



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)

CLÚSTERES DE TÁNTALO OCTAÉDRICOS
DIRIGIDOS A LA PRODUCCIÓN DE H₂ VERDE

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

Autora:

Daniela Guevara Correa

Dirigido por:

Dra. Marta Feliz Rodríguez

Valencia, septiembre, 2021

Agradecimientos

A la Dra. Marta Feliz Rodríguez por desde un principio acogerme y brindarme la oportunidad de llevar a cabo mi TFM con ella. Por haberme asesorado durante todo este proceso, transmitirme todos sus conocimientos y por su buena disposición siempre. Gracias por ayudarme a salir del bucle.

Al consejo superior de investigaciones científicas (CSIC) por la adjudicación de la beca “Introducción a la investigación” en el programa JAE Intro SOMdM.

Al Prof. Maxim Sokolov del Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry (Rusia) y su grupo de investigación por llevar a cabo la síntesis de los materiales que se han estudiado.

A Ana Moreno y Rocío García por su apoyo y acompañamiento durante todo este proceso de aprendizaje. Gracias por siempre transmitirme buena energía.

Al Dr. Pedro Atienzar por su asesoría y su buena disposición para ayudarme y también transmitirme sus conocimientos.

Y finalmente, pero no menos importante a mi familia y amigos que desde la distancia sé que siempre han estado ahí para mí. A mi mamá, por su esfuerzo, amor y apoyo incondicional siempre. Gracias a ti es que he podido llegar tan lejos.

Abreviaturas

°C	Grados Celsius
CG	Cromatografía de gases
DC	Corriente directa
DMF	N,N-dimetilformamida
Eg	Energía de banda prohibida o <i>band gap</i>
EM – ESI	Espectrometría de masas mediante ionización con electrospray
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
GC	Cromatografía de Gases
h	Horas
H ₂	Hidrógeno molecular
L	Litros
M	Molaridad
MeOH	Metanol
mL	Mililitro
nm	Nanómetros
OMs	Orbitales moleculares
SCE	Electrodo de calomelanos saturado
SEM – EDS	Microscopia electrónica de barrido con detector de rayos X
SHE	Electrodo de hidrógeno estándar
TCD	Detector de conductividad térmica
u.a.	Unidades arbitrarias
UV – Vis	Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible
<i>vs</i>	<i>versus</i>
μL	Microlitro
μmol	Micromol

Tabla de contenido

Resumen	9
Palabras clave	9
1. INTRODUCCIÓN	11
2. OBJETIVOS	19
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
3.1. Síntesis y caracterización de los materiales	20
3.2. Fotorreducción del agua	34
3.2.1. Estudios de reactividad.....	35
3.2.2. Estudios catalíticos	42
4. CONCLUSIONES	50
5. SECCIÓN EXPERIMENTAL Y DE CÁLCULOS ENERGÉTICOS DE ORBITALES MOLECULARES	52
5.1. Reactivos	52
5.2. Síntesis y reactividad de los materiales	52
5.3. Técnicas y métodos de caracterización	53
5.4. Procedimiento para la reducción fotoquímica del agua	56
5.5. Seguimiento UV – Vis de los clústeres en condiciones fotoquímicas.....	58
5.6. Cálculos de posicionamiento energético de orbitales moleculares	59
6. REFERENCIAS	61

Resumen

La producción de hidrógeno molecular a partir de luz solar es una de las vías de producción de energía más atractivas del futuro. En el marco de la química sostenible, existe un especial interés en el uso de materiales foto- y electroactivos formados por elementos abundantes en la corteza terrestre para la obtención de H₂ a partir de la luz solar y agua, como fuentes inagotables de energía.

Los clústeres octaédricos de metales de los grupos V y VI con halógenos son materiales con propiedades fotofísicas y redox útiles para la conversión de energía solar en combustibles y compuestos químicos de interés industrial. Entre estos compuestos destaca la reactividad fotoquímica de los clústeres de tántalo, que ha sido menos explorada que los análogos del grupo VI. Dichos materiales poseen una unidad clúster de tipo [Ta₆X₁₂]ⁿ⁺ (n = 2, 3, 4; X = Cl, Br, I) que está formada por 6 átomos metálicos organizados en forma de octaedro mediante enlaces metal – metal y 12 halógenos puente. Además, esta unidad clúster está rodeada por 6 ligandos terminales o apicales (L), generalmente neutros o aniónicos, para dar lugar a clústeres de fórmula general [Ta₆X₁₂L₆]^{n+/n-}.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de los clústeres [(Ta₆Br₁₂)(H₂O)₆]Br₂ y [(Ta₆I₁₂)(H₂O)₆]I₂ mediante las técnicas de UV-Vis, fluorescencia, Raman EM-ESI, SEM-EDS, voltametría cíclica y cronoamperometría asistida por luz, así como su aplicación en estudios de reactividad y catalíticos para la reacción de fotorreducción del agua a H₂.

Palabras clave

Tántalo, halógeno, química verde, luz solar, electroquímica, fotocatalisis, hidrógeno, agua.

