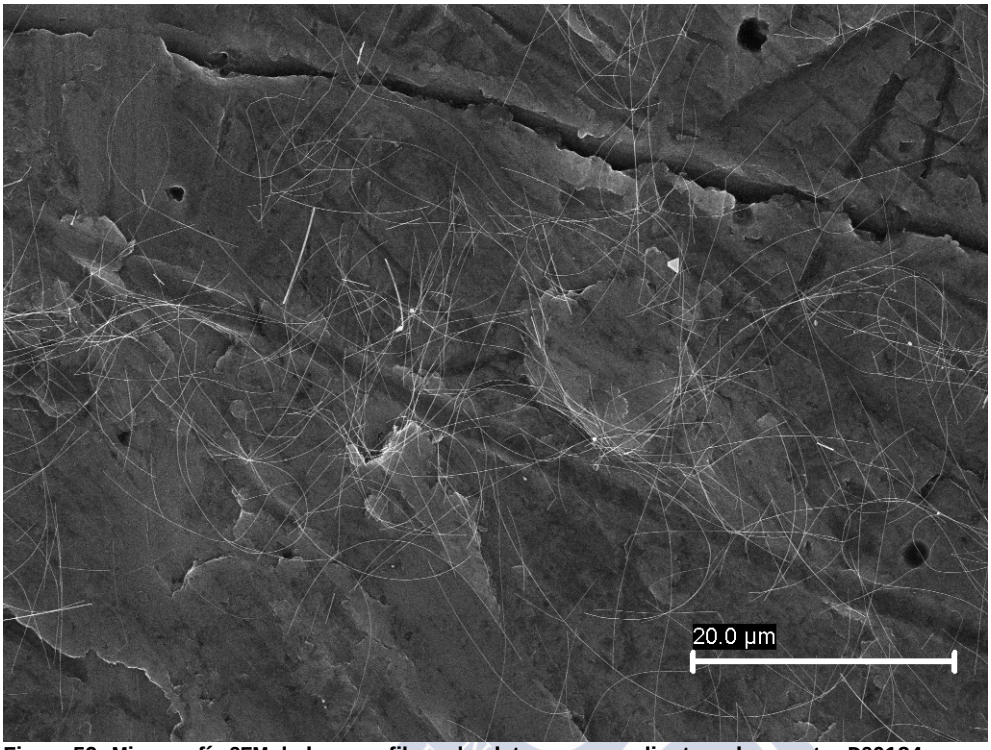


Figura 59. Micrografía SEM de las nanofibras de plata correspondientes a la muestra DS0184.

Estas fibras poseen un diámetro mucho menor que el correspondiente a las Ag-3103 usadas en el capítulo anterior, así como mucha mayor longitud, que las hace más adecuadas para la formación de una película conductora transparente, pues su gran longitud garantiza el entrecruzamiento necesario para la conductividad, mientras que su pequeño diámetro proporciona menor dispersión de luz y mayor transmitancia.

7.2.2.2 Clústeres de Cu_5

La muestra de Cu_5 fue sintetizada siguiendo el procedimiento desarrollado por Shahana Huseyinova en el grupo de investigación en el que se ha realizado el presente proyecto[52]. Su espectro de absorbancia (Figura 60) muestra una estructura de bandas a 270 nm y 350 nm. Este tipo de absorbancia es típica de clústeres pequeños, como se recoge en el apartado 3.3. No se aprecia absorción en torno a 560 nm, longitud de onda del plasmón de nanopartículas de cobre, indicando la ausencia de estas.

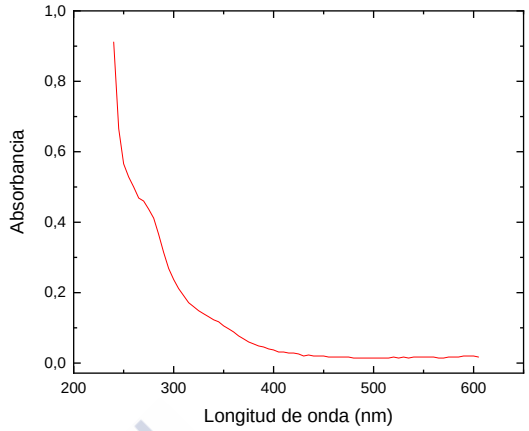


Figura 60. Espectro UV-Vis de la muestra de Cu_5

En la se muestran los espectros de excitación y emisión de fluorescencia de la muestra, presentando dos máximos de excitación a 230 y 275 nm con una única emisión a 305 nm. Esta emisión implica un tránsito de 4,06 eV, correspondiente a la energía de su *bandgap*.. Aplicando la ecuación $E_g = E_F/N^{1/3}$ del modelo de *jellium*, se puede estimar que el clúster de cobre con esas propiedades electrónicas tiene $N = 5{,}1 \cong 5$ átomos.

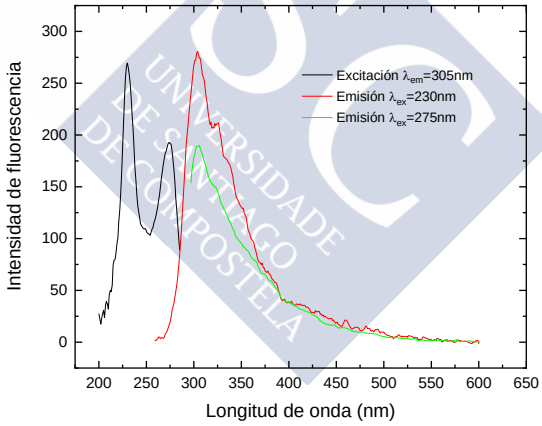


Figura 61. Espectros de excitación y emisión de fluorescencia de la muestra de Cu_5.

La muestra se analizó por AFM en modo de no contacto. Los resultados se muestran en la Figura 62. En ella se observa la presencia de especies con una altura de 500 pm, correspondiente a una altura de un átomo, dato que concuerda con la presencia de clústeres de menos de 7 átomos, cuya estructura más estable es plana[35,36,53].

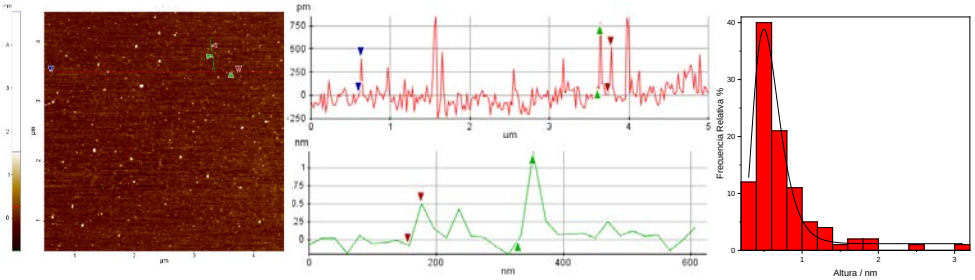


Figura 62. A la izquierda, imagen topográfica de la muestra Cu_5 de clústeres de cobre depositados en sustratos de mica obtenida mediante AFM en modo no contacto. En el medio, análisis de la sección de las líneas sólidas trazadas sobre la imagen topográfica. A la derecha, el histograma correspondiente a la distribución de alturas.

Para una mejor caracterización, la muestra se analizó también mediante espectrometría de masas ESI-TOF. Se encontraron las especies $[Cu_5(OH)Na_3(HCOO)_3(H2O)(CH3OH)]^-$, $[Cu_5OCl(CH_3OH)_3]^-$ y $[Cu_5(OH)(HCOO)_4Na_3(CH_3OH)]^-$, con una buena concordancia entre las distribuciones isotópicas teóricas y experimentales, según se muestra en las Figuras Figura 63, Figura 64 y Figura 65, respectivamente.

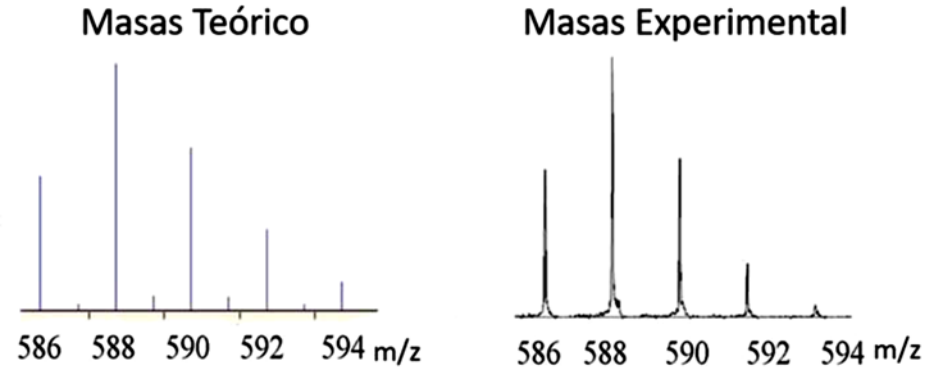


Figura 63. Espectro de masas ESI-TOF de la muestra de clústeres de Cu_5 (derecha) en comparación con el espectro teórico (izquierda) para la especie ajustada $[Cu_5(OH)Na_3(HCOO)_3(H2O)(CH3OH)]^-$.

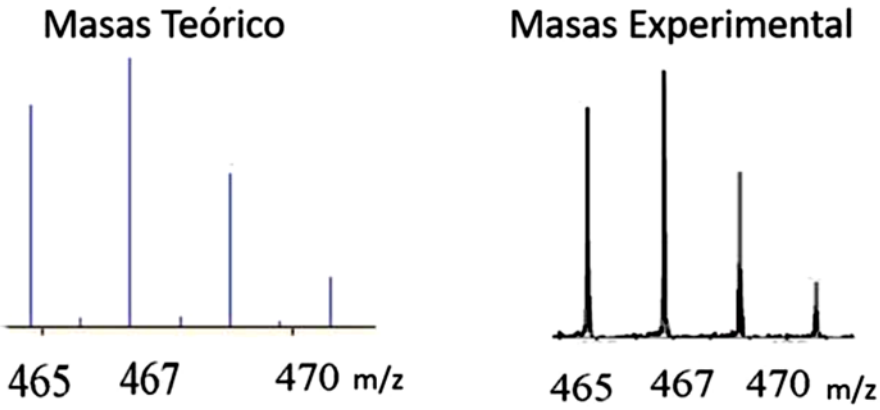


Figura 64. Espectro de masas ESI-TOF de la muestra de clústeres de Cu_5 (derecha) en comparación con el espectro teórico (izquierda) para la especie ajustada $[Cu_5OCl(CH_3OH)_3]^-$.

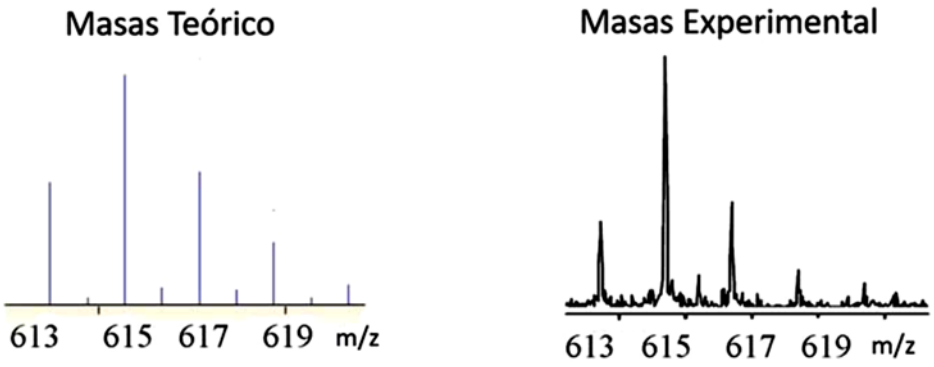


Figura 65. Espectro de masas ESI-TOF de la muestra de clústeres de Cu_5 (derecha) en comparación con el espectro teórico (izquierda) para la especie ajustada $[Cu_5(OH)(HCOO)_4Na_3(CH_3OH)]^-$.

A fin de investigar el estado de oxidación del clúster, se realizaron medidas de XPS. Se puede observar en la Figura 66 los picos del número de electrones centrados en las energías de enlace de 932eV y 952 eV, correspondientes a los electrones de Cu(2p1/2) y Cu(2p3/2) de Cu^0 o Cu_2O. La ausencia de picos satélite en torno a 945 eV permite descartar la presencia de CuO.

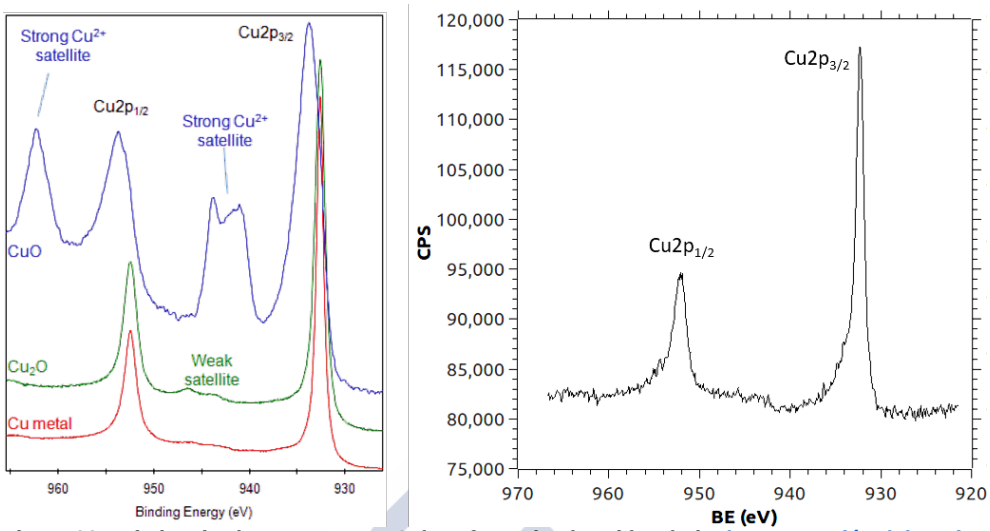


Figura 66. A la izquierda, espectros XPS de referencia obtenidos de la documentación del equipo de análisis. A la derecha, expectro experimental de la muestra de Cu_5 depositada sobre grafito pirolítico altamente oredenado.

La técnica de XPS no permite discernir entre la presencia de cobre en los estados de oxidación Cu^0 o Cu^{1+}, por lo que las muestras fueron analizadas mediante las espectroscopías XANES y EXAFS.

Por comparación del XANES de la muestra de Cu_5 con los compuestos de referencia en la Figura 67 A entre 8970 eV y 8990 eV, se puede apreciar que el estado de oxidación del Cu es intermedio entre Cu^0 o Cu^{1+}. Sin embargo, es necesario remarcar la ausencia de oscilaciones propias del metal masivo en el rango 8990-9040 eV, como consecuencia del reducido tamaño de los clústeres.

El espectro de EXAFS recogido en la Figura 67 B aporta todavía más información. Se comparan aquí las oscilaciones de la muestra de Cu_5 con una lámina de cobre (Cu^0). La concordancia entre ambas permite deducir que la estructura electrónica de los átomos en ambas especies es similar. Con este dato se comprueba que el clúster de cobre se encuentra en estado de oxidación 0. Además, el ajuste de esta señal de EXAFS proporciona un numero de coordinación medio entre 2 y 3, en buena concordancia con cualquier clúster de Cu de menos de 10 átomos[54].

Por lo visto anteriormente, se puede concluir que la muestra contiene únicamente clústeres de Cu_5, en ausencia de óxidos o iones de cobre. Además, se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica que la concentración total de este elemento es de 564 mg/l, por lo que la concentración de la especie Cu_5 es de 1,77 M.

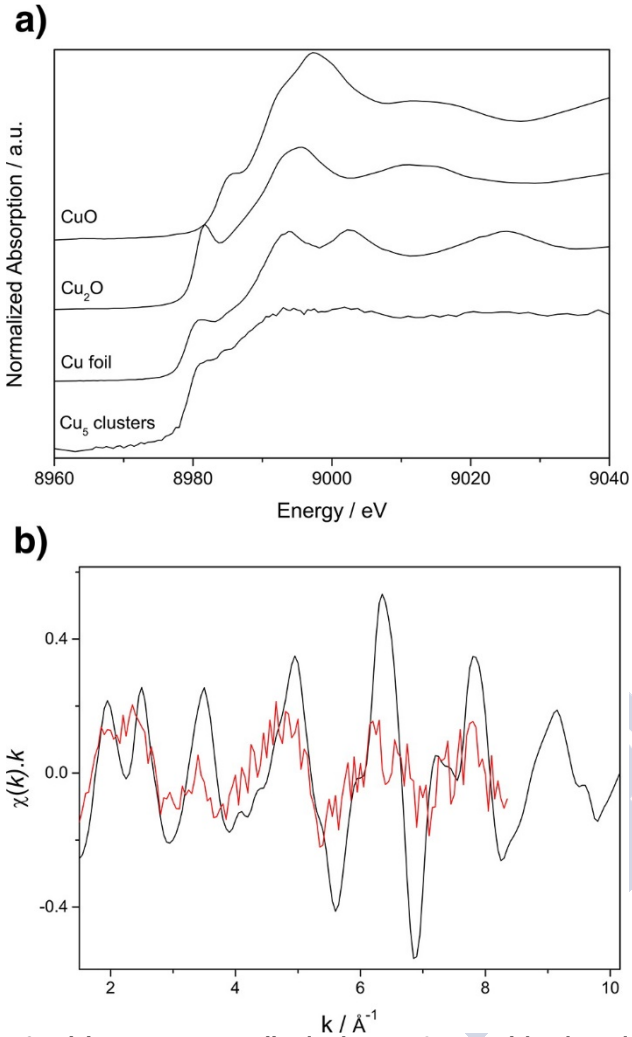


Figura 67. (A) Espectro normalizado de XANES para el borde K de Cu en la muestra de Cu5 y comparación con otros compuestos de Cu como referencia. (B) Espectro normalizado de EXAFS de en el borde K de la muestra de cobre (línea roja) y de una lámina metálica de cobre (línea negra).

7.2.2.3 Clústeres de Ag_{25} $(SR)_{18}$

Los clústeres de Ag_{25} $(SR)_{18}$ fueron sintetizados durante la estancia en KAUST, siguiendo el procedimiento anteriormente publicado[55]. Se trata de clústeres con absorbancia intensa en la región visible del espectro, tal y como se aprecia en Figura 69. Estos clústeres están estabilizados por ligandos fuertes, como es el caso de los tioles. Aun así, deben ser conservados por debajo de 4ºC, para ser estables durante algunas semanas y se descomponen en unas horas a temperatura ambiente.

La síntesis, siguiendo el procedimiento descrito por Joshi et al. (2015)[55], se describe a continuación. Para ello se disuelven 0,22 mmol de $AgNO_3$ en 2ml de metanol, sonicando en un baño de ultrasonidos. A esta disolución se añaden 0,66mmol de 2,4-dimetilbenzenotiol, produciendo una pasta amarilla. A continuación, se añaden 17 ml de diclorometano y se agita durante 20 minutos en un baño de hielo. Se añade una disolución de 0,014 mmol de bromuro de tetrafenilfosfonio en 0,5 ml de metanol. Y, por último, se adiciona gota a gota una disolución helada de 0,4 mmol de borohidruro sódico, que vuelve la disolución de color amarillo y luego, evoluciona a marrón muy oscuro. La disolución se agita durante 6 horas en el baño de hielo y se deja en reposo una noche en congelador. Después de eso, se centrifuga y el sobrenadante se concentra en rotavapor hasta un volumen final de 5 ml. Después se precipitan los clústeres con 15 ml de metanol, se lava el precipitado y se vuelven a disolver en diclorometano. La disolución de $[Ag_{25}(SPhMe2)_{18}][PPh_4]$ resultante (denominada $Ag_{25}(SR)_{18}$, por sencillez) es de color amarillento y se conserva en congelador.

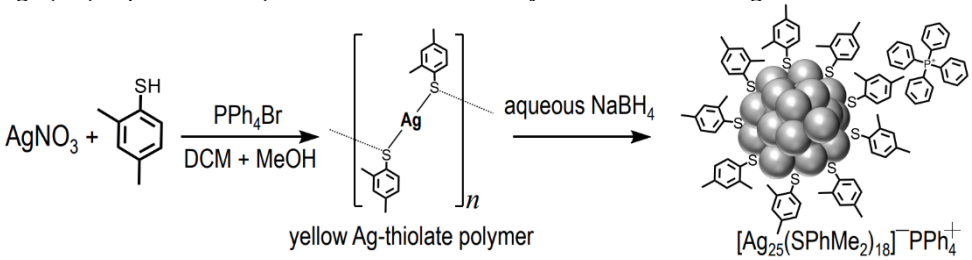


Figura 68. Esquema de la síntesis de $[Ag_{25}(SPhMe2)_{18}][PPh_4]$ descrita porJoshi et al. (2015).

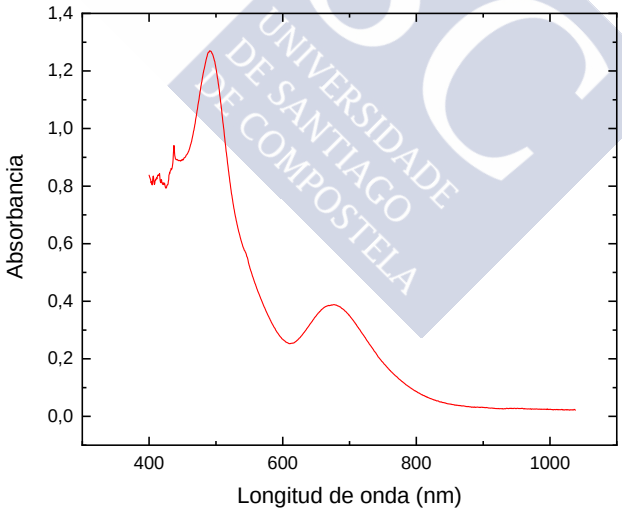


Figura 69. Espectro de absorción de clústeres Ag_{25} $(SR)_{18}$ en diclorometano.

7.2.3 Protocolo de limpieza para los soportes de vidrio y cuarzo

Los portaobjetos, tras ser cortados al tamaño adecuado con un lápiz de punta de diamante, fueron sometidos a un proceso de limpieza.

En primer lugar, se introdujeron en disolución piraña (mezcla 1:3 de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico) durante al menos 30 minutos y después se lavaron con agua abundante. A continuación, se llevaron a cabo los siguientes pasos:

1. 15 minutos de lavado en baño de ultrasonidos con agua y 1ml de detergente para ultrasonidos.
2. Lavado con agua
3. 10 minutos en baño de ultrasonidos con agua
4. 15 minutos en baño de ultrasonidos con etanol
5. 15 minutos en baño de ultrasonidos con acetona
6. 15 minutos en baño de ultrasonidos con alcohol isopropílico.

Los portaobjetos así preparados se almacenaban en isopropanol hasta ser utilizados.

7.2.4 Funcionalización del vidrio o cuarzo con MTPS

A fin de conseguir una mejor adherencia de las nanofibras de plata a los sustratos de vidrio o cuarzo, se sometieron los sustratos a un proceso de funcionalización con tioles. Existen varios ejemplos en la bibliografía de funcionalización de este tipo de sustratos para la fijación de nanopartículas de plata. El método utilizado es una adaptación de los mismos[56,57].

Los soportes, sometidos al proceso de limpieza anteriormente descrito, se secan bajo corriente de nitrógeno. A continuación,

1. Se introducen en una disolución al 10% en volumen de 3-mercaptopropyltrimetoxy silano (MTPS), disuelto en una mezcla etanol/agua 95:5 en volumen.
2. Se lleva la disolución a reflujo durante 3 horas.
3. Se lavan los portaobjetos con etanol.
4. Se secan bajo corriente de nitrógeno.
5. Se someten a un proceso térmico durante 10 minutos en un horno a 110 ºC.
6. Se repite una vez más el procedimiento desde el punto 1.

Los soportes funcionalizados de esta forma se conservan sumergidos en etanol hasta su posterior funcionalización con nanofibras de plata.

7.2.5 Preparación de las películas transparentes y conductoras de nanofibras de plata

Tras funcionalizar los soportes con MTPS, se procedió a añadir una capa de nanofibras de plata, a fin de conseguir un electrodo transparente y conductor. Para ello, se depositó por spin-coating una disolución 1:3 de la muestra de nanofibras de plata DS0184 en isopropanol.

El perfil de giro del spin-coater consistía en una primera etapa de aceleración hasta 3500 rpm en 14 segundos, una segunda etapa en la que la velocidad de giro se mantenía constante durante 120 segundos y una última etapa de desaceleración de 14 segundos de duración.

La deposición de las fibras se realizó pipeteando 300 µl de la disolución 1:3 de nanofibras de plata sobre el soporte girando a 3500 rpm (durante la segunda etapa descrita anteriormente) a los 0, 30, 60 y 90 segundos

Una vez depositadas las nanofibras de plata, los soportes se someten a 1 hora en un horno a 140 ºC, a fin de conseguir el desprendimiento del recubrimiento de PVP que protege las fibras, pero sin llegar a su degradación. Con ello se logra un mayor grado de entrecruzamiento de las fibras y anclaje al soporte, lo que resulta apreciable por la mayor resistencia al raspado de la películay su mayor conductividad.

Se procedió entonces a medir la resistencia de superficie utilizando la técnica de Van der Pauw (con un potenciostato de cuatro puntas) de los soportes funcionalizados con la película transparente y conductora de nanofibras de plata, que serán utilizados como electrodos transparentes en los experimentos de fotocorriente.

También se evaluó la transparencia de los filmes midiendo los valores normalizados de la transmitancia total y la opacidad (*haze*) mediante el equipo BYK-Gardner Haze-gard plus. Por último, se realizaron perfilometrías sobre estas películas de para obtener el grosor (o número de capas depositadas), mediante el empleo de un perfilómetro Zeta 20 de Irida Advanced Solutions for Science.

7.2.6 Preparación de la celda fotovoltaica basada en clústeres

Para la construcción de la celda fotovoltaica basada en clústeres se empleó un portaobjetos de cuarzo de 25mm x 25 mm x 1mm recubierta de una película transparente y conductora de nanofibras de plata, mediante el procedimiento descrito.

A continuación, se añadieron los clústeres de Cu_5 mediante múltiples adiciones, gota a gota, sobre las nanofibras de plata. La cantidad total de cobre depositado fue de 4 µg. Cada adición se secaba al aire, colocando el soporte dentro de un vaso de precipitados de 500ml boca abajo para conseguir una evaporación lenta del disolvente, reduciendo de esa forma el efecto “gota de café” y conseguir un recubrimiento lo más homogéneo posible.

Una vez depositada la muestra de clústeres, se colocaba una junta tórica de 15 mm x 0,5 mm, dentro de la cual se añadía el electrolito, consistente en una disolución 0,1 M de perclorato de litio y 0,1 M de yoduro potásico.

La celda se completó con una lámina de tungsteno de 25 mm x 25 mm x 0.5 mm con cuidado para que no quedara aire dentro de la celda. A continuación, se colocaron cuatro pinzas para mantener fija y cerrada la celda. A fin de conseguir un mejor contacto con el electrodo de nanofibras de plata, se depositó sobre un borde del portaobjetos pasta conductora de plata. A continuación, la celda se conectó a un potenciostato de tres electrodos con el contraelectrodo y el electrodo de referencia cortocircuitados. La celda se iluminó con un simulador solar de lámpara de arco de Xe de 150 W, con una potencia de salida de 1 sol (100 mW/cm2). La realización de ciclos de encendido y apagado se realizaba accionando un obturador manual.



Figura 70. Imagen de una celda fotovoltaica construida basada en clústeres. En la fabricación de la celda aquí recogida el electrolito contenía I_2 y difería del descrito anteriormente.

7.2.7 Medidas fotocorriente

Para las medidas de fotocorriente con clústeres de $Ag_{25}(SR)_{18}$ se empleó como soporte un portaobjetos de cuarzo con película transparente y conductora de nanofibras de 25 mm x 10 mm x 1mm. Sobre este soporte se depositaron mediante spin-coating 200 µl de la disolución de $Ag_{25}(SR)_{18}$. La adición se realizó a 3500rpm, gota a gota, esperando a que cada gota se secase antes de añadir la siguiente.

A continuación, el electrodo funcionalizado se introdujo en una celda fotoquímica con una disolución de NaOH 0,1M, previamente desgasifica bajo corriente de nitrógeno, de tal manera que el área sumergida era de 1 cm^2 (10 mm x 10 mm). En la misma disolución se introdujeron un electrodo de platino en espiral y un electrodo de referencia de AgCl/Ag.

Al objeto de estudiar la respuesta de la celda a diferentes longitudes de onda, se colocaban, entre la lámpara y la celda, distintos filtros ópticos que bloqueaban el paso de luz con longitudes de onda menores que 340, 395, 455, 495, 550, 590 o 645 nm.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1 Electrodos transparentes y conductores de nanofibras de plata.

Los fotoelectrodos preparados mediante la aplicación de una película de nanofibras de plata sobre cuarzo funcionalizado con grupos tiol presentaban una resistencia de superficie de 3,31 ± 0,05 Ω/□. Este dato se ha obtenido mediante un potenciostato empleando el método de 4 puntas.

Las medidas en el perfilómetro han permitido calcular el espesor de la película de nanofibras depositadas por spin-coating obtenido con el perfilómetro era 0,23 ± 0,02 µm, tal como puede verse en la Figura 71.

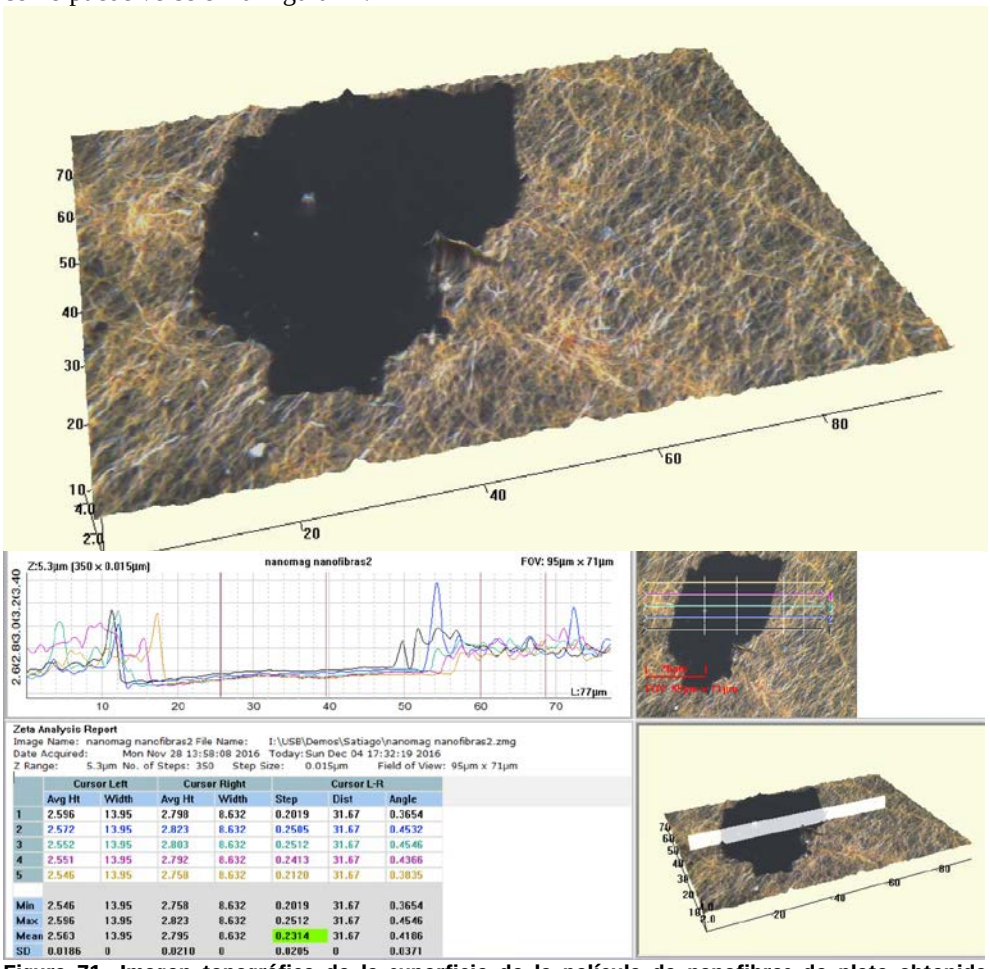


Figura 71. Imagen topográfica de la superficie de la película de nanofibras de plata obtenida mediante perfilometría. En el centro de la imagen se observa una región que ha sido raspada hasta llegar al vidrio de soporte, a fin de obtener por comparación el grosor correspondiente a la capa de fibras.

Para evaluar la transparencia de estas películas se midieron los valores de la transmitancia total: 70 ± 3%. También se evaluó la opacidad (*haze*) obteniéndose un valor medio de 12 ± 2%. A modo de comparación, en la Tabla 1 se recogen los valores anteriores medidos para los electrodos de nanofibras de plata (AgNF) y los valores correspondientes para el óxido de indio y estaño (ITO) disponibles comercialmente, de características similares a las de la película preparada.

Se observa que el producto denominado ITO 1 presenta una capa de óxido de indio y estaño de 0,15 a 0,20 µm y con un espesor del soporte de vidrio de 1,1 mm, por lo que es el sistema que más se parece al electrodo que hemos construido. Se puede observar en la tabla que el electrodo de nanofibras de plata posee mejor conductividad eléctrica (menor resistencia de superficie) debido al mayor espesor de la película empleada y, en consecuencia, una menor transmitancia.

Tabla 1. Comparación de la transmitancia y la resistencia eléctrica de superficie del film de nanofibras de plata (AgNF) con óxido de indio y estaño (ITO) disponible comercialmente, de diferentes características.

	AgNF	ITO 1	ITO 2	ITO 3	ITO 4
Grosor de la película (µm)	0,23 ± 0,02	0,15-0,20	0,12-0,16	0,10-0,12	0,015-0,030
Grosor del substrato (mm)	1,0	1,1	0,5	0,5	0,5
Transmitancia	70 ± 3 %	>82%	>85%	>78%	88%
Resistencia de superficie (Ω/□)	3,31 ± 0,05	4-10	5-15	20-25	70-100

7.3.2 Celda fotovoltaica con Cu_5

El dispositivo fotovoltaico fabricado es del tipo celda de Grätzel. El fotoánodo está formado por clústeres de Cu_5 depositados sobre una película conductora y transparente de nanofibras de plata depositadas sobre un portaobjetos de cuarzo. En contacto con la superficie de este electrodo se encuentra una junta de 15 mm de diámetro que retiene el electrolito utilizado (disolución acuosa de yoduro potásico 0,1 M y perclorato de litio 0,1 M). Por último, una lámina de tungsteno hace de contraelectrodo y cierra la celda. En la Figura 72 se representa un esquema del dispositivo construido.

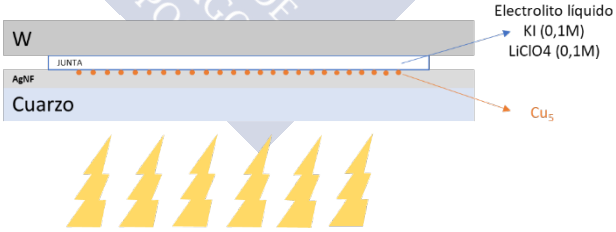


Figura 72. Esquema de la celda fotovoltaica de Cu_5.

El primer experimento para comprobar que el sistema responde a la luz consiste en medir la fotocorriente de la celda. Para ello se conecta la celda a un potenciostato y se ilumina por el lado del fotoánodo con un simulador solar de 1 sol en ciclos de encendido y apagado de 20 segundos. El equipo cortocircuita ambos electrodos, fijando un potencial de 0 V y mide la corriente que el dispositivo fotovoltaico genere, que será la corriente de cortocircuito o Isc. Como se puede apreciar en la Figura 48 la respuesta a la luz es rápida, tal como se deduce

del primer perfil vertical del aumento de la fotocorriente hasta aprox. -1,5 μA,si bien continúa creciendo más lentamente hasta hacerse casi constante a los 20 segundos de iluminación.

Se evaluaba también el cambio en el potencial de circuito abierto (OCP) mediante una medida realizada en paralelo. Para ello, el potenciostato generaba una resistencia prácticamente infinita entre ambos electrodos y se medía la diferencia de potencial existente. Como se puede apreciar en la misma figura, este potencial responde a los ciclos de luz. Sin embargo, la respuesta ahora es más lenta de forma que, en los intervalos de 20 segundos, no llega a estabilizarse.

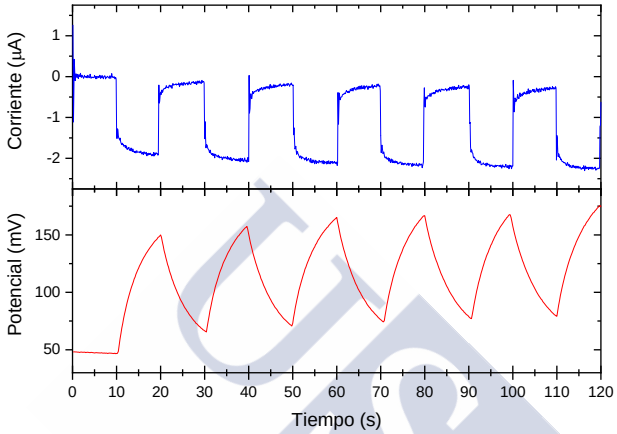


Figura 73. Variación de la corriente de cortocircuito (Isc) y el potencial de circuito abierto (Voc) de la celda fotovoltaica basada en clústeres, en función de ciclos de iluminación encendido/apagado de 20 segundos.

Para poder obtener más información del dispositivo fotovoltaico, se procedió a medir una curva de corriente frente a potencial, o curva IV. Se eligió para ello una velocidad de barrido de potencial adecuada, a fin de poder medir su rendimiento máximo. El resultado se puede ver en la Figura 74, en la que se observa que las corrientes obtenidas son bajas y la señal presenta bastante ruido. A fin de eliminar parte del ruido, se realizó un suavizado de la señal mediante una regresión local ponderada, recogida en la misma figura (para los cálculos se eliminó la bajada de la curva de la corriente anódica a potenciales cercanos a 0, que son debidos a problemas instrumentales). De todas formas, se puede apreciar el perfil de una celda fotovoltaica de bajo factor de llenado (FF), pues una celda ideal presentaría un perfil rectangular con una corriente máxima a potencial 0 V, que se mantiene prácticamente constante hasta que se acerca al potencial de OCP, donde la corriente acaba reduciéndose a 0.

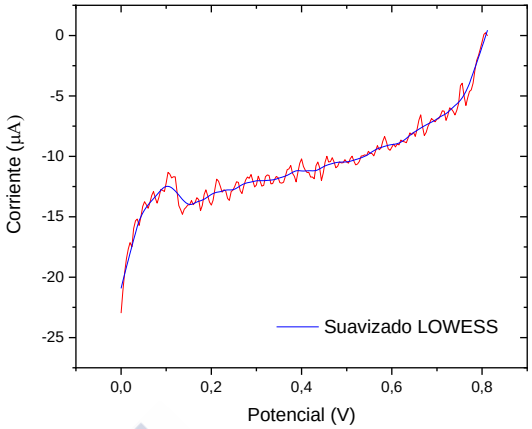


Figura 74. Variación de la corriente en función del potencial aplicado sobre la celda iluminada.

A partir de la curva IV se puede conocer el valor del potencial de circuito abierto, representado por el corte con el eje de abscisas, $I = 0; V_{OC} = 809\ mV$. Para la obtención de la corriente de cortocircuito, se extrapoló la función a la intersección con las ordenadas, $V = 0$; $I_{SC} = 14{,}5\ \mu A$. Para poder calcular el factor de llenado es preciso evaluar primero la potencia máxima (Pmax) que puede llegar a producir la celda. Para ello se busca el potencial al que el producto $P = I \times V$ es mayor, donde I es la corriente y V el potencial eléctrico. El resultado se puede ver en la Figura 75: deduciéndose que $P_{max} = 5.4\ \mu W$. Con estos datos se puede calcular el factor de llenado:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} \times V_{OC}} = 0{,}45$$

Teniendo en cuenta que el simulador solar tiene una potencia de 100 mW/cm^2 y que el área iluminada es de 1,76 cm^2, la eficiencia de la celda que se obtiene es:

$$\eta = \frac{P_{max} \times FF}{P_{incidente}} = 0{,}003\%$$

donde $P_{incidente}$ es la potencia de luz incidente en el área de la celda. Aunque el valor obtenido nos indica se una eficiencia muy baja es preciso tener en cuenta que solo una pequeña parte del espectro solar es aprovechada para generar corriente, pues únicamente las longitudes onda menores de 310 nm pueden excitar los clústeres de Cu_5 ya que posee una banda prohibida elevada (4,01 eV).

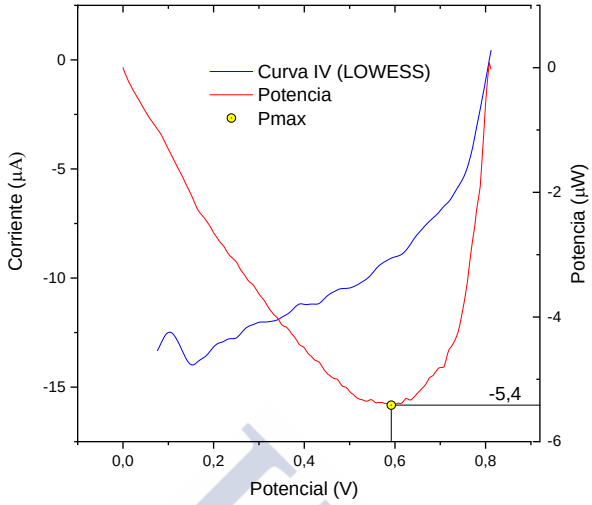


Figura 75. Cálculo de la potencia máxima de la celda fotovoltaica de Cu_5 a partir Idel producto de la corriente por la potencia de la curva (IV).

A partir de la curva IV también se pueden obtener valores estimados de la resistencia shunt (R_{SH}) y la resistencia en serie (R_S). La resistencia shunt se puede calcular como la inversa de la pendiente en el punto $V = 0; I = I_{SC}$. (ver Figura 76).