1. INTRODUCCIÓN

El cambio climático y su impacto en el medio ambiente constituyen dos de los problemas más relevantes a nivel mundial y que, como sociedad, no les hemos dado el valor suficiente. En el año 2000, desde la Organización de las Naciones Unidas (ONU) se fijaron los 8 Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM) evaluados por los países pertenecientes a esta organización y que se ampliaron hasta 17 objetivos que acordaron conseguir hasta el año 2015. Para entonces, la ONU extendió este compromiso a los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) a un nuevo periodo (2015 – 2030). Cabe señalar que dentro de esta agenda, el séptimo objetivo está relacionado con la obtención de energías que sean asequibles y no contaminantes para nuestro planeta Tierra¹ y es aquí donde entra a jugar su papel la química sostenible.

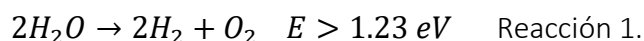
El concepto de química sostenible o química verde fue introducido a finales del XX por Paul Anastas y John Warner. Su enfoque consiste en el desarrollo de compuestos y procesos químicos que reduzcan o eliminen los riesgos para los seres humanos y el medio ambiente en todas sus etapas: desde la elección y uso de materias primas, la obtención del producto químico hasta la generación de residuos². La aplicación de este concepto se basa en sus 12 principios y que se citan a continuación³:

1. **Prevención:** es preferible evitar la formación de residuos que tratarlos una vez se han formado.
2. **Economía atómica:** los métodos de síntesis deben ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales usados en el proceso en el producto final.
3. **Síntesis químicas más seguras:** las metodologías sintéticas deben planearse para usar y generar sustancias con poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. **Diseño de compuestos químicos más seguros:** con el fin de asegurar que cumplan su función minimizando su toxicidad.
5. **Reducción del uso de sustancias auxiliares:** el empleo de sustancias auxiliares (como disolventes, agentes de separación, etc.) debe evitarse en lo posible y, si se emplean, deben ser inocuos.
6. **Reducción del consumo energético:** el impacto ambiental y económico de los requerimientos energéticos debe ser reconocido y minimizado. Las metodologías sintéticas deben aplicarse a presión y temperatura ambiente.
7. **Uso de materias primas renovables:** siempre y cuando sea técnica- y económicamente viable.
8. **Reducción de la derivatización innecesaria:** la derivatización de productos químicos (grupos bloqueadores, etapas de protección/desprotección, modificaciones temporales) debe evitarse en la medida de lo posible.
9. **Uso de catalizadores:** se debe priorizar el uso de sistemas catalíticos (tan selectivos como sea posible) frente a los estequiométricos.

10. **Diseño de compuestos químicos degradables:** los productos químicos deben diseñarse de tal forma que al final de su función no persistan en el ambiente y se degraden en productos inocuos.
11. **Desarrollo de tecnologías analíticas para la monitorización en tiempo real:** es necesario implementar metodologías analíticas que permitan el seguimiento y control de los procesos en tiempo real para así evitar la formación de sustancias peligrosas.
12. **Minimización del riesgo de accidentes químicos:** deben escogerse las sustancias químicas y la manera que se usan en un proceso químico para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluyendo vertidos, explosiones e incendios.

La producción de combustibles a partir de fuentes de energía renovables, como el agua y la luz, se ajusta a varios de los principios citados anteriormente. Este proceso ha surgido como alternativa a la basada en combustibles fósiles no renovables, como son el petróleo, el carbón y el gas natural. Se ha despertado un gran interés en el uso de materiales foto- y electroactivos para la producción de combustibles verdes, como es el H₂, el cual es considerado como este tipo de combustible si ha sido producido de forma limpia y sostenible, utilizando fuentes de energía renovables, como la luz solar o la eólica⁴ y agua, y el uso de catalizadores basados en elementos abundantes en la corteza terrestre.

La reacción fotocatalítica de “*water splitting*”, también conocida como “descomposición del agua”, se ha convertido en una alternativa prometedora para convertir la energía solar en H₂ como combustible limpio y libre de carbono, de forma económica y amigable con el medio ambiente, desde que Honda y Fujishima descubrieron la fotólisis electroquímica del agua en un electrodo de titanio en 1972⁵. Esta reacción consiste en la disociación del agua en hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) promovida por el uso de materiales semiconductores que actúan como foto- y electrocatalizadores. La descomposición fotocatalítica del agua es un proceso endotérmico que sigue el esquema de reacción 1.



Dicha reacción implica 3 pasos principales, los cuales consisten en 1) la absorción de la luz por un semiconductor para generar pares electrón – hueco, 2) separación de cargas y migración a la superficie del semiconductor y 3) reacciones de superficie para la evolución a hidrógeno y oxígeno⁶ (figura 1).