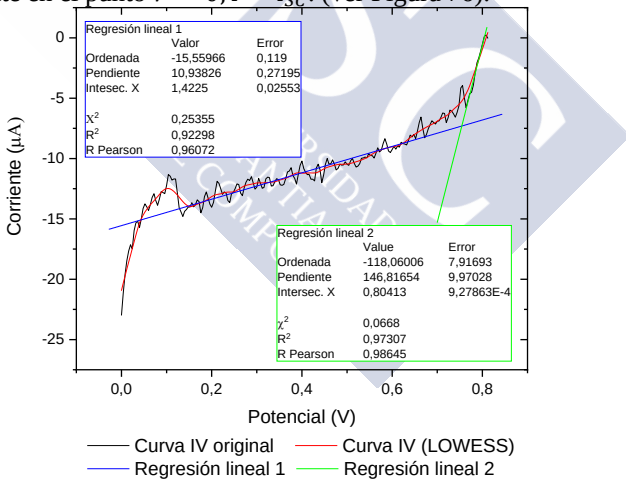


Figura 76. Cálculo de las pendientes en V=0 e I=0 como estimación de la inversa de la resistencia shunt (R_{SH}) y la resistencia en serie (R_S), respectivamente.

El valor de resistencia shunt calculado es de 91,4 MΩ. En una celda ideal, este valor sería infinito e indicaría que la corriente generada no tiene otro camino alternativo. Sin embargo, la celda fotovoltaica fabricada aquí posee un valor bastante bajo de R_{SH}, que puede ser debido a impurezas presentes, como iones plata que puedan atrapar los electrones generados.

Por otro lado, la estimación de la resistencia en serie es de 6811 MΩ, que es una resistencia muy alta e indica la dificultad que tienen los electrones fotogenerados para alcanzar el ánodo. Una celda ideal tendría una resistencia en serie cercana a 0, que permitiría desarrollar el máximo potencial eléctrico del sistema. Dado que la conductividad de la película de nanofibras es alta, esta resistencia es indicativa de un contacto pobre entre las éstas y los clústeres. Este hecho es probablemente debido al polímero que recubre las nanofibras que, a pesar del tratamiento térmico, parece no ser suficiente como para lograr un buen contacto entre las fibras de Ag y los clústeres de Cu

El potencial máximo que llega a desarrollar la celda medido experimentalmente es de , V_{OC}, 0,804mV. Este potencial viene dado por la diferencia entre el potencial redox del electrolito ($E^{\circ}_{I^-/I} = 0{,}54\,V$) y la función trabajo del ánodo ($\Phi_{Ag} = -4{,}26\,eV \cong -0{,}24\,V$, respecto a EEH) y, tal como se puede observar en el esquema de la Figura 52, se ajusta bien al valor obtenido experimentalmente.

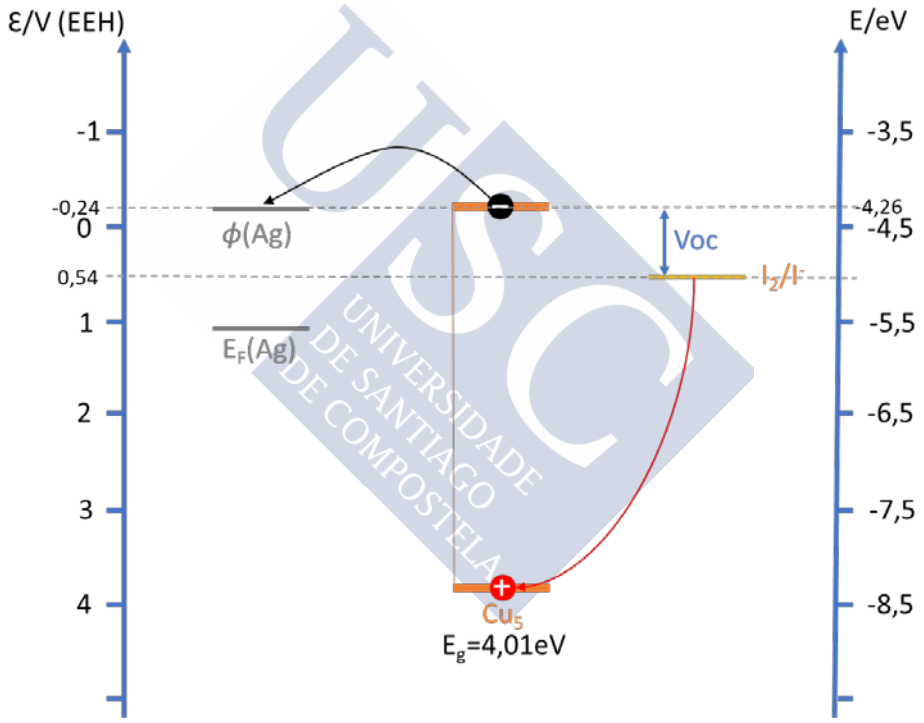


Figura 77. Esquema del funcionamiento de la celda basada en Cu5 mostrando los potenciales absolutos y el potencial electroquímico (referido al electrodo estándar de hidrógeno, EEH) de los procesos implicados en el proceso.

7.3.3 Medidas fotocorriente

Para poder estudiar la posibilidad de usar clústeres mayores que permitan aprovechar de forma más eficiente la energía de la luz visible, se procedió a medir la fotocorriente

producida por clústeres de $Ag_{25}(SR)_{18}$. Se recurrió a clústeres tiolados por la inexistencia hasta la fecha de síntesis de clústeres desnudos con absorbancia en la región visible del espectro. Como los clústeres tiolados presentan estabilidades bajas se cambió el diseño experimental a fin de simplificarlo y acortar la duración de los experimentos.

A continuación, se muestran las medidas de la fotocorriente obtenidas con clústeres de $Ag_{25}(SR)_{18}$. depositados sobre películas de nanofibras de plata conductoras y transparentes, similares a las usadas en los experimentos del apartado anterior. En este caso, se empleó una celda fotocatalítica de tres electrodos: el fotoánodo de Ag_{25} sobre nanofibras de plata, un contraelectrodo de platino y un electrodo de plata/cloruro de plata como referencia. El electrolito utilizado en este caso fue una disolución acuosa de NaOH 0,1 M. La celda se iluminó por una de las caras planas con un simulador solar, intercalando distintos filtros ópticos que impiden el paso de la luz de longitudes de onda menores a 340 nm, 395 nm, 455 nm, 495 nm, 550 nm, 590 nm o 645 nm.

En la Figura 78 se muestran las fotocorrientes obtenidas con cada uno de los filtros empleados. Se puede apreciar que el sistema es capaz de aprovechar luz visible, por el hecho de que aún existe fotocorriente cuando el filtro de 495 nm es empleado. De hecho, la fotocorriente es mayor cuando no se emplea ningún filtro ($\approx >$ 200 nA), que se va reduciendo progresivamente según se van aplicando filtros de longitud de onda mayor. Con el filtro de mayor longitud de onda (645 nm) la fotocorriente mostrada es de $\approx$ 76 nA.

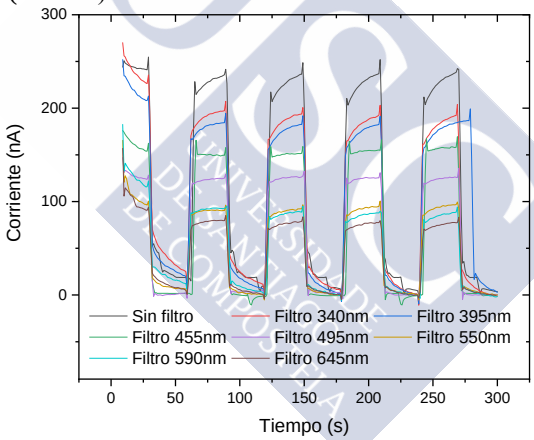


Figura 78. Fotocorrientes obtenidas con clústeres de $Ag_{25}(SR)_{18}$ sobre nanofibras de plata con diferentes filtros ópticos.

7.4 CONCLUSIONES

El uso de clústeres depositados sobre nanofibras de plata permite la fabricación de una celda fotovoltaica, sin necesidad de incorporar un segundo semiconductor. Es decir, podemos concluir que los clústeres no solo pueden actuar como sensibilizadores de otros semiconductores, sino que también pueden captar luz y transformarla en energía eléctrica por sí solos. Se trata del primer ejemplo de celda fotovoltaica basada en AQCs como únicos semiconductores. Sin embargo, por ser la primera vez que se realiza este tipo de estudios no es de extrañar que la eficiencia obtenida de las celdas con clústeres sea muy baja. De entre

las razones que podemos señalar como las responsables del bajo rendimiento obtenido, así como también las posibles mejoras a introducir en estudios posteriores, podemos citar las siguientes:

1. Para poder aprovechar el mayor intervalo posible de longitudes de onda de la luz, sería necesario emplear distintos tamaños de clústeres en el mismo sistema. Un único clúster, como el de Cu_5, sólo permite aprovechar fotones de λ>310 nm. Por otro lado, se ha demostrado que los clústeres de mayor tamaño pueden ser usados de la misma manera para producir energía a partir de luz en la región visible del espectro. Para ello se han utilizado clústeres tiolados de Ag_{25} que poseen una estabilidad muy limitada. Es preciso pues el desarrollo síntesis de otros clústeres de más de 10 átomos que sean suficientemente estables para aprovechar de forma eficiente la luz visible.
2. Existe una alta resistencia en serie al paso de corriente de los clústeres al electrodo transparente, es decir, las nanofibras de plata. Esto es debido posiblemente, tal como se ha señalado, al polímero protector que recubre las fibras. Sería posible evitar este problema con un tratamiento térmico/químico que permita eliminar la PVP antes de depositar los clústeres.
3. La resistencia shunt no es suficientemente alta. Esto implica que gran parte de los electrones fotogenerados en los clústeres no son aprovechados como energía producida por la celda, por lo que será necesario estudiar de forma más detallada este aspecto a mejorar en posteriores investigaciones.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

8 ELECTRORREDUCCIÓN DE CO_2 CON CLÚSTERES DE CU_5

8.1 INTRODUCCIÓN

El cambio climático, causado por el efecto invernadero, es uno de los mayores problemas a los que se enfrenta la humanidad y su mitigación e incluso reversión debe ser una prioridad. El dióxido de carbono es el gas que contribuye en mayor medida al efecto invernadero, después del vapor de agua. El CO_2 atmosférico constituye la principal fuente de carbono para los seres vivos y, en consecuencia, es esencial para la vida en la Tierra. En una situación ideal, la cantidad de CO_2 generada y consumida debería equilibrarse para mantener el equilibrio natural[58]. Sin embargo, en el último siglo, el consumo acelerado de combustibles fósiles ha resultado en una excesiva emisión y acumulación de CO_2, amenazando la sostenibilidad de la sociedad actual y del medio ambiente en general. La solución a este problema viene dada por el control de la emisión de CO_2 y la conversión del excedente en formas reutilizables de carbón mediante el uso de fuentes de energía renovables[58–62].

Los catalizadores metálicos basados en cobre son objeto de gran producción científica durante los últimos años, dado que es un elemento muy abundante y es capaz de catalizar la conversión de CO_2, en condiciones ambientales, a hidrocarburos mediante reducción electroquímica con eficiencias notables[58–60,63–67]. Sin embargo, es necesario todavía mejorar el entendimiento de los mecanismos involucrados en su actividad y mejorar también su selectividad. En un primer momento la investigación se centró en el uso directo de láminas, hilos o monocristales de cobre como catalizador[68–74]. Sin embargo, el estudio intensivo de catalizadores basados en cobre de diferentes tamaños y morfologías[59,75–80] se disparó tras el descubrimiento de que se mejora mucho su eficiencia[81] cuando se somete este metal a procesos seguidos de oxidación y reducción.

Estudios posteriores indicaron que esta mejora de la catálisis tiene su origen en la presencia de límites de grano metaestables que proporcionan un mayor número de sitios activos para la reducción de dióxido de carbono[82]. Este descubrimiento ha propiciado la búsqueda de estructuras porosas que maximicen el número de sitios activos y permitan un cierto control del transporte de masa y, en consecuencia, de los caminos de reacción[66,83–88]. Un buen ejemplo de ello es la fabricación de estructuras porosas ordenadas de cobre mediante pulverización catódica de Cu sobre plantillas porosas de Al_2O_3, prefabricadas mediante el anodizado de una lámina de aluminio[88]. Este método proporciona una estructura de cobre con poros bien organizados y con tamaños y profundidades uniformes, lo que permitió demostrar la dependencia que existe entre la dimensión de los poros y la selectividad de la catálisis de

reducción de CO_2. Así, mientras un catalizador de Cu con poros de 300 x 40 nm (ancho x largo) producía CO y CH_4 con una eficiencia faradaica total de ~24%, otro con poros de 30 x 40 nm proporcionaba C_2H_4 como producto principal, con una eficiencia del 38%. El aumento de la profundidad a 70 nm provocaba la formación mayoritaria de C_2H_6 (46% de eficiencia). Estos experimentos muestran que la reducción en el ancho de poro y el aumento de su profundidad favorecen la formación de hidrocarburos de dos átomos de C (C_2H_4 y C_2H_6). Esta observación de la dependencia de los productos obtenidos con la distribución de tamaños de poro se atribuyó a las condiciones de reacción específicas que se mantienen en el interior de los poros, debida al impedimento en la difusión de especies que participan en los caminos de reacción, como es el caso del electrolito (HCO_3^- en este caso). Sin embargo, este impedimento a la difusión afecta también a reactivos y productos, limitando así la velocidad de la reacción.

La utilización de nanopartículas de cobre como catalizadores presenta la posibilidad de incrementar la actividad de reducción de CO_2 evitando el problema de difusión de reactivos y productos. En la superficie de una nanopartícula, los átomos en las esquinas, a lo largo de las aristas o en los planos del cristal tienen números de coordinación distinta y, por tanto, distinta energía de interacción química[89]. Además, los métodos actuales de síntesis de nanopartículas en disolución facilitan el escalado de esta catálisis a nivel industrial.

Se ha observado que nanopartículas de Cu de 7 nm, con tetradecilfosfonato como agente estabilizante, muestran una eficiencia faradaica del 76% para la producción de CH_4 a -1,35 V, mejorando la del Cu policristalino. Sin embargo, estas nanopartículas no son estables en las condiciones de reacción, debido a su coalescencia al cabo de poco más de 10 minutos de reacción. Aun así, es importante mencionar que, incluso tras la coalescencia de las nanopartículas, su eficiencia faradaica no se ve afectada, al menos durante 60 minutos de reacción.

Estudios más amplios sobre la dependencia de la actividad catalítica de las nanopartículas de cobre con su tamaño muestran que la reducción del mismo produce un aumento de la actividad catalítica global, pero es debida fundamentalmente al incremento de la producción de CO e H_2[89]. La selectividad hacia los hidrocarburos se reduce hasta prácticamente desaparecer por debajo de los 2nm, como consecuencia de una mayor energía de interacción de la partícula con CO e H_2, según la información aportada por cálculos computacionales[89]. Los átomos poco coordinados existentes en las nanopartículas de 2nm o menos (número de coordinación menor de 8) se enlazan fuertemente con estas especies, reduciendo sus posibilidades de recombinación con otras especies para la formación de hidrocarburos[89].

Sin embargo, estas nanopartículas de cobre presentan importantes impedimentos en su aplicación como catalizadores de reducción de CO_2, fundamentalmente debidas a su baja resistencia química a pH extremos. Las implementaciones electroquímicas a gran escala se llevan a cabo en electrolitos muy ácidos o muy básicos, para minimizar la polarización en el electrolito[90]. Es crítico mantener la estabilidad del catalizador en esas condiciones[90] y se ha demostrado recientemente que clústeres de Cu_5 poseen esa estabilidad[52]. Además, es necesario seguir reduciendo el sobrepotencial requerido para la reducción electroquímica de CO_2, a fin de convertir esta reacción en un método eficiente para la eliminación de esta especie de la atmósfera.

Estudios más amplios sobre la dependencia de la actividad catalítica de las nanopartículas de cobre con su tamaño muestran que la reducción del mismo produce un aumento de la actividad catalítica global, pero es debida fundamentalmente al incremento de la producción de CO e H_2[89]. La selectividad hacia los hidrocarburos se reduce hasta prácticamente desaparecer por debajo de los 2 nm, como consecuencia de una mayor energía de interacción de la partícula con CO e H_2, según la información aportada por cálculos computacionales[89]. Los átomos poco coordinados existentes en las nanopartículas de 2 nm o menos (número de coordinación menor de 8) se enlazan fuertemente con estas especies, reduciendo sus posibilidades de recombinación con otras especies para la formación de hidrocarburos[89].

Estudios computacionales más recientes sobre la actividad de partículas de Cu por debajo de los 2 nm[80], en concreto clústeres de cobre Cu_{13} y Cu_{55}, muestran que la barrera de energía del paso de reacción limitante en la reducción de CO_2 se reduce al disminuir el tamaño del clúster. Estos estudios animan al desarrollo de nuevos catalizadores de Cu todavía más pequeños basándose en tres descubrimientos:

1. El clúster de cobre más pequeño estudiado (Cu_{13}) proporcionaba una mejor flexibilidad superficial para estabilizar una adsorción más fuerte de CHO* en comparación a Cu_{55} y a la cara (111) del cobre, reduciendo así la barrera del paso de reacción potencialmente limitante: ($CO^* \rightarrow CHO^*$).
2. Junto con la geometría superficial de Cu_{13}, los centros de la banda d (-2,01eV) son menores (más cercanos al nivel de Fermi) que los correspondientes a Cu_{55} o la superficie Cu(111) (-2,23eV y -2,35eV, respectivamente), demostrando la mayor interacción de Cu_{13} con los intermedios de CO_2, incluido CHO*.
3. Los cálculos del bandgap de Cu_{13} revelan que este clúster es electroquímicamente más estable que Cu_{55}.

Estudios experimentales del comportamiento de clústeres de Cu_5 y Cu_{20}, sintetizados mediante una combinación de métodos físicos, muestran como Cu_{20} presenta procesos redox anódicos a potenciales mucho menores que Cu_5 al interactuar con CO_2[91]. Sin embargo, en este mismo trabajo se demuestra como Cu_5 se coordina de forma efectiva con el CO_2 en disolución (en forma de bicarbonato), a diferencia de los clústeres de Cu_{20} o las nanopartículas. Concluyen así que esta capacidad de coordinación es la que podría conferir a los clústeres de Cu_5 la capacidad para reducir CO_2 a bajos sobrepotenciales[91], a falta de resultados experimentales que lo confirmen.

Dados estos precedentes y el reciente desarrollo de un método de síntesis de clústeres de Cu_5 en disolución[52] en el laboratorio en el que se enmarca la presente tesis, se procedió al estudio de la actividad electroquímica de los mismos. A continuación se exponen los experimentos que demuestran que los clústeres de Cu_5 son capaces de reducir CO_2 a bajos sobrepotenciales en un intervalo amplio de pH, confirmando las evidencias encontradas por Passalacqua et al. [91]. Además, estos experimentos constituyen el primer ejemplo de reducción de CO_2 con un catalizador de cobre en medio ácido

8.2 EXPERIMENTAL

El comportamiento electroquímico de los clústeres de Cu_5 como catalizadores en la reducción electroquímica de CO_2 se estudió mediante voltamperometría cíclica. La muestra empleada, descrita en el apartado 7.2.2.2 del capítulo anterior, tenía un contenido en Cu de 564 mg/l, medida por AAS. Se preparó una tinta basada en carbón Vulcan (C Vulcan) para evitar el desprendimiento de los clústeres de la superficie del electrodo. La cantidad justa de tinta conteniendo Cu_5 se preparó justo antes de cada experimento, a fin de utilizar la menor cantidad posible de catalizador.

En primer lugar, se realizó una dispersión de carbón Vulcan añadiendo 4 mg en 500 µl de agua desionizada dentro de un Eppendorf®. A continuación, se introdujo en un baño de ultrasonidos durante, al menos 6 horas, hasta lograr la completa dispersión del carbón.

Por último, en otro tubo Eppendorf® se mezclaron 80 µl de la dispersión de C Vulcan preparada anteriormente con 80 µl de la muestra de Cu_5 586 mg/l. Se introdujo la mezcla durante 2 horas en el baño de ultrasonidos antes de añadir 4,8 µl de nafión (5% en peso) y otra hora más, una vez adicionado éste. El resultado es una tinta con una concentración de carbono Vulcan de 4 mg/l y un 7% en peso de Cu_5 respecto de carbono, lo que supone ≈ 10% de las cantidades usadas comúnmente usado en la bibliografía para el estudio de catalizadores metálicos en la electrorreducción de CO_2.

Para las medidas electroquímicas se empleó un electrodo de trabajo de carbono vítreo de 3 mm de diámetro. Sobre la superficie pulida se depositaron 20 µl de la tinta, añadiendo 5 µl de cada vez y secándolo a continuación bajo corriente de N_2. El resto de la celda electroquímica estaba constituido por una barra de carbono vítreo como contraelectrodo y un electrodo reversible de hidrógeno como electrodo de referencia. El electrodo de referencia entra en contacto con la disolución a través de un capilar Luggin, que es una camisa conteniendo el mismo electrolito que el resto de la celda, pero terminada en un capilar. La celda, además, contenía un borboteador para introducir una corriente de gas y una trampa de agua que permite evacuar el gas introducido evitando la entrada de aire en la celda.

Las medidas de reducción de CO_2 se hicieron en cuatro electrolitos distintos, para trabajar a cuatro pHs distintos conservando la misma fuerza iónica en las tres últimos:

Tabla 2. Lista de electrolitos utilizados en la reacción electroquímica de reducción de CO_2 con el pH y la fuerza iónica de cada medio.