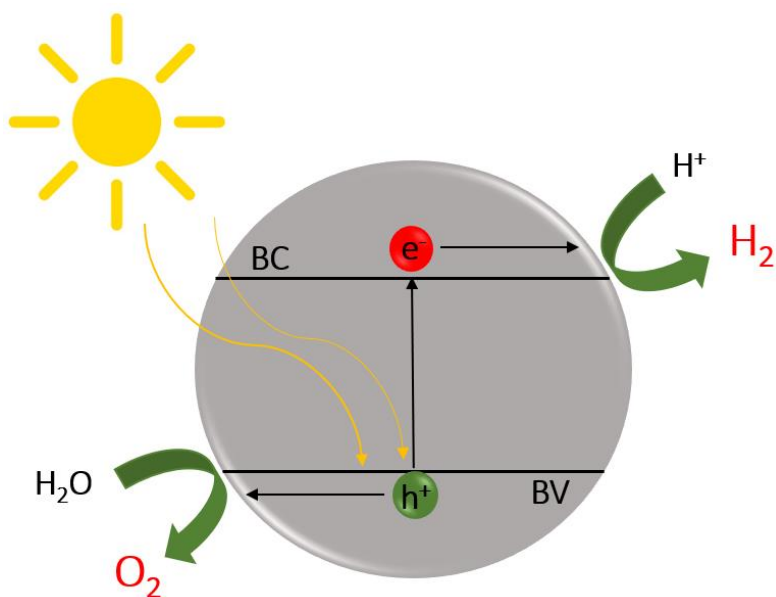
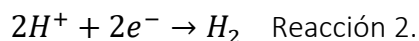


Figura 1. Esquema general del proceso de descomposición fotocatalítica del agua.

Existe una gran variedad de fotocatalizadores capaces de llevar a cabo esta reacción, tales como óxidos metálicos (Ta_2O_5 , SiTiO_3 , Fe_2O_3 , BiVO_4 y WO_3)^{7,8,9,10,11}, sulfuros metálicos (CdS y PdS/CdS)^{12,13} y oxinitruros u oxisulfuros metálicos (TaON , GaN:ZnO y $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$)^{14,15,16}.

Existe otro tipo de materiales moleculares multimetálicos, como son los clústeres de metales de transición ($[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^{2-}$ y $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$) y sus materiales híbridos derivados del grafeno^{17,18}, que debido a sus propiedades redox y fotoquímicas intrínsecas de los sitios clúster, únicamente promueven una de las semirreacciones involucradas en la reacción de descomposición fotocatalítica del agua, concretamente, el proceso de reducción para la generación de H_2 (reacción 2).



En 1964 el término “clúster” fue introducido por F.A. Cotton y se ha utilizado para designar a los compuestos que contienen al menos un enlace directo metal-metal¹⁹. Los compuestos clúster de metales de transición pueden contener átomos no metálicos o ligandos alrededor de cada átomo metálico. Los clústeres se forman cuando la relación no-metal/metal está por debajo de la necesaria para que el número de coordinación sea el preferido por el metal, cuando los orbitales *d* son relativamente grandes y cuando se dispone de un número suficiente de electrones en la capa de valencia para formar los enlaces metal-metal. En general, se habla de unidad clúster a la parte del compuesto en la que están involucrados los enlaces M-M y solo una parte de los ligandos del compuesto clúster, concretamente los que están involucrados en la primera esfera de coordinación, resultan ser químicamente inertes y también son los responsables de proporcionar una mayor estabilidad

y robustez a esta unidad clúster. La estructura bien definida de estos clústeres y su elevada simetría los convierte en bloques de construcción idóneos para la obtención de una gran variedad de estructuras cristalinas ²⁰.

La química de los clústeres octaédricos de Tántalo (Ta) y Niobio (Nb) con halógenos data desde inicios del siglo XX²¹. La característica principal de estos compuestos se atribuye a la fácil accesibilidad a diferentes estados de oxidación de la unidad clúster, de fórmula $[M_6X_{12}]^{n+}$ (M = Ta, Nb; X = Cl, Br, I). En estos clústeres octaédricos se han logrado observar hasta 5 estados de oxidación diferentes, donde los más comunes son 2+, 3+ y 4+ y a pesar de que los estados de oxidación 1+ y 5+ son electroquímicamente accesibles, los clústeres correspondientes no se han logrado aislar²¹. Esta accesibilidad a los distintos estados de oxidación resulta bastante útil en la formación de sales de transferencia de carga, nanomateriales híbridos funcionales y sólidos funcionales extendidos.

La química de los clústeres octaédricos de tántalo ha sido menos estudiada en comparación con otros clústeres análogos metálicos de los grupos V y VI de la tabla periódica. A inicios del siglo XX se describieron los primeros complejos de la fórmula $[M_6X_{12}]X_2 \cdot 7H_2O$ (M = Ta; X = Cl, Br)^{22,23} y no fue hasta 1950 cuando se determinó su estructura cristalina, gracias a los estudios de difracción de rayos X de Pauling, Vaughan y Sturdivant²⁴.