Nombre de electrolito	Preparación	pH	I
Ácido	H_2SO_4 0,5M	0,3	≈0,5M
Bicarbonato	$NaHCO_3$ 0,1M	≈8	≈0,1M
Carbonato	$NaHCO_3$ 0.033M + NaOH 0,1M hasta pH 12	12	≈0,1M
Básico	NaOH 0,1M	13	0.1M

Antes de cada experimento, la disolución fue desoxigenada mediante burbujeo con N_2 durante 20 minutos. A continuación, se burbujeó CO_2 durante otros 20 minutos más. Las tintas con Cu_5 preparadas fueron medidas sin ningún tipo de proceso de activación o limpieza. Los límites de potencial de las voltametrías cíclicas se establecieron en cada experimento,

generalmente entre 1 V y -0,6 V, comenzando el barrido en potencial de circuito abierto y continuando hacia potenciales negativos. Estos límites fueron seleccionados a fin de evitar que el exceso de evolución de hidrógeno a potenciales bajos o el exceso de evolución de oxígeno a potenciales positivos acabase por desprender la tinta depositada sobre el carbono vítreo. La velocidad de barrido establecida fue de 10 mV/s. Se registraron, al menos, 10 ciclos para cada voltametría cíclica. Salvo que se indique lo contrario, se representó el tercer ciclo de cada medida.

A fin de identificar los productos de reducción de CO_2, el montaje anterior fue modificado ligeramente para acoplarlo a un equipo de espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS). Para ello se sustituyó el electrodo de trabajo por un disco de carbono de 8mm vítreo perforado en el centro, con un diámetro del hueco de 2 mm. En este hueco se insertó un capilar, aislado de la disolución por una membrana de teflón (Scimat) y conectado al equipo. Esta configuración de celda permite medir las propiedades electroquímicas del catalizador al tiempo que permite determinar las especies volátiles generadas en el electrodo de trabajo, que son analizadas simultáneamente mediante espectrometría de masas[92]. La velocidad de barrido de potencial se redujo a 5 mV/s para permitir que el espectrómetro de masas dispusiera de tiempo suficiente para registrar las especies formadas a cada potencial. En todos los experimentos se registraron las corrientes medidas en el DEMS correspondientes a los fragmentos de masa/carga (m/z) 2, 16, 22, 29, 30, 44 y 45, reconocidos como fragmentos de potenciales productos de la reducción de CO_2[93,94] (ver Tabla 3).

Tabla 3. Lista de señales de m/z registradas junto a los fragmentos y posibles analitos correspondientes. Datos obtenidos de la documentación del espectrómetro de masas y del trabajo de S. Pérez-Rodríguez et al. *Int. J. Electrochem.* 2011, 1-13 y K. J. P. Schouten et al. *J. Electroanal. Chem.* 2014, 716, 53-57, en el que se utiliza este mismo equipo de DEMS.

m/z	Fragmento	Molécula	
2	H_2^+	H_2	Hidrógeno
16	CH_4^+	CH_4	Metano
22	CO_2^{2+}	CO_2	Dióxido de carbono
28	$C_2H_4^+$, CO^+	C_2H_4, CO, CO_2	Etileno, monóxido de carbono y dióxido de carbono
29	$CH_3CH_2^+$, CHO^+	CH_3CH_3, CH_3CH_2OH, $CH_3(CH_2)_nCOH$ (n=0,1,2…)	Etano/etanol y aldehídos
30	$CH_3CH_3^+$, H_2CO^+	CH_3CH_3, HCOH	Etano y formaldehido
31	CH_3O^+, $(CH_2OH)^+$	CH_3OH, $CH_3(CH_2)_nOH$	Metanol y otros alcoholes
44	$CO2^+$, $(CH_3COH)^+$	CO_2, CH_3CHO	Dióxido de carbono, etanal
45	$HCOO^+$, $(CH_3CHOH)^+$	HCOOH, $(CH_3CHOH)^+$	Ácido fórmico y etanol

8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.3.1 Medio ácido

Se comenzó estudiando el comportamiento de la tinta de carbono Vulcan con Cu_5 en medio ácido, con la celda electroquímica descrita en el apartado 8.2. El potencial de circuito abierto (OCP) de la celda es 0.57 V. En las figuras 79 y 80 se muestra el voltamograma cíclico de la muestra, en primer lugar bajo atmósfera de Ar (línea negra), y a continuación bajo atmósfera de CO_2 (línea roja). Como se comentó, los límites de potencial de estos voltamogramas se establecieron para evitar el desprendimiento de la tinta observado por la excesiva evolución de hidrógeno a potenciales menores de -0,6 V y por la evolución de oxígeno a potenciales mayores de 1 V. La identidad de estos gases se comprobó más tarde mediante DEMS (ver Figura 81). Entre estos potenciales, la muestra resultó ser estable durante más de 10 ciclos.

En ambos voltamogramas, en atmósferas de Ar y CO_2, se observa, a potenciales negativos, un gran incremento de la corriente catódica a partir de -0,4 V. Visualizando en detalle la zona de potenciales negativos (Figura 80), se puede observar cómo el aumento drástico de la corriente catódica en presencia de CO_2 aparece a potenciales más negativos, pero desde de -0,2 V la corriente catódica que en el voltamograma en atmósfera de Ar. Los siguientes resultados aclaran este aspecto.

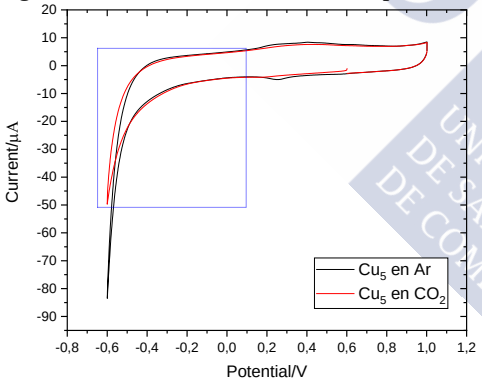


Figura 79. Voltametría cíclica de la tinta de Cu_5 en H_2SO_4 (0.5 M) con un electrodo de carbono vítreo, bajo atmósfera de Ar (línea negra) o CO_2 (línea roja), ambos registrados a 10 mV/s.

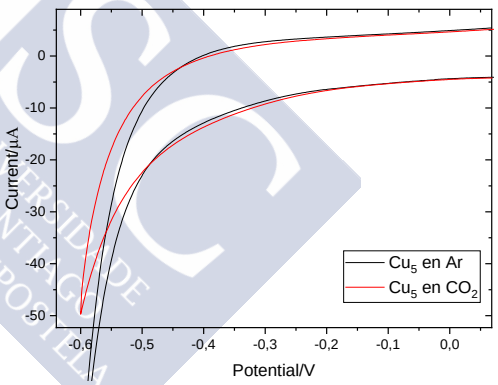


Figura 80. Ampliación de la zona delimitada por el rectángulo azul de la Figura 79 en la que se puede apreciar el aumento de la corriente catódica en presencia de CO_2 desde -0,2 V.

A fin de obtener más información sobre los posibles productos de reducción que tienen lugar, se acopló la celda electroquímica al sistema de espectrometría de masas (DEMS) y se procedió a repetir los experimentos a potenciales negativos, esta vez a una velocidad de 5 mV/s. En la Figura 81 se puede observar la variación de las corrientes iónicas detectadas por el espectrómetro de masas en función del potencial aplicado en la voltametría cíclica. También se representa la corriente medida en la celda electroquímica como referencia.

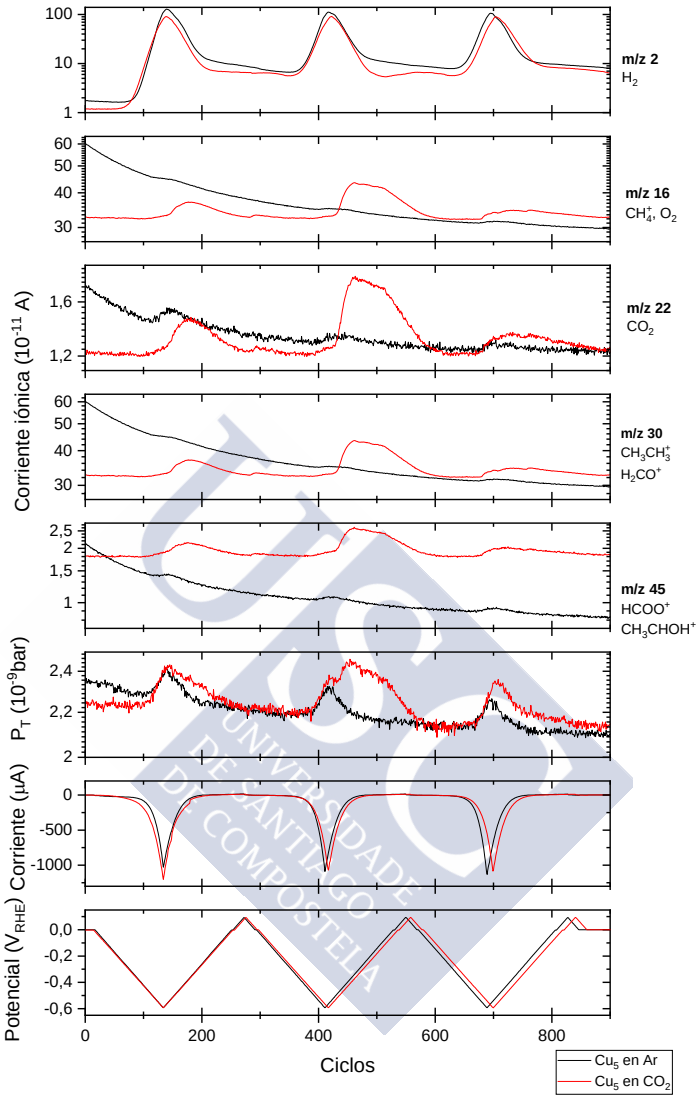


Figura 81. Corrientes iónicas en escala logarítmica medidas por DEMS de los iones, fragmentos de productos volátiles, que experimentan variación con la voltamperometría cíclica a la que se somete la tinta de carbono Vulcan conteniendo Cu_5. Estas corrientes se representan en función del número de ciclo en el que el DEMS realiza cada medida de corriente iónica, sincronizados con el potencial aplicado y la corriente medida por el potenciostato.

En esta figura, se representan los datos obtenidos tanto en atmósfera de Ar como en presencia de CO_2[‡]. Los gráficos conteniendo todas las masas medidas por DEMS para este experimento pueden consultarse en el Anexo. En el primer caso (línea negra, atmósfera de Ar), se puede apreciar que el único cambio que se observa en las corrientes iónicas registradas por DEMS con los potenciales más negativos aplicados es muy pequeño, salvo para el caso de H_2 (m/z 2). Todas las demás masas estudiadas presentan la misma tendencia y esta coincide perfectamente con la presión total registrada en el DEMS. Esto es debido a que la única especie volátil formada durante la voltametría cíclica es H_2, que se libera en grandes cantidades en torno a -0,6 V, aumentando la presión total en el DEMS e influyendo en la línea base de todas las corrientes iónicas. Antes de introducir CO_2 en el sistema, H_2 es el único producto de reducción posible. En estas condiciones, se puede observar que la producción de H_2 comienza por debajo de -0,32 V.

En el caso de las medidas bajo atmósfera de CO_2 (trazo rojo en Figura 81), un mayor número de relaciones m/z entran en juego. A partir de -0,22 V comienza a generarse H_2 en el electrodo, como puede deducirse a partir del aumento de la corriente iónica de m/z 2. A potenciales más negativos, por debajo de -0,50 V, comienza a aumentar también la señal correspondiente a los fragmentos de m/z 16, 22, 30 y 45, lo que indica la formación de metano (CH_4^+, m/z 16), de etano o formaldehido (m/z 29, recogida en el anexo y m/z 30) y de ácido fórmico o etanol ($HCOO^+$, m/z 45), como productos de reducción de CO_2.

Con los datos obtenidos por DEMS se concluye que el gran aumento de corriente catódica que presenta el voltamograma de Cu_5 en atmósfera de Ar (figuras 79 y 80) es debido a la reducción de los protones del agua, produciendo el hidrógeno detectado. Al introducir CO_2 en la celda, se puede observar en la Figura 80 cómo la corriente catódica aumenta ya desde -0,2 V, debido a la adsorción y reducción de este gas en la superficie del catalizador, que se puede comprobar en los fragmentos de sus productos de reducción detectados por DEMS. La adsorción de CO_2 sobre el catalizador provoca que el aumento drástico de la corriente negativa debida a la reducción del agua se vea parcialmente desfavorecida y se desplace, en este caso, a potenciales más negativos. La demostración de la capacidad de Cu5 para catalizar la electrorreducción de CO_2 confirman las predicciones realizadas por Rosalba Passalacqua et al.[91].

Estos resultados suponen el primer ejemplo de electrorreducción de CO_2 en medio ácido (pH 0,3) con un catalizador de cobre, confirmando la gran estabilidad de los clústeres de Cu_5 [52].

8.3.2 Disolución de bicarbonato

La voltametría cíclica de los clústeres de Cu_5 en un electrolito formado por bicarbonato a pH 8 puede observarse en la Figura 82. El OCP en este caso es de 1,17V. A potenciales negativos y bajo atmósfera inerte de Ar, el incremento de corriente catódica a potenciales negativos se produce a partir -0,37 V. En la región de potenciales positivos del voltamograma

[‡] En la las figuras con datos obtenidos por DEMS se recogen las masas cuyas corrientes iónicas presentan variación y aportan información de utilidad a fin de facilitar su visualización. Aquellas masas que permanecen invariables, varían solo según la línea base o resultan redundantes son omitidas por simplificación. Para consultar los gráficos conteniendo todas las masas estudiadas, véase el Anexo.

se pueden observar tres picos anódicos a 0,55 V; 0,71 V y 0,84 V. También se registran dos picos catódicos a 0,54 V y 0,71 V.

Los picos encontrados a potenciales positivos guardan parecido con los encontrados en la bibliografía para las oxidaciones de Cu^0 a Cu(I) y Cu(II) de nanopartículas de cobre en disolución acuosa de carbonato o bicarbonato sódicos[95]. Sin embargo, los experimentos de EXAFS y XANES a los que se sometió la muestra descartan la presencia de nanopartículas, óxidos o iones cobre. Además, los clústeres de cobre Cu_5 presentan un *bandgap* de más de 4 eV que les confiere una enorme estabilidad, haciendo necesaria la aplicación de un potencial muy alto (mayor de 3,8 V) para lograr su oxidación[52]. Esta estabilidad se pone de manifiesto en el apartado anterior de este mismo trabajo al comprobar cómo los clústeres de cobre mantienen su actividad catalítica en medio ácido (pH 0,3), condiciones en las que cualquier otro catalizador de cobre sufriría la oxidación y liberación a la disolución en forma de iones. Pruebas realizadas previamente sobre la estabilidad de Cu_5 a distintos pH han sido publicadas previamente por Shahana Huseyinova et al[52].

Distintas adsorciones de iones bicarbonato pueden ser causantes de los picos de corriente encontrados a potenciales altos. El importante papel que juegan en la aparición de estos picos es conocido desde hace ya más de 20 años[96,97]. Esto explicaría además la ausencia de estas bandas en NaOH 0,1 M. Si bien las nanopartículas de Cu presentarían corrientes anódicas y catódicas a potenciales positivos, debidas respectivamente a su oxidación y reducción,[98] se puede comprobar en el apartado 9.3.4 de este trabajo que los clústeres de Cu_5 no sufren este tipo de oxidaciones. Este hecho refuerza la hipótesis de que los picos mostrados a potenciales altos en la Figura 82 son debidos a adsorciones de bicarbonato, una especie que no puede estar presente al pH 13 que presenta la disolución de NaOH 0,1 M.

Bajo atmósfera de CO_2, el aumento de corriente catódica a potenciales negativos se adelanta a -0,24 V. En la región de potenciales positivos, tanto los picos catódicos como anódicos se desplazan hacia potenciales más positivos. Además, el pico ahora situado a 0,74 V aumenta en intensidad, posiblemente debido al solapamiento con una especie que, tras ser generada a potenciales negativos, es ahora oxidada sobre la superficie del electrodo. La presencia de esta misma especie en superficie puede ser la causante de los desplazamientos. Este pico de corriente anódica ha sido advertido también por Rosalba Passalacqua et al. para el caso de Cu_5 sintetizado por métodos físicos[91]. Es preciso tener en cuenta que cualquier desplazamiento de los picos en esta celda no se corresponde con un cambio de pH, pues la utilización de un electrodo reversible de hidrógeno como referencia corrige cualquier desviación de potencial redox de aquellas reacciones en las que interviene el protón. Además del desplazamiento observado en los picos catódicos, se observa también la aparición de otro pico de intensidad reducida a 0,83 V, relacionado con el pico anódico a 0,74 V, y que puede ser resultado de la reducción de la especie oxidada en éste.

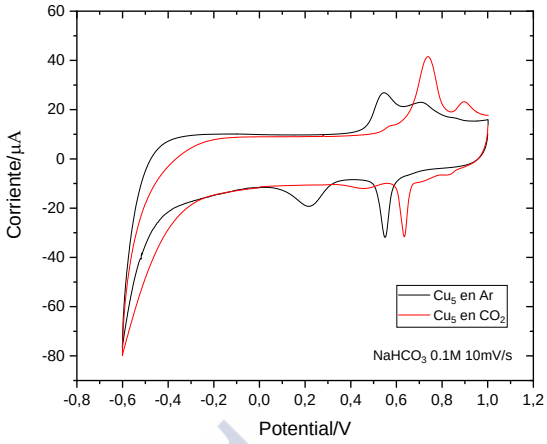


Figura 82. Voltametría cíclica de la tinta de Cu_5 sobre un electrodo de carbono vítreo inmerso en $NaHCO_3$ (0.1 M), bajo atmósfera de Ar (línea negra) o CO_2 (línea roja), ambos registrados a 10 mV/s.

En el estudio por DEMS, la primera característica destacable es la formación de productos de reducción electroquímica antes de que en el sistema se introduzca cantidad alguna de CO_2, todavía en atmósfera de Ar. En concreto se puede apreciar el aumento de la corriente iónica de m/z 22, relacionada con la presencia de CO y etileno a potenciales negativos. El aumento de la intensidad iónica de m/z 44, correspondiente a CO_2 confirma que a potenciales positivos se oxida el CO reducido previamente. Este aumento de intensidad es mucho más evidente en atmósfera de Ar, en comparación con atmósfera de CO_2 debido a que, en este segundo caso, la gran concentración de CO_2 aumenta la línea base de la corriente iónica para m/z 44, reduciendo la sensibilidad a este ion y haciendo los cambios de concentración menos marcados. Estos datos demuestran que Cu_5 es capaz de reducir el bicarbonato presente en disolución.

Por otro lado, los experimentos con la disolución saturada de CO_2, muestran un aumento de la corriente iónica debida a la oxidación a potenciales altos, coincidiendo con el aumento de la corriente a 0,74 V, visible también en el voltamograma. Se aprecia también una mayor disminución de los iones de m/z 28 y 44, posiblemente debido a la reducción de CO y CO_2 presente, si bien esta reducción no se corresponde con el aumento de la señal de ninguna otra masa. Dado que los productos de reducción podrían no ser volátiles, los resultados anteriores se explican teniendo en cuenta que, a potenciales negativos, por debajo de -0,24 V, se producen estas especies que quedan depositadas sobre el catalizador o se liberan en la disolución para ser oxidadas de nuevo a CO_2 a potenciales cercanos a 0,74 V. Esta suposición se ve reforzada por el hecho de que la presión interna del DEMS disminuya a en torno a -0,6 V, cuando esta debería subir debido a la cantidad de hidrógeno liberada, tal y como ocurre con el mismo sistema bajo Ar. Teniendo en cuenta el área de los picos de corriente iónica para m/z 2, la cantidad de hidrógeno liberada es semejante bajo atmósfera de Ar y CO_2, sin embargo la presión total en el DEMS aumenta a los potenciales más negativos en presencia de Ar, mientras que disminuye en presencia de CO_2. La disminución de la presión en el segundo caso puede ser debida a la formación de un producto de reducción de CO_2 insoluble,

que tapona la membrana de teflón e impide el paso de los gases mientras que, a potenciales positivos, la oxidación del sólido recupera la presión y los niveles de CO_2 (m/z 44) detectados.