Los clústeres de tántalo octaédricos consisten en 6 átomos del metal que se encuentran organizados en forma de octaedro mediante 12 enlaces metal – metal entre ellos y 12 halógenos internos (X) puente, lo que conforma la unidad clúster más robusta $[Ta_6X_{12}]^{n+}$, (X = Br, I, Cl; n = 2,3,4, figura 2). Adicionalmente, esta unidad se encuentra rodeada por seis ligandos terminales o apicales (L) unidos a cada uno de los átomos metálicos (figura 2). Estos ligandos pueden ser neutros o cargados negativamente, como son H₂O, haluros, OH⁻, CN⁻, entre otros, para proporcionar compuestos clúster de fórmula general $[Ta_6X_{12}L_6]^{n+/n-}$. Desde un punto de vista electrónico, los estados de oxidación formales de los átomos de tántalo de la unidad $[Ta_6X_{12}]^{n+}$ son bajos (oscila entre +2.33 a +2.67 en función de la carga de la unidad clúster) y estos compuestos se caracterizan por su alta oxofilicidad y carácter electrón-aceptor ²⁵.

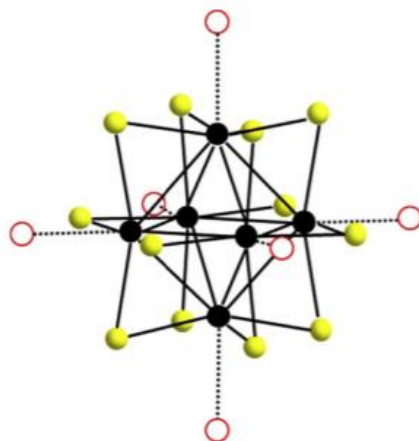


Figura 2. Estructura del clúster $[Ta_6X_{12}L_6]^{n+/n-}$

El esquema de enlace más conocido para los compuestos hexanucleares $[Ta_6X_{12}]^{n+}$ distribuye 16 electrones de valencia del clúster en el siguiente diagrama energético de 8 orbitales moleculares involucrados en el enlace M-M (figura 3), construido a partir de la combinación de orbitales atómicos y a partir de la simetría de la molécula. El carácter enlazante o antienlazante del orbital a_{2u} difiere dependiendo de cómo se considere la contribución de los ligandos apicales a los orbitales moleculares. La oxidación de la unidad clúster $[Ta_6X_{12}]^{2+}$ a $[Ta_6X_{12}]^{4+}$ corresponde al despoblamiento del orbital a_{2u} ; por lo tanto el orbital a_{2u} es el HOMO o LUMO de las unidades clúster $n=2$ o $n=4$, respectivamente²¹. El grupo de 7 orbitales a_{1g} , t_{2g} y t_{1u} están claramente estabilizados y tienen carácter enlazante²⁶. Recientemente se ha propuesto un esquema de 18 electrones de valencia del clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$, con un nivel de cálculo superior, en el que fueron encontrados dos orbitales con simetría e_g en lugar del orbital a_{1g} ²⁵.

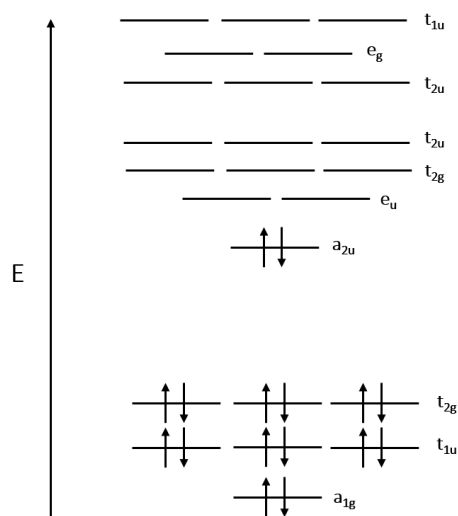
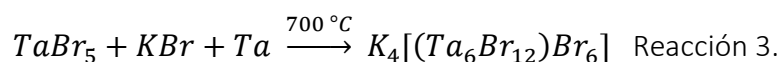


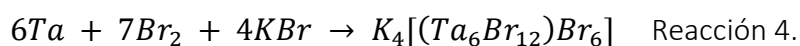
Figura 3. Diagrama energético de orbitales moleculares para $[Ta_6X_{12}]^{n+}$.

En cuanto a los procedimientos de síntesis de estos materiales, se sintetizan generalmente mediante reacciones en estado sólido del metal con su correspondiente haluro metálico mononuclear a altas temperaturas (típicamente 600 – 1300 °C) durante varios días o semanas en un tubo sellado. En las siguientes etapas de síntesis, se preparan los clústeres moleculares mediante procesos de escisión de la fase sólida y coordinación con ligandos o disolventes π y σ dadores mediante tratamientos térmicos²⁷. Los métodos de síntesis de los clústeres con unidad $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ (X = Br, I) difieren considerablemente entre ellos, debido a la cantidad de subproductos obtenidos y/o a la inestabilidad de algunas especies clúster. A continuación, se describen los métodos de síntesis de estos compuestos conocidos hasta el momento.