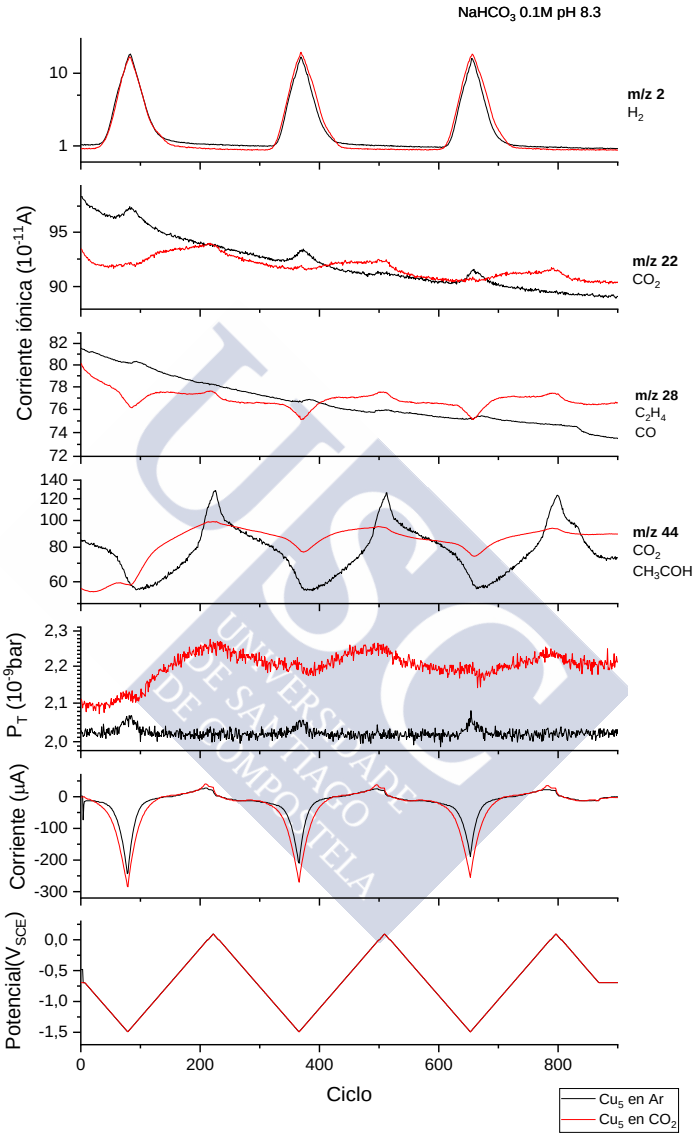


Figura 83. Corrientes iónicas en escala logarítmica medidas por DEMS de los iones, fragmentos de productos volátiles, que experimentan variación con la voltamperometría cíclica a la que se somete la tinta de carbono Vulcan con Cu_5. Estas corrientes se representan en función del número de ciclo en el que el DEMS realiza cada medida de corriente iónica, sincronizados con el potencial aplicado y la corriente medida por el potenciostato.

8.3.3 Disolución de carbonato

Los experimentos realizados con carbonato sódico como electrolito presentan resultados semejantes a los encontrados en bicarbonato sódico. En la Figura 84 se puede observar que los picos catódicos y anódicos a potenciales positivos, que presenta el voltamograma cíclico realizado en Ar y carbonato son semejantes a los encontrados en presencia de bicarbonato (ver discusión en el apartado anterior), pero están desplazados tanto su posición relativa como absoluta. Una vez se burbujea CO_2, tan solo se aprecia un pico catódico y dos anódicos. El más intenso, a 1 V, se corresponde con la oxidación de nuevo a CO_2 de los productos de reducción previamente formados a potenciales más negativos. De nuevo, se aprecia un adelanto de la corriente catódica a potenciales negativos, que no se corresponde con una producción de H_2 a menor sobrepotencial.

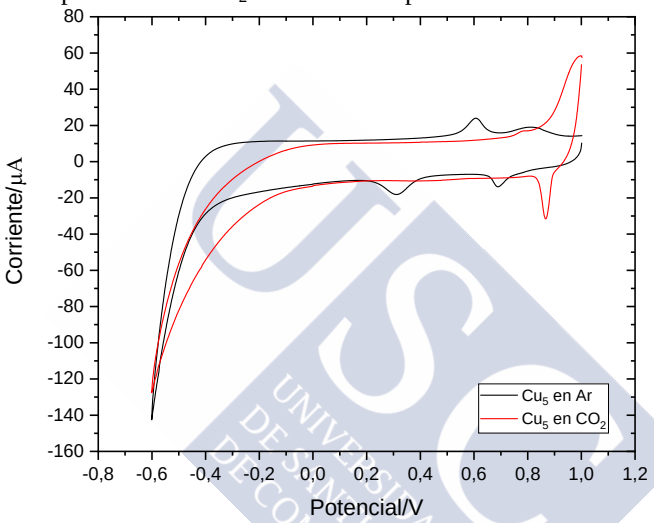


Figura 84. Voltametría cíclica de la tinta de Cu_5 sobre un electrodo de carbono vítreo inmerso en $NaCO_3$ a pH 12, bajo atmósfera de Ar (línea negra) o CO_2 (línea roja), ambos registrados a 10 mV/s.

Al realizar el seguimiento por DEMS (Figura 86), podemos comprobar que existe una reducción directa del ion carbonato, pues en presencia de Ar y ausencia total de CO_2, se produce un aumento de la corriente iónica m/z 28 a los potenciales más negativos registrados, indicativa de la presencia de etileno y/o CO. La única fuente de C disponible en la celda es dicho ion. Además, estos productos de reducción vuelven a oxidarse a potenciales cercanos a 1 V, liberando CO_2 y produciendo un aumento de la señal a m/z 44.

En cambio, bajo atmósfera de CO_2, el DEMS registra un comportamiento muy distinto. A potenciales en torno a -0,6V se registra la producción de H_2, ligeramente mayor que en atmósfera de Ar, al tiempo que se reduce la intensidad a m/z 44 y 28, que responden al consumo y reducción de presión de las especies CO_2 y CO respectivamente. El dióxido de carbono reducido que se produce puede provenir directamente de la atmósfera introducida en la celda, mientras que el CO solo puede venir de una oxidación incompleta a 1 V de productos de reducción no volátiles, cuya formación no se registra mediante DEMS.

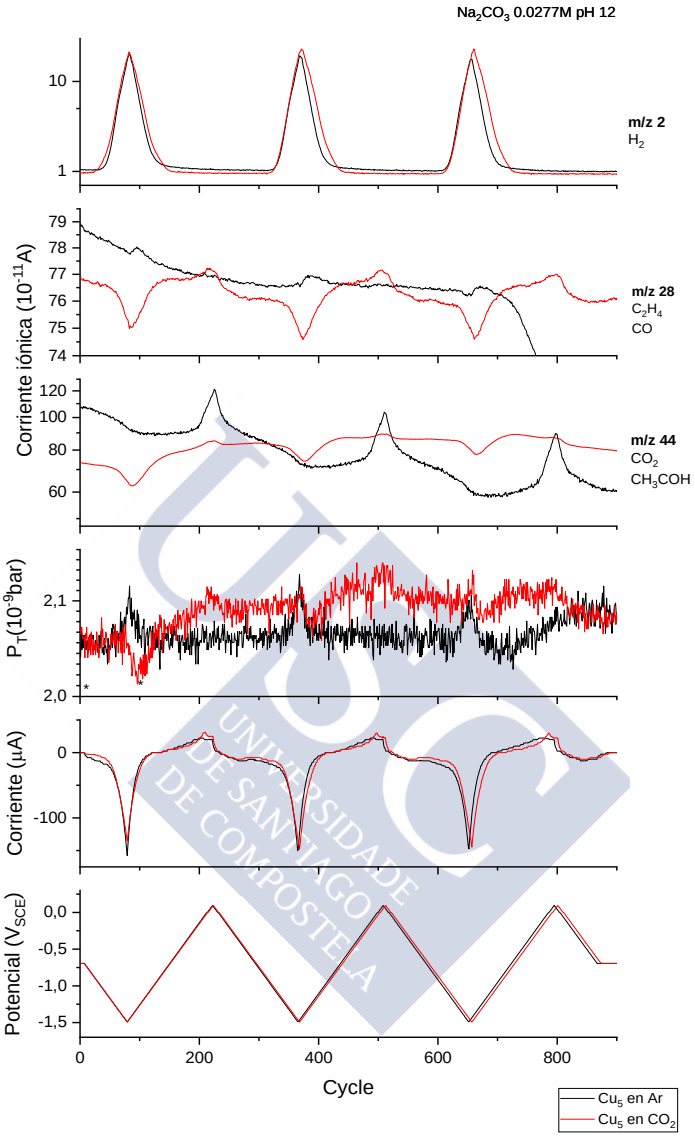


Figura 85. Corrientes iónicas en escala logarítmica medidas por DEMS de los iones, fragmentos de productos volátiles, que experimentan variación con la voltamperometría cíclica a la que se somete la tinta de carbono Vulcan con Cu_5. Estas corrientes se representan en función del número de ciclo en el que el DEMS realiza cada medida de corriente iónica, sincronizados con el potencial aplicado y la corriente medida por el potenciostato.

Se puede observar también que la presión del DEMS, P_T, disminuye drásticamente a potenciales negativos, lo que puede ser debido a dos causas: la disminución de las especies

volátiles, CO_2 y CO en este caso, y el taponamiento de la membrana por productos de reducción no volátiles.

8.3.4 Medio básico

En medio básico, el voltamograma de Cu_5 bajo atmósfera de Ar no presenta la misma estructura de picos catódicos y anódicos a potenciales altos. Se aprecia cierta corriente anódica a 0,35 V que se debe a la influencia del propio soporte de carbono vítreo. Tal y como ocurre en el caso de los experimentos en bicarbonato sódico, el incremento de la corriente catódica a potenciales negativos se adelanta en el voltamograma en atmósfera de CO_2, pero también lo hace la evolución de H_2, como se puede apreciar en la intensidad iónica de m/z 2 en la Figura 87.

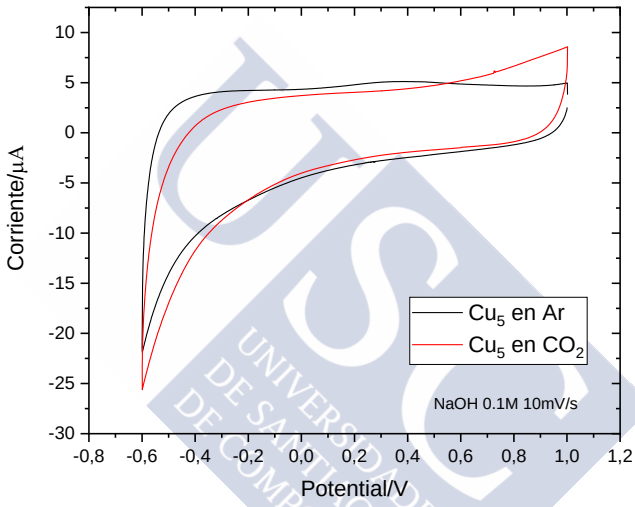


Figura 86. Voltametría cíclica de la tinta de Cu_5 sobre un electrodo de carbono vítreo inmerso en NaOH (0.1M), bajo atmósfera de Ar (línea negra) o CO_2 (línea roja), ambos registrados a 10 mV/s.

En este caso, el único producto de reducción en atmósfera de Ar es H_2, pues ninguna otra corriente iónica aumenta a potenciales negativos. En presencia de CO_2, el único aumento de corriente iónica se registra para m/z 28, que de nuevo puede corresponder a la formación de etileno o CO. Por otro lado, la señal a m/z 44, debida a CO_2, aumenta a potenciales positivos, debido a la oxidación de los productos de reducción previamente formados a potenciales negativos. La reducción de CO_2 se hace patente también por la disminución de la corriente iónica m/z 44 a potenciales negativos, lo que se corresponde con una disminución de la concentración local de la especie.

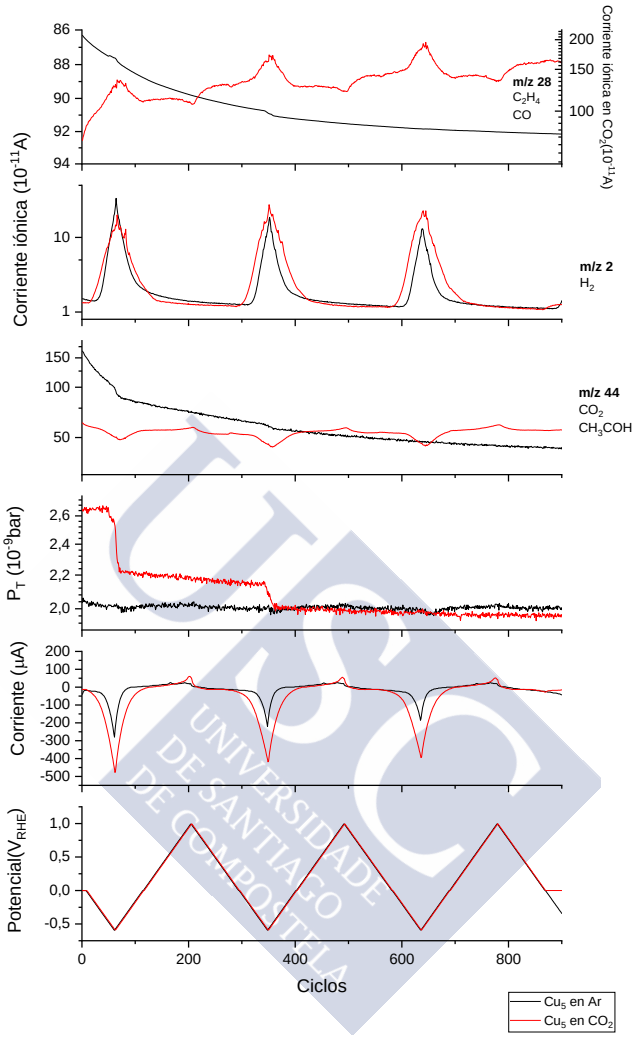


Figura 87. Corrientes iónicas en escala logarítmica medidas por DEMS de los iones, fragmentos de productos volátiles, que experimentan variación con la voltamperometría cíclica a la que se somete la tinta de carbono Vulcan con Cu_5. Estas corrientes se representan en función del número de ciclo en el que el DEMS realiza cada medida de corriente iónica, sincronizados con el potencial aplicado y la corriente medida por el potenciostato. En el caso de las señales correspondientes al ion de m/z 28, se ha representa en las ordenadas, a la izquierda, la escala de la corriente iónica en presencia de Ar y, a la derecha, en presencia de CO_2 para facilitar su comparación.

La ausencia en estas condiciones de los picos encontrados a potenciales positivos en los voltamogramas de Cu_5 en presencia de carbonato y bicarbonato (Figuras 82 y 84) refuerza la

hipótesis de que son debidos a adsorciones de bicarbonato, una especie que no puede estar presente en este medio.

8.3.5 Conclusiones

Se ha demostrado experimentalmente que clústeres de cinco átomos de cobre, sintetizados en fase acuosa, catalizan la electrorreducción de CO_2 en disolución. Estos clústeres son además activos y estables en el amplio intervalo de pHs (0,3 a 13) estudiado.

Se ha demostrado también que este catalizador es capaz de reducir directamente los iones carbonato y bicarbonato. Dada la gran solubilidad que presenta el CO_2 en agua a pH básico, esta característica abre una vía para solucionar una de las principales dificultadas en la implementación de la reducción de CO_2 como forma de producción hidrocarburos y subsanación de las altas concentraciones de esta especie en la atmósfera, que es la dificultad de capturar este gas antes de someterlo a cualquier tipo de procesado.

Se ha mostrado como estos clústeres de Cu_5 producen metano en medio ácido (pH 0,3) así como otras especies como etano, etanol, ácido fórmico o formaldehido. Así mismo, producen etileno o CO y otras especies no detectables por DEMS a pH 8 y 12. Estos resultados son indiciarios y precisan de experimentos complementarios, mediante equipamiento del que no se disponía en el momento de realizar estos experimentos, como es el caso de un equipo cromatografía líquida de alta presión (HPLC por sus siglas en inglés), que permita analizar aquellas especies no volátiles posiblemente producidas *in situ*.

Si bien la reducción de CO_2 catalizada por los clústeres de Cu_5 no resulta selectiva, la información obtenida en el presente trabajo permite pensar que estos clústeres pueden ser alguna de las especies que se formen en el proceso de ciclado que, como señalamos en la introducción, representa un método de gran eficiencia. A parte de ello, estos catalizadores de reducción de CO_2 podrían ayudar a solventar algunos de los problemas que esta tecnología presenta actualmente. En primer lugar, los clústeres son de Cu, un elemento muy abundante. En segundo lugar, si bien no se evaluó en profundidad su durabilidad, su extremada resistencia tanto a los medios muy ácidos como muy básicos lo hacen de gran interés para que pueda ser usado a gran escala[90]. Por último, como ya se ha mencionado anteriormente, la capacidad de estos clústeres para reducir CO_2, en forma de bicarbonato o carbonato, disuelto en medio acuoso alcalino permite solventar la baja solubilidad que presenta el CO_2 en agua como gas disuelto, así como capturar directamente el CO_2 de la atmósfera mediante su disolución en forma de aniones que pueden ser reducidos *in situ* por este catalizador. Si bien es de señalar que, aunque su actividad es de gran interés, presentan una baja selectividad, produciendo varias especies de reducción a cada pH, por lo que se deben realizar más estudios para caracterizar estas especies (por ejemplo, mediante el empleo de técnicas como online HPLC) y tratar de observar cómo se podría mejorar la selectividad (como por ejemplo, variaciones de temperatura, soportes, etc.).

9 CONCLUSIONS

Silver and copper atomic quantum clusters are able to photooxidize gold and silver nanoparticles with different wavelengths of irradiation. It is possible to change both the nanoparticle and the cluster preserving the photocatalytic activity of the system. Ag_3 clusters need 254 nm wavelength light to be able to oxidize the nanoparticles while 365 nm light can be used if Cu_{13} are added. Therefore, it is possible to vary the wavelength needed by using clusters of appropriate bandgaps. There are two different requirements. First, light photons should have energy greater than the bandgap of the cluster. Second, the photogenerated electrons should have enough energy to reduce oxygen in solution. Cu_{25} is not able to oxidize gold or silver nanoparticles with visible light because this cluster does not meet the second requirement.

The photoproduction of hydrogen with the systems mentioned before is possible with Ag_3 and Cu_{13} clusters, not Cu_{25}, since the electron photogenerated on their LUMO has enough energy to reduce protons in solution. Once ethanol is added to the solution containing the clusters and the gold nanoparticles, the photogenerated hole by the semiconductors oxidizes the alcohol instead of the nanoparticles. In absence of oxygen, the photogenerated electrons can either directly reduce protons in solution or be stored in the metal nanoparticle, which act as nanocapacitors, increasing their electrochemical potential (the Fermi level) until it reaches the required energy to reduce protons. This releases hydrogen, that was detected electrochemically. In this case, 254 nm wavelength is needed for Ag_3 clusters while 365 nm and visible light produces hydrogen in presence of Cu_{13}.

Deposition of Cu_5 clusters on silver nanofibers in place of gold nanoparticles allows the fabrication of transparent and conductive films. These films can act as the photoanode of a photovoltaic cell. This cell was fabricated using clusters as the only semiconductor, not as sensitizers, and they are able to absorb light and convert it to electric current. Nevertheless, the low yield found is to be expected, given that it is the first time that these studies are carried out. The main reasons to blame for this low yield and, at the same time, the first improvements to introduce are:

1. Clusters of multiple sizes should be used at the same time in the same photovoltaic cell in order to absorb the maximum range of wavelengths of light. Only $\lambda<310$ nm can be used if Cu_5 is the only cluster present.
2. There is a high series resistance in the photovoltaic cell and this is probably due to the protecting polymer present in silver nanofibers. This problem may be avoided with a thermic or chemical treatment for the removal of the PVP before adding the clusters.

3. Shunt resistance is not high enough. This implies that only a small portion of the photogenerated electrons can be used to produce electric energy. This aspect should be subject of more detailed and forthcoming research in order to be improved.

Finally, electrochemically synthetized Cu_5 clusters, catalyse the electrochemical reduction of CO_2 in solution. This clusters are active and stable in the wide range of pHs explored: from 0.3 to 13. They are also able to directly reduce carbonate and bicarbonate ions. Given the greater solubility of CO_2 in water at alkaline pH, this feature has the potential to solve one of the main problems in implementing CO_2 electro-reduction as a mean to produce hydrocarbons and reduce the concentration of this species in the atmosphere: the difficulty to capture this gas before carrying out any reaction.

Cu_5 clusters produce methane in acidic medium (pH 0.3) in addition to some other species like ethane, ethanol, formic acid or formaldehyde. At the same time, they produce ethylene or CO and some other species not detected by DEMS at pHs 8 and 12. These are preliminary results and additional research is required, using additional equipment not available when these experiments took place. Online high-performance liquid chromatography may be used to characterize those non-volatile species *in situ*.

Although CO_2 electroreduction catalysed by Cu_5 has been proven to be non-selective, the information gathered in this work indicate that this clusters may be some of the species formed in the cycling process applied to copper electrodes in order to improve their activity. Apart from that, this CO_2 reduction catalysts may resolve some of the problems this technology faces at the moment. First, this clusters are made of copper, an Earth abundant element. Second, they can undergo the reaction in highly acidic and highly alkaline media, allowing their use at industrial scale[99]. Lastly, the ability of this clusters to reduce CO_2 dissolved in alkaline water in the form of carbonate and bicarbonate provides a mean of capturing this gas from the atmosphere into solution to be directly reduced by this catalyst. Nevertheless, they show low selectivity, producing several reduction products at each pH, and further studies should be carried out in other to characterize these species and search for ways of improving it (e.g. temperature variations, different supports, etc.)