En lo referente a los clústeres de tántalo bromados, Koknat²⁸ describió en 1974 la síntesis del $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir del haluro ternario $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$. Este precursor se prepara en un tubo de reacción sellado al vacío a una temperatura de 700 °C por 15 h (reacción 3). El producto $\text{K}_4[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_6]$, se lava con varias porciones de agua y su filtrado es tratado con HCl concentrado y cloruro de estaño para evitar la oxidación por aire del clúster a $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]^{3+}$ y de esta manera obtener un precipitado color verde oscuro, que corresponde al clúster con fórmula $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Sokolov *et al.*²⁹ en su trabajo propone una alternativa del clúster $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$, donde el tántalo reacciona en presencia de KBr en cantidades estequiométricas a 720 °C para formar $\text{K}_4[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_6]$ de acuerdo a la reacción 4. Este compuesto reacciona con agua y HBr en presencia de Sn^{2+} para formar $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de color verde intenso²⁹.



La obtención de otros materiales análogos basados en la unidad clúster de fórmula $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n = número de moléculas de agua de cristalización) ha sido descrita recientemente por Wilmet *et al.*³⁰.

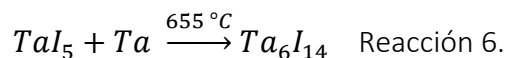
La síntesis y aplicaciones de clústeres iodados, $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}]^{n+}$, ha sido menos explorada. La obtención de $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se lleva a cabo a partir de la fase sólida Ta_6I_{14} , cuya fórmula extendida corresponde a $[\{\text{Ta}_6\text{I}_{10}\text{I}^{i-a}_{2/2}\} \text{I}^{a-i}_{2/2} \text{I}^{a-a}_{4/2}]$ (i = ligando interno, a = ligando apical) descrita por Schäfer³¹. Este sólido consiste en una fase polimérica de unidades clúster interconectados por puentes yoduro que permite la obtención de compuestos moleculares. En 1939 se describió la primera síntesis de Ta_6I_{14} mediante la desproporción de TaI_5 con Ta a 500 °C y a vacío³². En este trabajo no se determinó su composición química, pero se observó que este producto producía disoluciones relativamente estables en agua y que actualmente se asocia a la formación de $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. En 1965, la preparación de Ta_6I_{14} se abordó a partir de la reducción de TaI_5 con Ta, que proporcionó un material microcristalino mediante un gradiente de temperatura que oscila entre los 630 – 575 °C en una ampolla de tres

secciones en la que mediante un horno se proporciona una temperatura diferente para cada sección, para completar la reacción en una semana³¹.

En 2019 Sokolov y colaboradores²⁵, optimizaron el procedimiento estándar anteriormente descrito. La preparación de TaI_5 se llevó a cabo en presencia de un exceso de Ta según el esquema de la reacción 5:



En una etapa de reacción posterior (reacción 6) el Ta en exceso reduce el TaI_5 a Ta_6I_{14} .



En total se invierten 90 h de reacción para la obtención del Ta_6I_{14} . Su tratamiento con agua y baño de ultrasonidos proporciona el complejo $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$. Esta reacción tiene lugar mediante la escisión de las unidades clúster y la sustitución de ioduros en posición apical. Esto resulta en un cambio del entorno de coordinación de la unidad clúster $[Ta_6I_{12}]$ de la fase sólida, para proporcionar una disolución de color verde oscuro que corresponde con el complejo $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ (H_2O en las posiciones apicales) y $TaOI_2$ como subproducto.

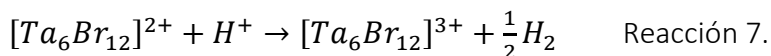
De manera general, la unidad clúster $[Ta_6X_{12}]^{2+}$ ($X = I, Br$) es estabilizada por moléculas de agua para formar finalmente los complejos $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ o $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ ³⁰.

Los estudios de las aplicaciones de los clústeres octaédricos de tántalo con halógenos son muy recientes y se han limitado al campo de óptica, cristalografía, medicina y catálisis heterogénea. Los clústeres de tántalo con bromo han sido utilizados como herramienta comercial para la determinación de la fase de biomoléculas por cristalografía de rayos X y como agente de contraste radiográfico^{33,34}. También se han propuesto como filtros bloqueadores del UV-NIR siendo esta una potencial aplicación en la tecnología de ventanas de ahorro de energía^{35,36,37}.

En el campo de la catálisis se ha descrito que los sitios activos de los clústeres de Nb y Ta son ácidos de Brønsted que son estables a 350–400 °C manteniendo la estructura del clúster. La formación de sitios coordinativamente insaturados es más difícil en comparación con los clústeres análogos de Mo y W, ya que la eliminación de los átomos de oxígeno coordinados de los ligandos de agua es difícil debido a los grandes valores de entalpia de disociación de los enlaces Nb-O (771.5 kJ/mol) y Ta-O (799.1 kJ/mol)²⁷. La aplicación de estos clústeres como catalizadores se ha hecho en diferentes reacciones. Por mencionar algunas, el clúster $[(Ta_6Cl_{12})Cl_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O/SiO_2$ ha sido empleado como catalizador en las reacciones de deshidratación, deshidrogenación y condensación de ciclohexanona, mostrando los mejores resultados de conversión (94%) frente otros compuestos clúster y mayor selectividad a ciclohexeno y fenol en las reacciones de deshidratación y deshidrogenación respectivamente. El mismo clúster ha sido utilizado también en la reacción de metilación de tolueno con metanol mostrando un porcentaje de conversión del 2.2% y una mayor

selectividad al *o*-xileno, así como su clúster análogo $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, pero con una conversión del 3.0%³⁸.

Los estudios de reactividad llevados a cabo sobre la unidad $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ (X = Br, I) implican reacciones de intercambio de ligandos terminales, como por ejemplo la obtención de una serie de complejos clúster como lo son $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{dmsO})_2\text{Cl}_4]$, $(\text{NBu}_4)_2[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_6]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{DMF})_6]\text{I}_2\cdot\text{DMF}$ y $(\text{Bu}_4\text{N})_4[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{CN})_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, en disolución y en condiciones de control de temperatura^{29,25}. El único ejemplo de reactividad descrito en condiciones fotoquímicas lo llevaron a cabo Vogler y Kunkely en 1984³⁹, que describieron la fotólisis del clúster de tántalo $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en una disolución acuosa de ácido clorhídrico para proporcionar la correspondiente especie de unidad $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]^{3+}$ junto con hidrógeno molecular, de acuerdo al esquema de reacción 7. Este estudio constituye el primer ejemplo de obtención de H_2 a partir de agua en presencia de luz y abre nuevas posibilidades en el campo de obtención de hidrógeno verde.



2. OBJETIVOS

Los objetivos del desarrollo de este trabajo de fin de máster consisten en:

- Síntesis, análisis de las propiedades espectroscópicas y morfológicas, así como determinación de la composición química de los clústeres octaédricos de fórmula general $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ (X = Br o I).
- Obtención de electrodos de $Ta_6X_{12}@nafion@carbón$ y estudio de sus propiedades redox, conductoras y de fotocorriente.
- Estudio de la reactividad y actividad catalítica de los compuestos $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ en la reducción fotoquímica del agua a H_2 en condiciones homogéneas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis y caracterización de los materiales

En esta tesis de máster se describen los estudios de reactividad de Ta_6I_{14} en agua, así como la preparación de $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ realizados en nuestro laboratorio. La reactividad de Ta_6I_{14} en agua se ha llevado a cabo con el fin de reproducir el procedimiento de síntesis descrito por Sokolov²⁵. Se observó, durante el proceso de rotaevaporar en la disolución para la obtención del sólido, una rápida evolución a Ta_2O_5 y HI con el tiempo y la exposición a condiciones de medio ambiente, de forma que no se logró determinar el rendimiento en nuestro laboratorio. En la síntesis de $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ que llevamos a cabo se omitió el proceso de retoaevaporación y se precipitó el material con HCl 1 M. La precipitación no se llevó a cabo con HI debido a que es un ácido inestable. El material obtenido resultó ser un material más estable al exponerse al aire ya que no se observó ningún tipo de evolución de la disolución. El rendimiento obtenido fue del 12%, que es un rendimiento más bajo comparado con el rendimiento reportado en la síntesis que se intentó replicar (86%). El bajo rendimiento obtenido en nuestro laboratorio puede atribuirse a la rápida descomposición del $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ en el proceso de tratamiento con ultrasonidos de la suspensión del clúster, posiblemente debido a su exposición al aire y a un efecto de calentamiento de la mezcla.

Con el fin de observar la estabilidad al aire de los clústeres $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ en estado sólido, se realizó un seguimiento visual de la evolución de la apariencia de los materiales con el tiempo en tubos Ependorf sellados expuestos al ambiente. En el caso del estudio del clúster iodado, se estudiaron dos materiales: el obtenido a partir de la síntesis en nuestro laboratorio y el preparado por el equipo del Prof. Sokolov del laboratorio de Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry (NIIC) en Novosibirsk (Rusia). Las observaciones indican que tras 1 día de exposición al aire, el color verde característico del clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ (NIIC) evolucionó a marrón debido a la presencia de HI como producto de descomposición del clúster al aire (figura 4A). Este fenómeno no sucedió con el clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ sintetizado en nuestro laboratorio, que hasta después de 7 días expuesto al medio ambiente no presentó ninguna evolución observable (figura 4B). Esto es indicativo de que el nuevo material preparado resulta más estable al aire por el efecto de la precipitación con HCl. En el caso del clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ no se observó ningún cambio en el color verde del sólido en exposición al aire.