10 BIBLIOGRAFÍA

1. Faraday M. Experimental Relations of Gold and Other Metals to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London*. **1847**, *147* (1857), 145–181.
2. Reibold, M.; Paufler, P.; Levin, A. A.; Kochmann, W.; Pätzke, N.; Meyer, D. C. Carbon Nanotubes in Ancienbt Damascus Sabre. *Nature*. **2006**, *444*, 286.
3. Grassian, V. H. When Size Really Matters: Size-Dependent Properties and Surface Chemistry of Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Gas and Liquid Phase Environments. *J. Phys. Chem. C*. **2008**, *112* (47), 18303–18313.
4. Cótica, L. F.; Santos, I. A.; Girotto, E. M.; Ferri, E. V.; Coelho, A. A. Surface Spin Disorder Effects in Magnetite and Poly(Thiophene)-Coated Magnetite Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108* (6).
5. Johnston, R. L. Metal Nanoparticles and Nanoalloys. In *Frontiers of Nanoscience*; Johnston, R. L., Wilcoxon, J. P., Eds.; Elsevier: Oxford, 2012; Vol. 3, pp 1–42.
6. Calvo Fuentes, J.; Rivas Rey, J.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J. Synthesis of Subnanometric Metal Nanoparticles. *Encycl. Nanotechnol.* **2011**, 1–21.
7. Chou, M. Y.; Cleland, A.; Cohen, M. L. Total Energies, Abundances, and Electronic Shell Structure of Lithium, Sodium, and Potassium Clusters. *Solid State Commun.* **1984**, *52* (7), 645–648.
8. Piñeiro, Y.; Buceta, D.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. From Nano- to Angstrom Technology. *Met. Nanoparticles Clust. Adv. Synth. Prop. Appl.* **2017**, 1–30.
9. Crispin, X.; Bureau, C.; Geskin, V.; Lazzaroni, Roberto, J.-L.-B. Local Density Functional Study of Copper Clusters : A Comparison between Real Clusters , Model Surface Clusters , and the Actual Metal Surface. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 349–360.
10. Xia, Y.; Campbell, D. J. Plasmons: Why Should We Care? *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (1), 91.
11. Creighton, J. A.; Eadon, D. G. Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87* (24), 3881–3891.
12. Link, S.; El-Sayed, M. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, No. 1, 8410–8426.
13. Schmid, G. Metals. *Nanoscale Mater. Chem.* **2001**.
14. Xia, Y.; Halas, N. J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bull.* **2005**, *30* (05), 338–348.
15. Young, M. A.; Dieringer, J. A.; Van Duyne, R. P. Plasmonic Materials for Surface-

Enhanced and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Tip Enhanc.* **2007**, *30* (05), 1–39.

16. Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A.; Orendorff, C. J. Surfactant-Directed Synthesis and Optical Properties of One-Dimensional Plasmonic Metallic Nanostructures. *MRS Bull.* **2005**, *30* (5), 349–355.
17. Liu, Y.; Yao, Q.; Wu, X.; Chen, T.; Ma, Y.; Ong, C. N.; Xie, J. Gold Nanocluster Sensitized TiO2 Nanotube Arrays for Visible-Light Driven Photoelectrocatalytic Removal of Antibiotic Tetracycline. *Nanoscale*. **2016**, *8* (19), 10145–10151.
18. Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science (80-.).* **2001**, *294* (5548), 1901–1903.
19. Zheng, J.; Nicovich, P. R.; Dickson, R. M. Highly Fluorescent Noble-Metal Quantum Dots. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58* (November 2006), 409–431.
20. Vilar-Vidal, N.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. Size Dependent Catalytic Activity of Reusable Subnanometer Copper(0) Clusters. *ACS Catal.* **2012**, *2* (8), 1693–1697.
21. Vilar-Vidal, N.; Rey, J. R.; López Quintela, M. A. Green Emitter Copper Clusters as Highly Efficient and Reusable Visible Degradation Photocatalysts. *Small*. **2014**, *10* (18), 3632–3636.
22. Attia Attia, Y.; Buceta, D.; Blanco-Varela, C.; Mohamed, M. B.; Barone, G.; López-Quintela, M. A. Structure-Directing and High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Production by Ag Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (4), 1182–1185.
23. Attia, Y. a.; Buceta, D.; Requejo, F. G.; Giovanetti, L. J.; López-Quintela, M. A. Photostability of Gold Nanoparticles with Different Shapes: The Role of Ag Clusters. *Nanoscale*. **2015**, *7* (26), 11273–11279.
24. Buceta, D.; Blanco, M. C.; Lopez-Quintela, M. A.; Vukmirovic, M. B. Critical Size Range of Sub-Nanometer Au Clusters for the Catalytic Activity in the Hydrogen Oxidation Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (7), D3113–D3115.
25. Zanchet, A.; Dorta-Urra, A.; Aguado, A.; Roncero, O. Understanding Structure, Size, and Charge Effects for the H2 Dissociation Mechanism on Planar Gold Clusters. *J. Phys. Chem. C*. **2011**, *115* (1), 47–57.
26. Lee, K. J.; Elgrishi, N.; Kandemir, B.; Dempsey, J. L. Electrochemical and Spectroscopic Methods for Evaluating Molecular Electrocatalysts. *Nature Reviews Chemistry*. Nature Publishing Group May 10, 2017, p 0039.
27. Ashton, S. J. Differential Electrochemical Mass Spectrometry. In *Design, Construction and Research Application of a Differential Electrochemical Mass Spectrometer (DEMS)*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012; pp 9–27.
28. Guillén-Villafuerte, O.; García, G.; Arévalo, M. C.; Rodríguez, J. L.; Pastor, E. New Insights on the Electrochemical Oxidation of Ethanol on Carbon-Supported Pt Electrode by a Novel Electrochemical Mass Spectrometry Configuration. *Electrochem. commun.* **2016**, *63*, 48–51.
29. Selva, J.; Martínez, S. E.; Buceta, D.; Rodríguez-Vázquez, M. J.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A.; Egea, G. Silver Sub-Nanoclusters Electrocatalyze Ethanol Oxidation and Provide Protection against Ethanol Toxicity in Cultured Mammalian Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (20), 6947–6954.

30. Kan, C.-X.; Zhu, J.-J.; Zhu, X.-G. Silver Nanostructures with Well-Controlled Shapes: Synthesis, Characterization and Growth Mechanisms. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2008**, *41* (15), 155304.
31. Hu, J.-Q.; Chen, Q.; Xie, Z.-X.; Han, G.-B.; Wang, R.-H.; Ren, B.; Zhang, Y.; Yang, Z.-L.; Tian, Z.-Q. A Simple and Effective Route for the Synthesis of Crystalline Silver Nanorods and Nanowires. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14* (2), 183–189.
32. Kong, R.; Yang, Q.; Tang, K. A Facile Route to Silver Nanowires. *Chem. Lett.* **2006**, *35* (4), 402–403.
33. Sun, Y.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. *Nano Lett.* **2002**, *2* (2), 165–168.
34. Gao, Y.; Song, L.; Jiang, P.; Liu, L. F.; Yan, X. Q.; Zhou, Z. P.; Liu, D. F.; Wang, J. X.; Yuan, H. J.; Zhang, Z. X.; et al. Silver Nanowires with Five-Fold Symmetric Cross-Section. *J. Cryst. Growth.* **2005**, *276* (3–4), 606–612.
35. Doye, J. P. K. A Model Metal Potential Exhibiting Polytetrahedral Clusters. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (2), 1136–1147.
36. Kabir, M.; Mookerjee, A.; Bhattacharya, A. K. Structure and Stability of Copper Clusters: A Tight-Binding Molecular Dynamics Study. *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **2004**, *69* (4), 043203.
37. Jug, K.; Zimmermann, B.; Calaminici, P.; Köster, A. M. Structure and Stability of Small Copper Clusters. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (11), 4412–4497.
38. Hassouna, F.; Therias, S.; Mailhot, G.; Gardette, J.-L. Photooxidation of Poly(N-Vinylpyrrolidone) (PVP) in the Solid State and in Aqueous Solution. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (12), 2257–2266.
39. Loraine, G. A. Oxidation of Polyvinylpyrrolidone and an Ethoxylate Surfactant in Phase-Inversion Wastewater. *Water Environ. Res.* **2008**, *80* (4), 373–379.
40. Suave, J.; José, H. J.; Moreira, R. de F. P. M. Photocatalytic Degradation of Polyvinylpyrrolidone in Aqueous Solution Using TiO 2 /H 2 O 2 /UV System. *Environ. Technol.* **2018**, *39* (11), 1404–1412.
41. Horikoshi, S.; Hidaka, H.; Serpone, N. Photocatalyzed Degradation of Polymers in Aqueous Semiconductor Suspensions: V. Photomineralization of Lactam Ring-Pendant Polyvinylpyrrolidone at Titania/Water Interfaces. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, *138* (1), 69–77.
42. Louie, S. M.; Gorham, J. M.; Tan, J.; Hackley, V. A. Ultraviolet Photo-Oxidation of Polyvinylpyrrolidone (PVP) Coatings on Gold Nanoparticles. *Environ. Sci. Nano*. **2017**, *4* (9), 1866–1875.
43. Harada, M.; Inada, Y.; Nomura, M. In Situ Time-Resolved XAFS Analysis of Silver Particle Formation by Photoreduction in Polymer Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337* (2), 427–438.
44. Sakai, N.; Tatsuma, T. Photovoltaic Properties of Glutathione-Protected Gold Clusters Adsorbed on TiO 2 Electrodes. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (29), 3185–3188.
45. Sakai, N.; Ikeda, T.; Teranishi, T.; Tatsuma, T. Sensitization of TiO2 with Pt, Pd, and Au Clusters Protected by Mercapto- and Dimercaptosuccinic Acid. *ChemPhysChem*. **2011**, *12* (13), 2415–2418.
46. Chen, Y.-S. S.; Choi, H.; Kamat, P. V. Metal-Cluster-Sensitized Solar Cells. A New

Class of Thiolated Gold Sensitizers Delivering Efficiency Greater than 2%. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (24), 8822–8825.

47. Wang, H.; Chen, F.; Li, W.; Tian, T. Gold Nanocluster-Sensitized TiO2 Nanotubes to Enhance the Photocatalytic Hydrogen Generation under Visible Light. *J. Power Sources*. **2015**, *287*, 150–157.
48. Abbas, M. A.; Kim, T.-Y.; Lee, S. U.; Kang, Y. S.; Bang, J. H. Exploring Interfacial Events in Gold-Nanocluster-Sensitized Solar Cells: Insights into the Effects of the Cluster Size and Electrolyte on Solar Cell Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, jacs.5b11174.
49. Kogo, A.; Sakai, N.; Tatsuma, T. Photoelectrochemical Analysis of Size-Dependent Electronic Structures of Gold Clusters Supported on TiO2. *Nanoscale*. **2012**, *4* (14), 4217.
50. Ling, S.; Cui, X.; Zhang, X.; Liu, B.; He, C.; Wang, J.; Qin, W.; Zhang, Y.; Gao, Y.; Bai, G. Glutathione-Protected Gold Nanocluster Decorated Cadmium Sulfide with Enhanced Photostability and Photocatalytic Activity. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *530*, 120–126.
51. Mohanta, K.; Attia Attia, Y.; Buceta, D.; Pérez-Mariño, Á. M.; Blanco Varela, M. C.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J. Electrochemical Study of UV Erosion of Au Nanorods by Silver Nanoclusters (NCs) Allows the Construction of a NC-Sensitized Photovoltaic Cell. *Appl. Nanosci.* **2018**, *8* (7), 1641–1648.
52. Huseyinova, S.; Blanco, J.; Requejo, F. G.; Ramallo-López, J. M.; Blanco, M. C.; Buceta, D.; López-Quintela, M. A. Synthesis of Highly Stable Surfactant-Free Cu5Clusters in Water. *J. Phys. Chem. C*. **2016**, *120* (29), 15902–15908.
53. Fernández, E.; Boronat, M.; Corma, A. Trends in the Reactivity of Molecular O<inf>2</Inf> with Copper Clusters: Influence of Size and Shape. *J. Phys. Chem. C*. **2015**, *119* (34), 19832–19846.
54. Fritsche, H. G.; Benfield, R. E. Exact Analytical Formulae for Mean Coordination Numbers in Clusters. *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **1993**, *26* (1 Supplement), 15–17.
55. Joshi, C. P.; Bootharaju, M. S.; Alhilaly, M. J.; Bakr, O. M. [Ag 25 (SR) 18] − : The “Golden” Silver Nanoparticle. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36), 11578–11581.
56. Huang, C.; Bonroy, K.; Reekman, G.; Verstreken, K.; Lagae, L.; Borghs, G. An On-Chip Localized Surface Plasmon Resonance-Based Biosensor for Label-Free Monitoring of Antigen-Antibody Reaction. *Microelectron. Eng.* **2009**, *86* (12), 2437–2441.
57. Ladhe, a. R.; Frailie, P.; Hua, D.; Darsillo, M.; Bhattacharyya, D. Thiol-Functionalized Silica-Mixed Matrix Membranes for Silver Capture from Aqueous Solutions: Experimental Results and Modeling. *J. Memb. Sci.* **2009**, *326* (2), 460–471.
58. Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. A Review of Catalysts for the Electroreduction of Carbon Dioxide to Produce Low-Carbon Fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (2), 631–675.
59. Zhang, L.; Zhao, Z.-J.; Gong, J. Nanostructured Materials for Heterogeneous Electrocatalytic CO $_2$ Reduction and Their Related Reaction Mechanisms. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (38), 11326–11353.

60. Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (18), 3423–3452.
61. Li, C. W.; Ciston, J.; Kanan, M. W. Electroreduction of Carbon Monoxide to Liquid Fuel on Oxide-Derived Nanocrystalline Copper. *Nature*. **2014**, *508* (7497), 504–507.
62. Kim, D.; Resasco, J.; Yu, Y.; Asiri, A. M.; Yang, P. Synergistic Geometric and Electronic Effects for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Gold-Copper Bimetallic Nanoparticles. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 4948.
63. Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J. K. How Copper Catalyzes the Electroreduction of Carbon Dioxide into Hydrocarbon Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (9), 1311–1315.
64. Xie, M. S.; Xia, B. Y.; Li, Y.; Yan, Y.; Yang, Y.; Sun, Q.; Chan, S. H.; Fisher, A.; Wang, X. Amino Acid Modified Copper Electrodes for the Enhanced Selective Electroreduction of Carbon Dioxide towards Hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (5), 1687–1695.
65. Lee, S.; Kim, D.; Lee, J. Electrocatalytic Production of C3-C4 Compounds by Conversion of CO2on a Chloride-Induced Bi-Phasic Cu2O-Cu Catalyst. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (49), 14701–14705.
66. Kas, R.; Hummadi, K. K.; Kortlever, R.; de Wit, P.; Milbrat, A.; Luiten-Olieman, M. W. J.; Benes, N. E.; Koper, M. T. M.; Mul, G. Three-Dimensional Porous Hollow Fibre Copper Electrodes for Efficient and High-Rate Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10748.
67. Schouten, K. J. P.; Pérez Gallent, E.; Koper, M. T. M. The Influence of PH on the Reduction of CO and CO2 to Hydrocarbons on Copper Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *716*, 53–57.
68. Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. Adsorption of Co Accompanied with Simultaneous Charge-Transfer on Copper Single-Crystal Electrodes Related with Electrochemical Reduction of Co2 to Hydrocarbons. *Surf. Sci.* **1995**, *335* (1–3), 258–263.
69. Yoshio Hori, *; Ichiro Takahashi; Osamu Koga, and; Hoshi, N. Selective Formation of C2 Compounds from Electrochemical Reduction of CO2 at a Series of Copper Single Crystal Electrodes. **2001**.
70. Ahn, S. T.; Abu-Baker, I.; Palmore, G. T. R. Electroreduction of CO2on Polycrystalline Copper: Effect of Temperature on Product Selectivity. *Catal. Today*. **2017**, *288*, 24–29.
71. De Jesús-Cardona, H.; Del Moral, C.; Cabrera, C. R. Voltammetric Study of CO2reduction at Cu Electrodes under Different KHCO3concentrations, Temperatures and CO2pressures. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *513* (1), 45–51.
72. Kaneco, S.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene at a Copper Electrode in Methanol Using Potassium Hydroxide and Rubidium Hydroxide Supporting Electrolytes. *Electrochim. Acta*. **2006**, *51* (16), 3316–3321.
73. Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F. New Insights into the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Metallic Copper Surfaces. *Energy*

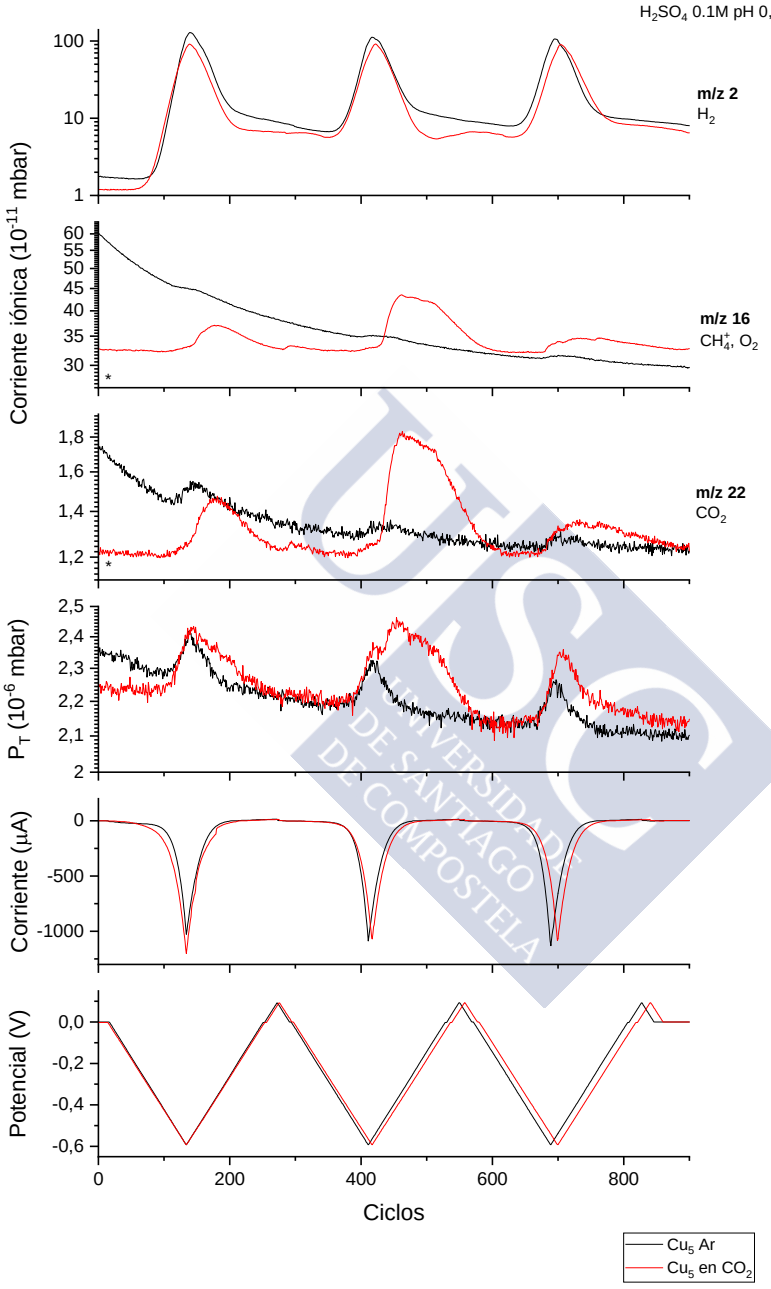
Environ. Sci. **2012**, *5* (5), 7050–7059.
74. Lee, J.; Tak, Y. Electrocatalytic Activity of Cu Electrode in Electroreduction of CO2. *Electrochim. Acta*. **2001**, *46* (19), 3015–3022.
75. Tang, W.; Peterson, A. A.; Varela, A. S.; Jovanov, Z. P.; Bech, L.; Durand, W. J.; Dahl, S. S.; Nørskov, J. K.; Chorkendorff, I.; Norskov, J. K.; et al. The Importance of Surface Morphology in Controlling the Selectivity of Polycrystalline Copper for CO2 Electroreduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (1), 76–81.
76. Lu, Q.; Jiao, F. Electrochemical CO2reduction: Electrocatalyst, Reaction Mechanism, and Process Engineering. *Nano Energy*. **2016**, *29*, 439–456.
77. Wang, Z. L.; Li, C.; Yamauchi, Y. Nanostructured Nonprecious Metal Catalysts for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Nano Today*. **2016**, *11* (3), 373–391.
78. Wang, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Al-Enizi, A. M.; Zheng, G. Tuning of CO_2 Reduction Selectivity on Metal Electrocatalysts. *Small*. **2017**, *13* (43), 1701809.
79. Gupta, K.; Bersani, M.; Darr, J. A. Highly Efficient Electro-Reduction of CO2 to Formic Acid by Nano-Copper. *J. Mater. Chem. A.* **2016**, *4* (36), 13786–13794.
80. Shin, D. Y.; Won, J. S.; Kwon, J. A.; Kim, M. S.; Lim, D. H. First-Principles Study of Copper Nanoclusters for Enhanced Electrochemical CO2reduction to CH4. *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1120*, 84–90.
81. Li, C. W.; Kanan, M. W. CO 2 Reduction at Low Overpotential on Cu Electrodes Resulting from the Reduction of Thick Cu 2O Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (17), 7231–7234.
82. Xie, H.; Wang, T.; Liang, J.; Li, Q.; Sun, S. Cu-Based Nanocatalysts for Electrochemical Reduction of CO 2. *Nano Today*. **2018**, *21*, 41–54.
83. Dutta, A.; Rahaman, M.; Luedi, N. C.; Mohos, M.; Broekmann, P. Morphology Matters: Tuning the Product Distribution of CO2Electroreduction on Oxide-Derived Cu Foam Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6* (6), 3804–3814.
84. Dutta, A.; Rahaman, M.; Mohos, M.; Zanetti, A.; Broekmann, P. Electrochemical CO2Conversion Using Skeleton (Sponge) Type of Cu Catalysts. *ACS Catal.* **2017**, *7* (8), 5431–5437.
85. Hoang, T. T. H.; Ma, S.; Gold, J. I.; Kenis, P. J. A.; Gewirth, A. A. Nanoporous Copper Films by Additive-Controlled Electrodeposition: CO2 Reduction Catalysis. *ACS Catal.* **2017**, *7* (5), 3313–3321.
86. Huan, T. N.; Simon, P.; Rousse, G.; Génois, I.; Artero, V.; Fontecave, M. Porous Dendritic Copper: An Electrocatalyst for Highly Selective CO2reduction to Formate in Water/Ionic Liquid Electrolyte. *Chem. Sci.* **2016**, *8* (1), 742–747.
87. Sen, S.; Liu, D.; Palmore, G. T. R. Electrochemical Reduction of CO2 at Copper Nanofoams. *ACS Catal.* **2014**, *4* (9), 3091–3095.
88. Yang, K. D.; Ko, W. R.; Lee, J. H.; Kim, S. J.; Lee, H.; Lee, M. H.; Nam, K. T. Morphology-Directed Selective Production of Ethylene or Ethane from CO2on a Cu Mesopore Electrode. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (3), 796–800.
89. Reske, R.; Mistry, H.; Behafarid, F.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P. Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO2 on Cu Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (19), 6978–6986.
90. Wang, Y.; Niu, C.; Wang, D. Metallic Nanocatalysts for Electrochemical CO2reduction