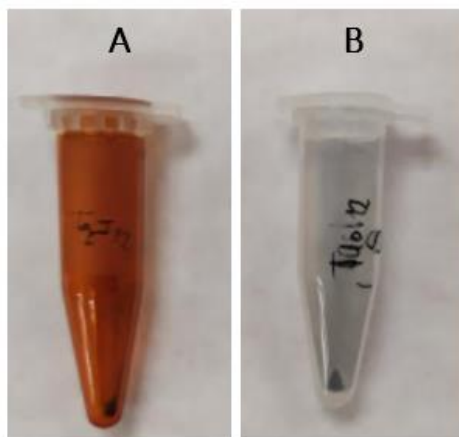


Figura 4. Evolución del sólido tras exposición al aire. A) $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]_2$ (NIIC) y B) $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]_2$.

La espectroscopia UV – Vis es una técnica que permite la identificación de clústeres de unidad $[Ta_6X_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ (X = I, Br). En la figura 5 se presentan los espectros UV – Vis para cada uno de los materiales en disolución acuosa que han sido adquiridos con previa desoxigenación con argón. Los espectros muestran las bandas de absorción características de la unidad clúster $[Ta_6X_{12}]^{2+}$, a saber: una banda en la región del UV y tres bandas en la región del visible, donde las centradas alrededor de los 640 y 750 nm están asociadas a las transiciones electrónicas de los orbitales frontera de $[Ta_6X_{12}]^{2+}$.^{25,30} No hay grandes cambios en la forma de los espectros ni en los máximos de absorción en función de la naturaleza del halógeno.

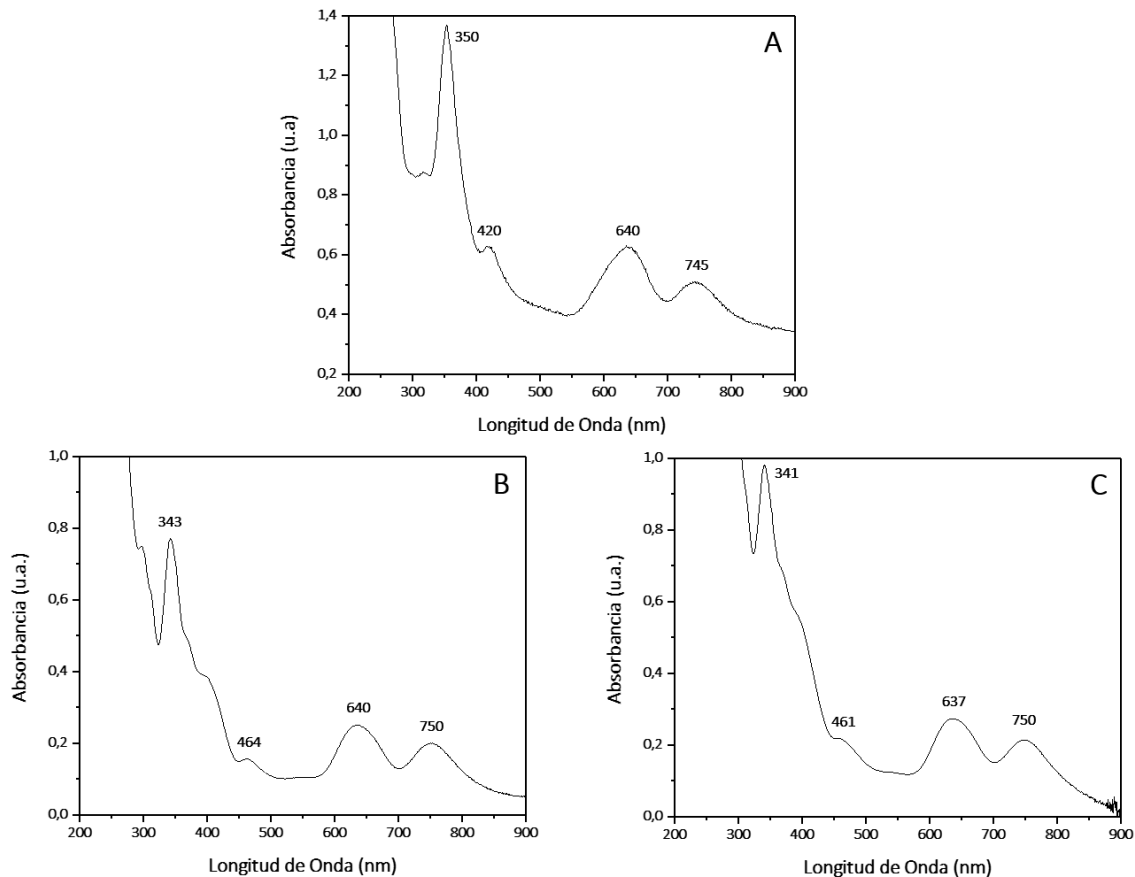


Figura 5. Espectros UV – Vis de los clústeres en disolución acuosa A) $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$, B) $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ (NIIC) C) $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$.