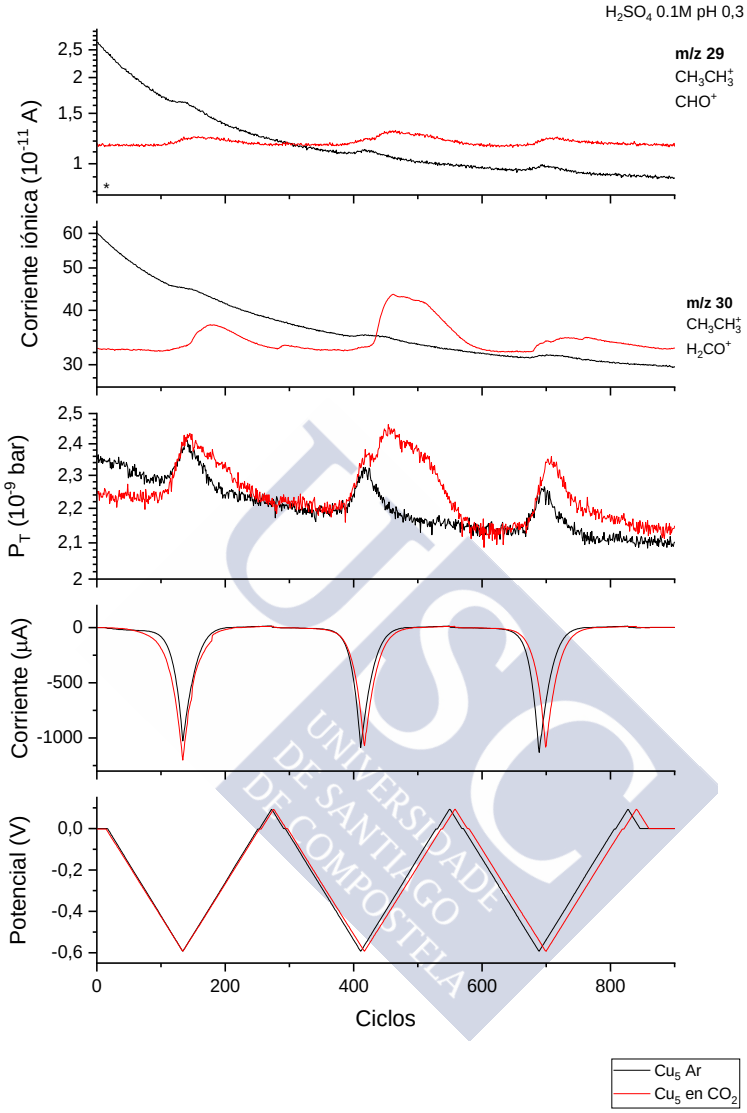
in Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *527*, 95–106.
91. Passalacqua, R.; Parathoner, S.; Centi, G.; Halder, A.; Tyo, E. C.; Yang, B.; Seifert, S.; Vajda, S. Electrochemical Behaviour of Naked Sub-Nanometre Sized Copper Clusters and Effect of CO2. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (18), 6977–6985.
92. Pérez-Rodríguez, S.; García, G.; Calvillo, L.; Celorrio, V.; Pastor, E.; Lázaro, M. J. Carbon-Supported Fe Catalysts for CO2 Electroreduction to High-Added Value Products: ADEMS Study: Effect Ofthe Functionalization of the Support. *Int. J. Electrochem.* **2011**, *2011*, 1–13.
93. Schouten, K. J. P.; Qin, Z.; Gallent, E. P.; Koper, M. T. M. Two Pathways for the Formation of Ethylene in CO Reduction on Single-Crystal Copper Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (24), 9864–9867.
94. Pérez-Rodríguez, S.; García, G.; Calvillo, L.; Celorrio, V.; Pastor, E.; Lázaro, M. J. Carbon-Supported Fe Catalysts for CO2 Electroreduction to High-Added Value Products: A DEMS Study: Effect Ofthe Functionalization of the Support. *Int. J. Electrochem.* **2011**, *2011*, 1–13.
95. Pérez-Rodríguez, S.; Pastor, E.; Lázaro, M. J. Noble Metal-Free Catalysts Supported on Carbon for CO2electrochemical Reduction. *J. CO2 Util.* **2017**, *18*, 41–52.
96. Pérez Sánchez, M.; Souto, R. M.; Barrera, M.; González, S.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. A Mechanistic Approach to the Electroformation of Anodic Layers on Copper and Their Electroreduction in Aqueous Solutions Containing NaHCO3and Na2CO3. *Electrochim. Acta*. **1993**, *38* (5), 703–715.
97. Smith, B. D. A Surface Enhanced Roman Scattering Study of the Intermediate and Poisoning Species Formed during the Electrochemical Reduction of CO[Sub 2] on Copper. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (12), 4288.
98. Wang, Q.; Wang, Q.; Li, M.; Szunerits, S.; Boukherroub, R. Preparation of Reduced Graphene Oxide/Cu Nanoparticle Composites through Electrophoretic Deposition: Application for Nonenzymatic Glucose Sensing. *RSC Adv.* **2015**, *5* (21), 15861–15869.
99. Wang, Z.; Liu, J.; Chen, X.; Wan, J.; Qian, Y. A Simple Hydrothermal Route to Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11* (1), 160–163.
100. Trasatti, S. The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note (Recommendations 1986). *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58* (7), 955–966.
101. Fawcett, W. R. The Ionic Work Function and Its Role in Estimating Absolute Electrode Potentials. *Langmuir*. **2008**, *24* (17), 9868–9875.
102. Donald, W. A.; Leib, R. D.; Demireva, M.; O'Brien, J. T.; Prell, J. S.; Williams, E. R. Directly Relating Reduction Energies of Gaseous Eu(H 2 O) n 3+ , n = 55−140, to Aqueous Solution: The Absolute SHE Potential and Real Proton Solvation Energy. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (37), 13328–13337.
103. Donald, W. A.; Leib, R. D.; O'Brien, J. T.; Bush, M. F.; Williams, E. R. Absolute Standard Hydrogen Electrode Potential Measured by Reduction of Aqueous Nanodrops in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (11), 3371–3381.
104. Isse, A. A.; Gennaro, A. Absolute Potential of the Standard Hydrogen Electrode and the Problem of Interconversion of Potentials in Different Solvents. *J. Phys. Chem. B.*

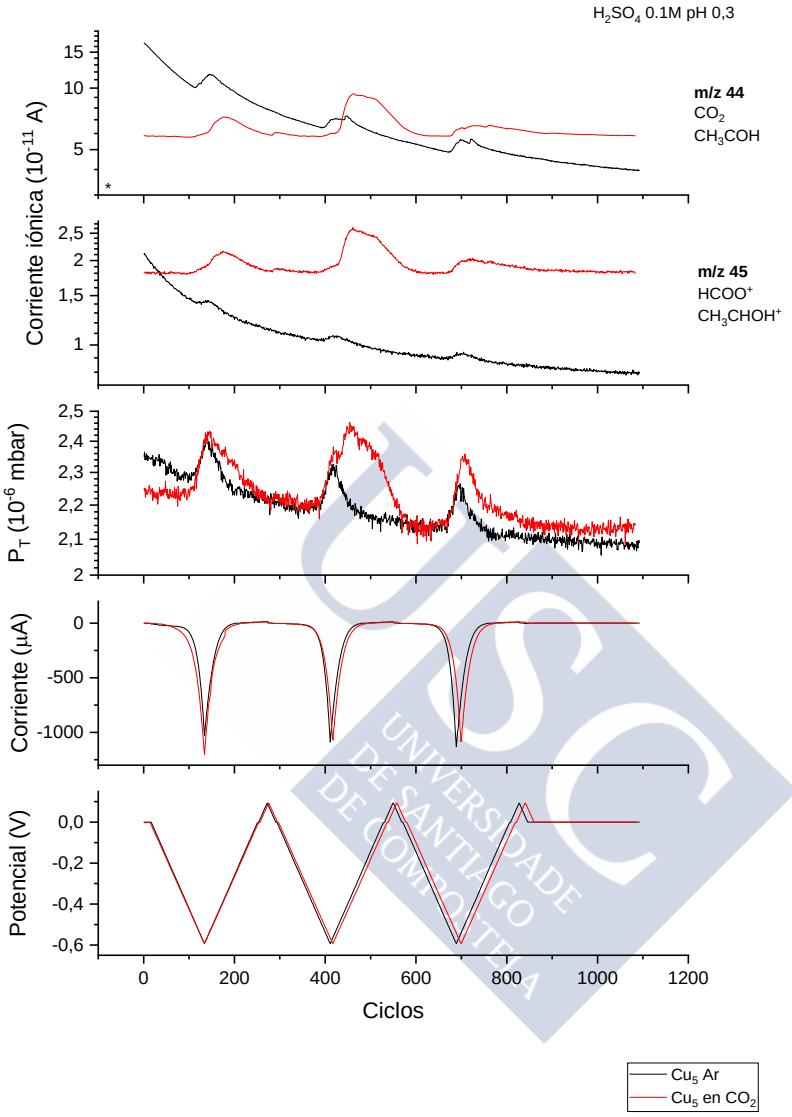
2010, *114* (23), 7894–7899.

11 **ANEXOS**

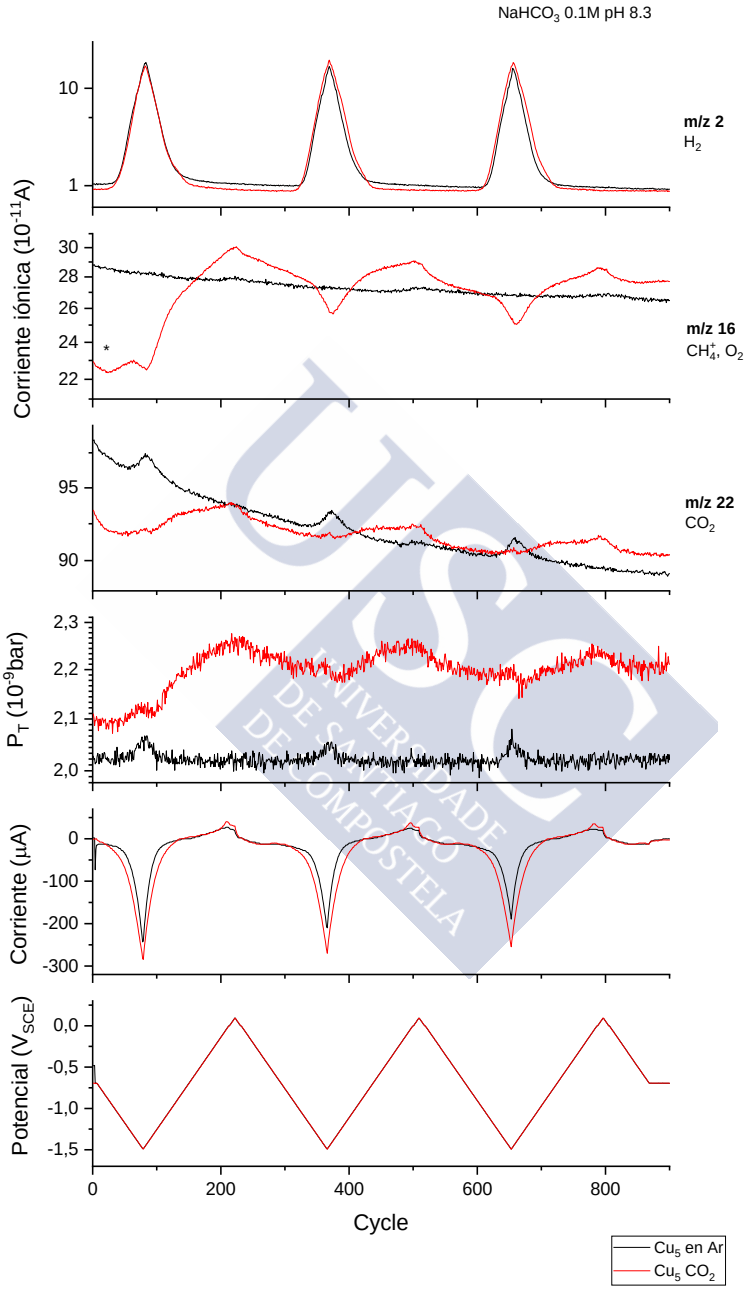
11.1 CORRIENTES IÓNICAS EN DEMS PRODUCIDAS POR Cu_5 EN MEDIO ÁCIDO

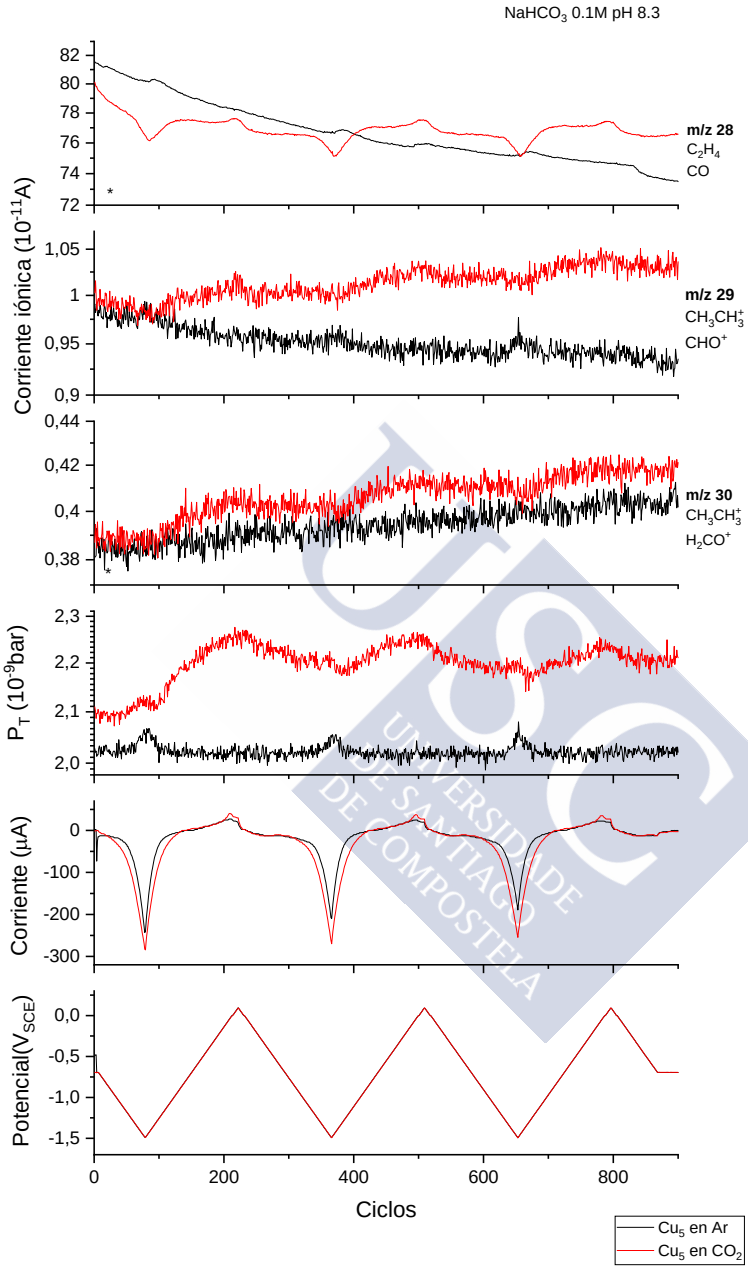


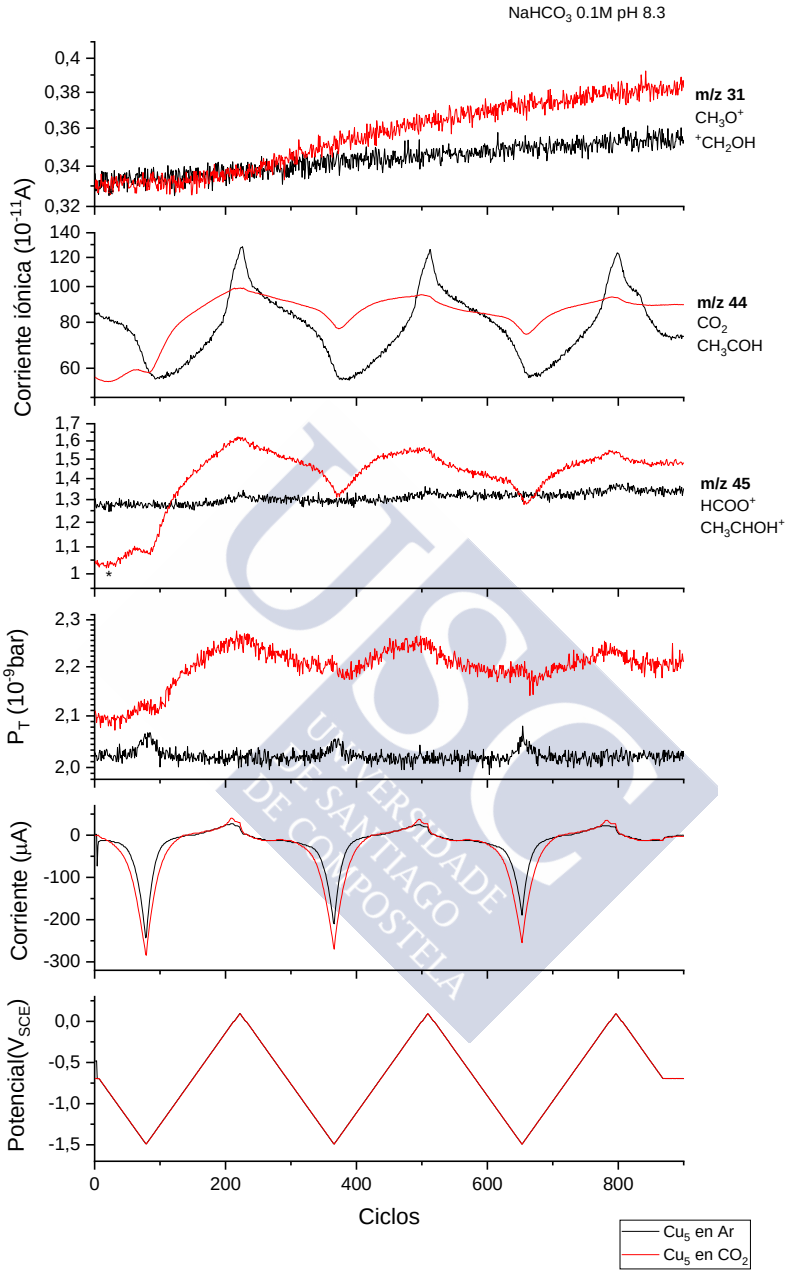

H_2SO_4 0.1M pH 0,3
m/z 29
$CH_3CH_3^+$
CHO^+
m/z 30
$CH_3CH_3^+$
H_2CO^+
Corriente iónica (10^{-11} A)
P_T (10^{-9} bar)
Corriente (μA)
Potencial (V)
Ciclos
Cu_5 Ar
Cu_5 en CO_2


H2SO4 0.1M pH 0,3
Corriente iónica (10-11 A)
m/z 44
CO2
CH3COH
m/z 45
HCOO+
CH3CHOH+
PT (10-6 mbar)
Corriente (µA)
Potencial (V)
Ciclos
Cu5 Ar
Cu5 en CO2

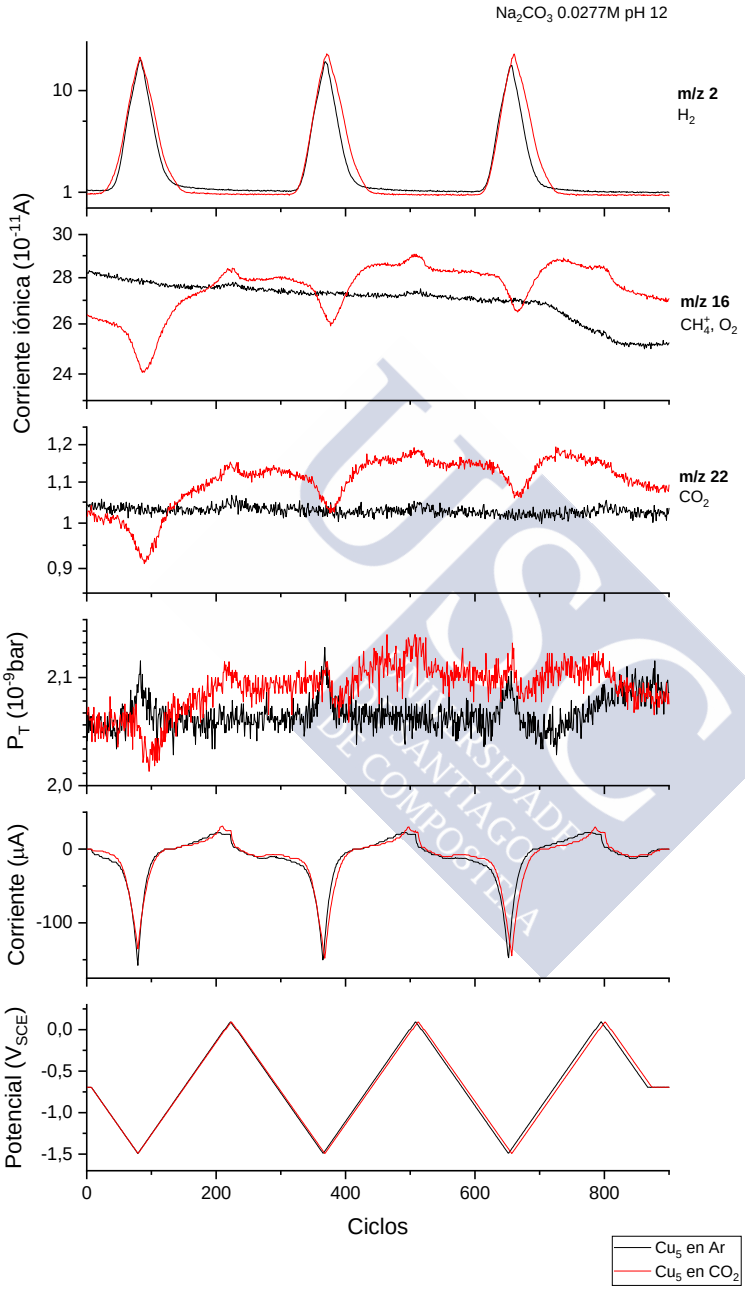
11.2 CORRIENTES IÓNICAS EN DEMS PRODUCIDAS POR Cu_5 EN PRESENCIA DE BICARBONATO SÓDICO

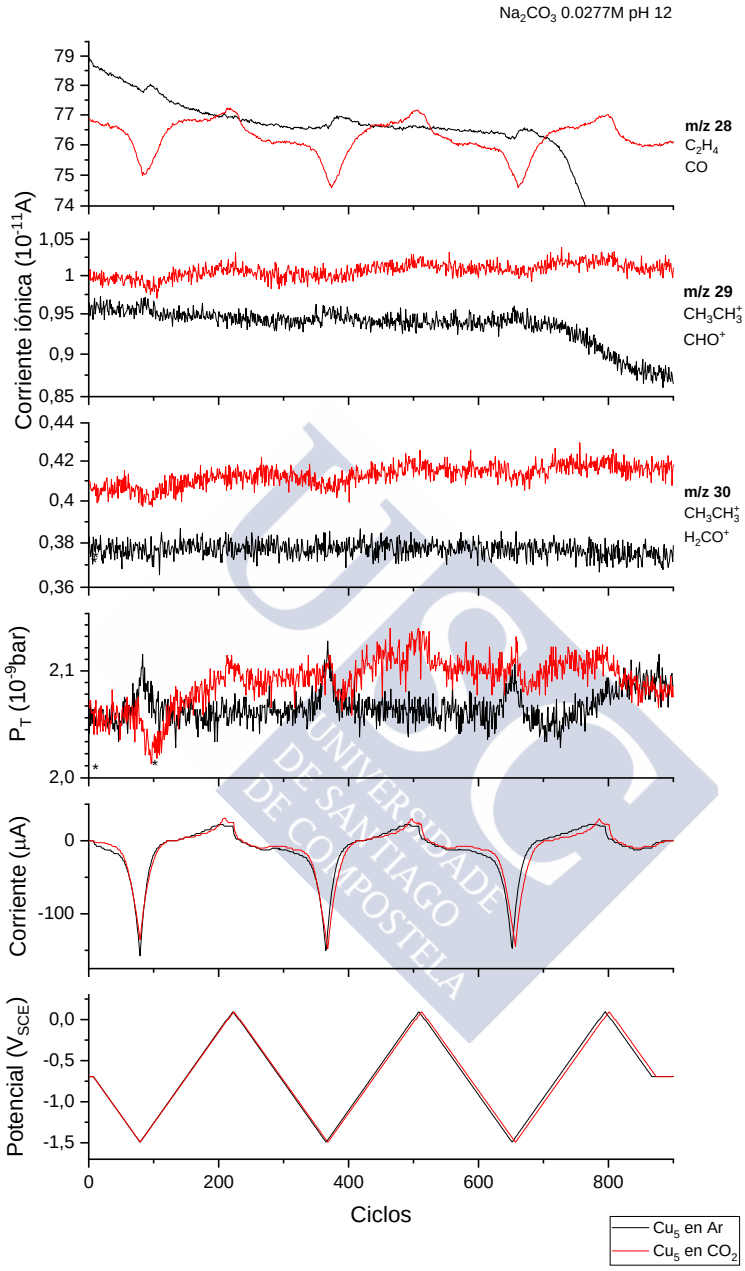


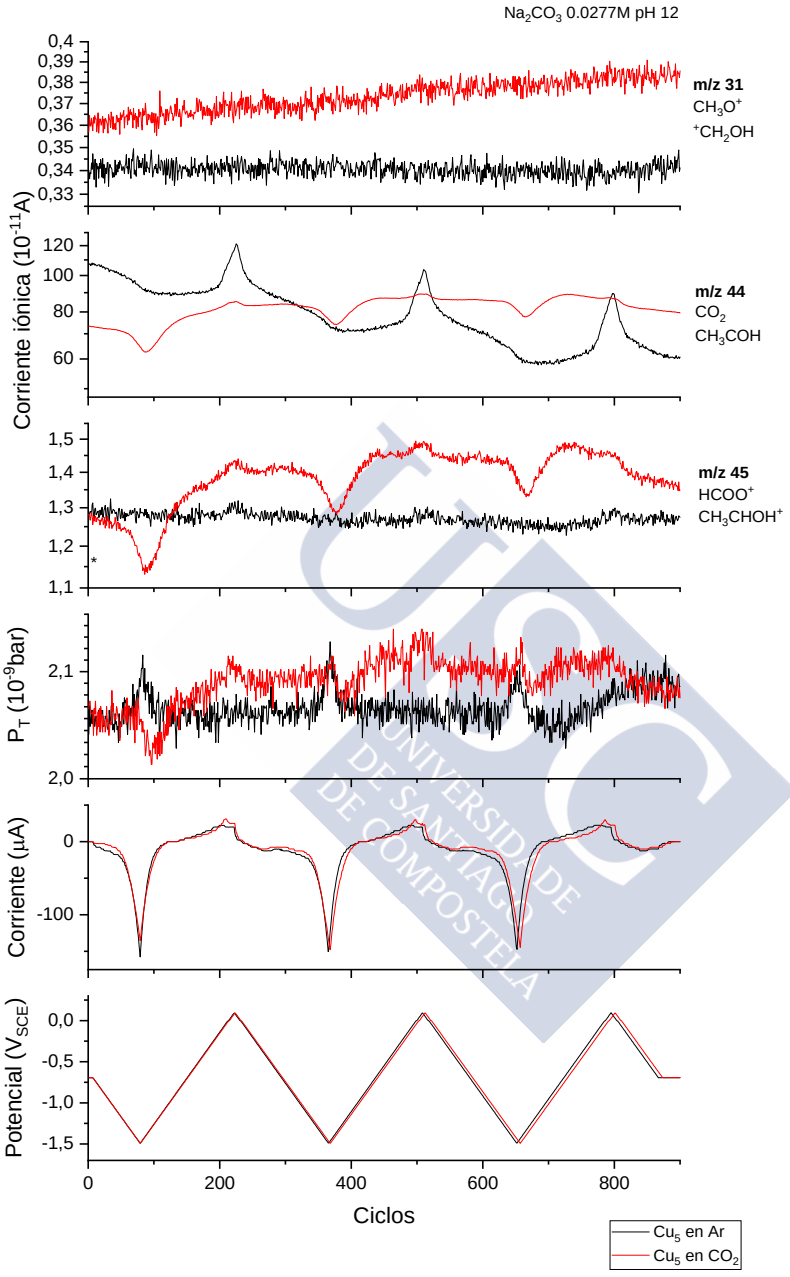

NaHCO3 0.1M pH 8.3
Corriente iónica (10-11A)
m/z 28
C2H4
CO
m/z 29
CH3CH3+
CHO+
m/z 30
CH3CH3+
H2CO+
PT (10-9bar)
Corriente (µA)
Potencial(VSCE)
Ciclos
Cu5 en Ar
Cu5 en CO2


NaHCO3 0.1M pH 8.3
Corriente iónica (10-11A)
m/z 31
CH3O+
+CH2OH
m/z 44
CO2
CH3COH
m/z 45
HCOO+
CH3CHOH+
*
PT (10-9bar)
Corriente (µA)
Potencial(VSCE)
Ciclos
Cu5 en Ar
Cu5 en CO2

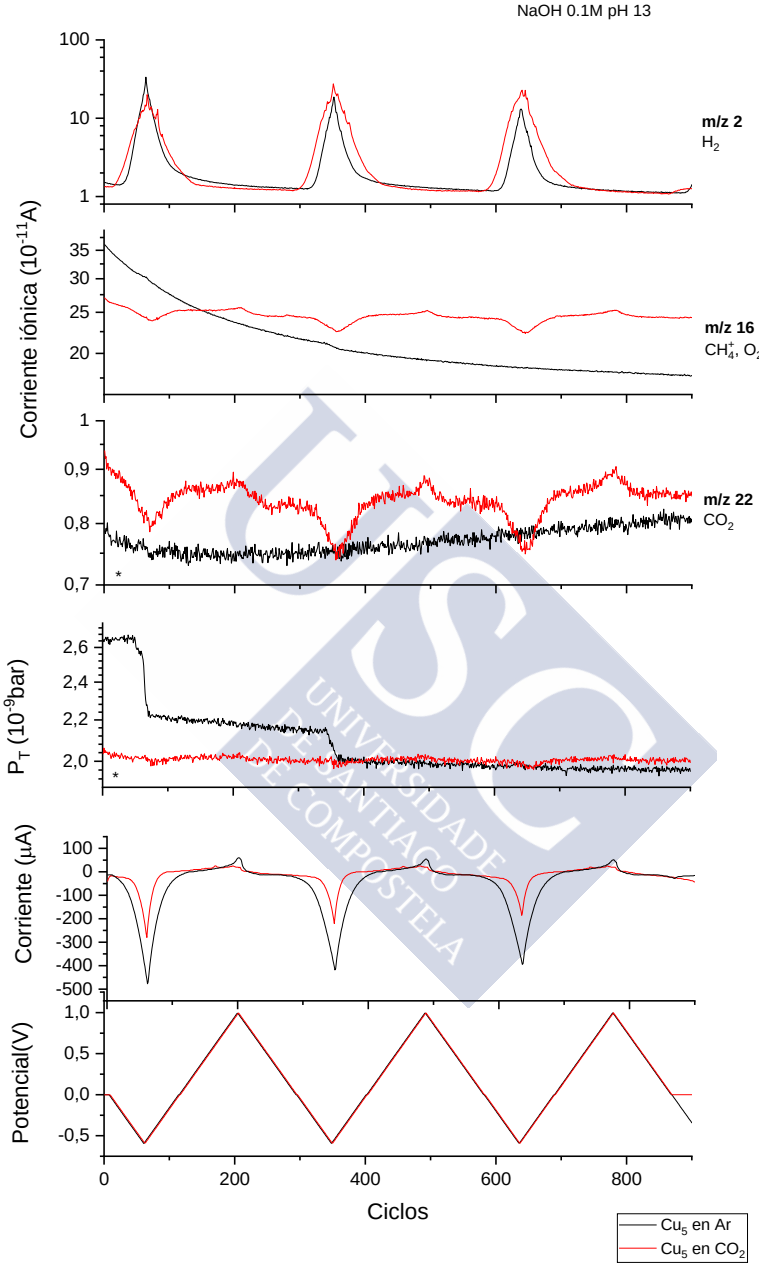
11.3 CORRIENTES IÓNICAS EN DEMS PRODUCIDAS POR Cu_5 EN PRESENCIA DE BICARBONATO SÓDICO

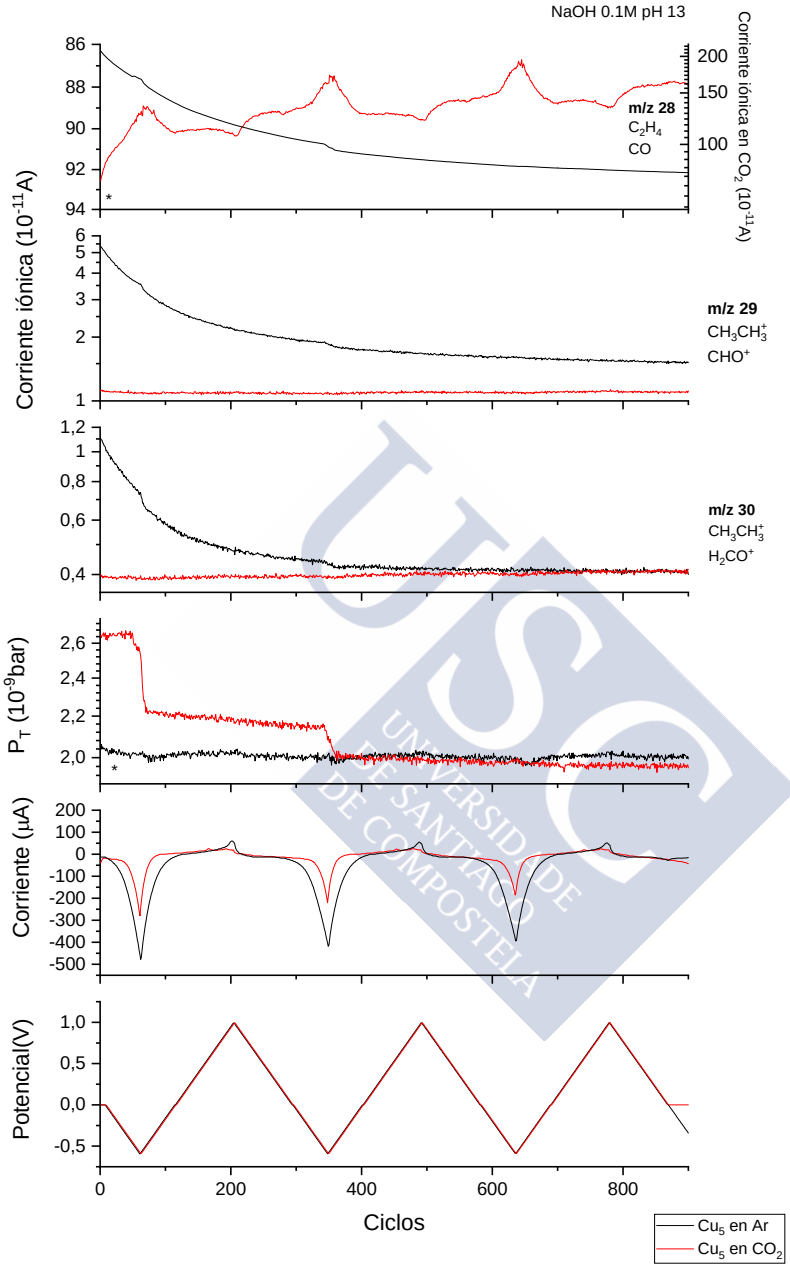


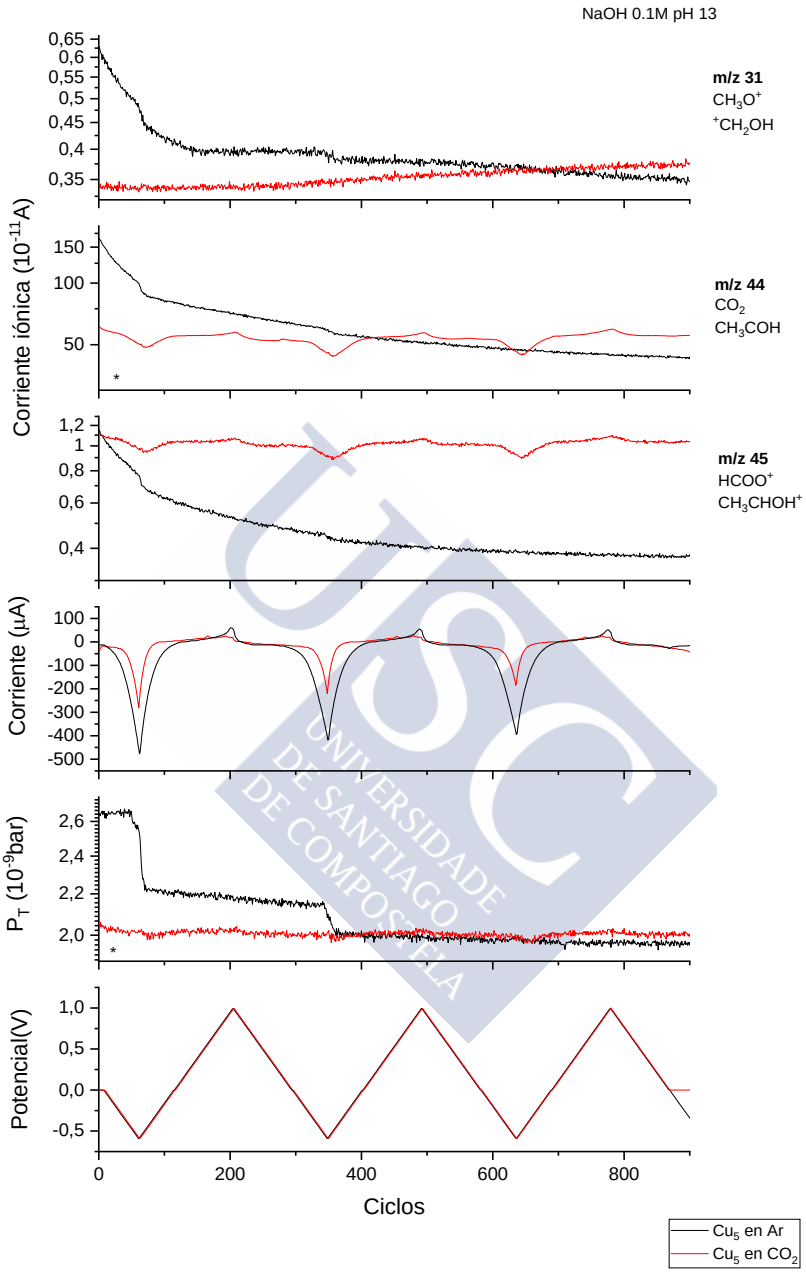

Na2CO3 0.0277M pH 12
m/z 28
C2H4
CO
m/z 29
CH3CH3+
CHO+
m/z 30
CH3CH3+
H2CO+
Corriente iónica (10-11A)
PT (10-9bar)
Corriente (μA)
Potencial (VSCE)
Ciclos
Cu5 en Ar
Cu5 en CO2


Na2CO3 0.0277M pH 12
m/z 31
CH3O+
+CH2OH
m/z 44
CO2
CH3COH
m/z 45
HCOO+
CH3CHOH+
Corriente iónica (10-11A)
PT (10-9bar)
Corriente (µA)
Potencial (VSCE)
Ciclos
Cu5 en Ar
Cu5 en CO2

11.4 CORRIENTES IÓNICAS EN DEMS PRODUCIDAS POR Cu_5 EN NAOH 0.1M




NaOH 0.1M pH 13
Corriente iónica (10-11A)
Corriente iónica en CO2 (10-11A)
m/z 28
C2H4
CO
m/z 29
CH3CH3+
CHO+
m/z 30
CH3CH2+
H2CO+
PT (10-9bar)
Corriente (µA)
Potencial(V)
Ciclos
Cu5 en Ar
Cu5 en CO2


NaOH 0.1M pH 13
m/z 31
CH_3O^+
$^+CH_2OH$
m/z 44
CO_2
CH_3COH
m/z 45
$HCOO^+$
CH_3CHOH^+
Corriente iónica (10^{-11}A)
Corriente (μA)
P_T (10^{-9}bar)
Potencial(V)
Ciclos
Cu_5 en Ar
Cu_5 en CO_2