Con el fin de determinar la pureza de los materiales preparados, se calculó la cantidad del clúster en disolución a partir del espectro UV-Vis asociado mediante la ley de Lambert y Beer (ecuación 1) y los coeficientes de extinción molar (ϵ) descritos en la literatura^{25,39}, que corresponden a $\epsilon(640\text{ nm}) = 6600$ y $3230\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para el clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ y $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$, respectivamente.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde A: absorbancia, ϵ : coeficiente de extinción molar ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), c: concentración (M) y l: longitud de paso de la celda (cm). La pureza se determinó mediante la ecuación 2, donde la masa del clúster se corresponde con la determinada espectroscópicamente y la masa total con el peso del sólido. En la tabla 1 se muestran los valores de concentración y masa calculadas, así como el grado de pureza encontrado para cada clúster. Los resultados confirman que el clúster iodado preparado en el ITQ es más puro que el preparado según el procedimiento descrito en la literatura.

$$\% \text{ pureza} = \frac{m_{\text{clúster}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.}$$

Clúster	Concentración a partir de $\epsilon(640 \text{ nm})$	$m_{\text{clúster}}$	m_{total}	% pureza
$[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$	$2.86 \times 10^{-4} \text{ M}$	9.27 mg	9.68 mg	96
$[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ (NIIC)	$1.29 \times 10^{-4} \text{ M}$	3.82 mg	4.10 mg	93
$[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$	$2.53 \times 10^{-4} \text{ M}$	3.76 mg	3.80 mg	99

Tabla 1. Grado de pureza calculado para los clústeres.

Por medio de esta técnica se llevó a cabo un seguimiento espectroscópico de los clústeres $[(\text{Ta}_6\text{X}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) en disolución acuosa y con exposición al ambiente. Los espectros UV-Vis registrados al cabo de 7 días se representan en la figura 6. Cabe señalar que no se realizó el estudio para el clúster $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ (NIIC) debido a que la disolución a las 24 h (día 1) presentaba una apariencia transparente, lo que es indicio de que el material se había degradado completamente por la exposición al aire.

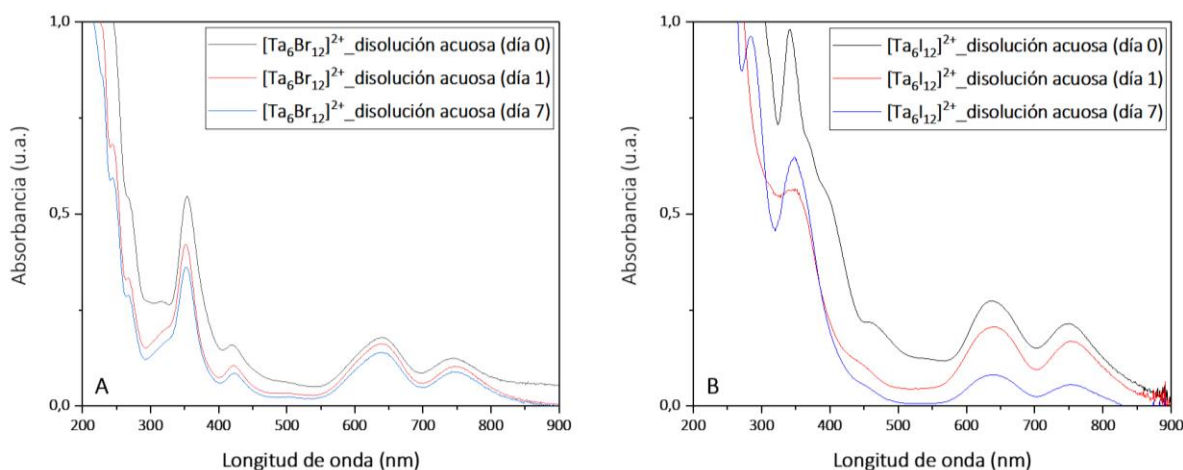


Figura 6. Evolución de los clústeres en exposición continua al ambiente A) $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ y B) $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ en disolución acuosa.

Las concentraciones calculadas a lo largo del tiempo para cada uno de los materiales mediante la ley de Lambert y Beer (ecuación 1) y los respectivos valores de $\epsilon(640 \text{ nm})$ se presentan en la tabla 2. Los resultados indican la descomposición progresiva de los clústeres en disolución, que se acentúa en el caso del clúster de unidad $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}]^{2+}$.

Día	Clúster	
	$[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$	$[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$
0	2.68×10^{-5} M	8.44×10^{-5} M
1	2.47×10^{-5} M	6.38×10^{-5} M
7	2.12×10^{-5} M	2.49×10^{-5} M

Tabla 2. Concentración de los clústeres en disolución en función del tiempo de exposición al ambiente.

La variación de concentración de clúster frente al tiempo se representa en la figura 7A, de donde se obtiene una velocidad de descomposición calculada hasta 7 días de 8.0×10^{-7} y 8.5×10^{-6} M/día para $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ y $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$, respectivamente. Esta diferencia de un orden de magnitud, confirma que el clúster bromado es mucho más estable en disolución acuosa y exposición al ambiente. Para demostrar la influencia del oxígeno del aire en la oxidación de los clústeres, se observó que en una disolución purgada y mantenida en atmósfera de argón del clúster $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}$, el espectro UV-Vis no evolucionó al cabo de 24 h (figura 7B).

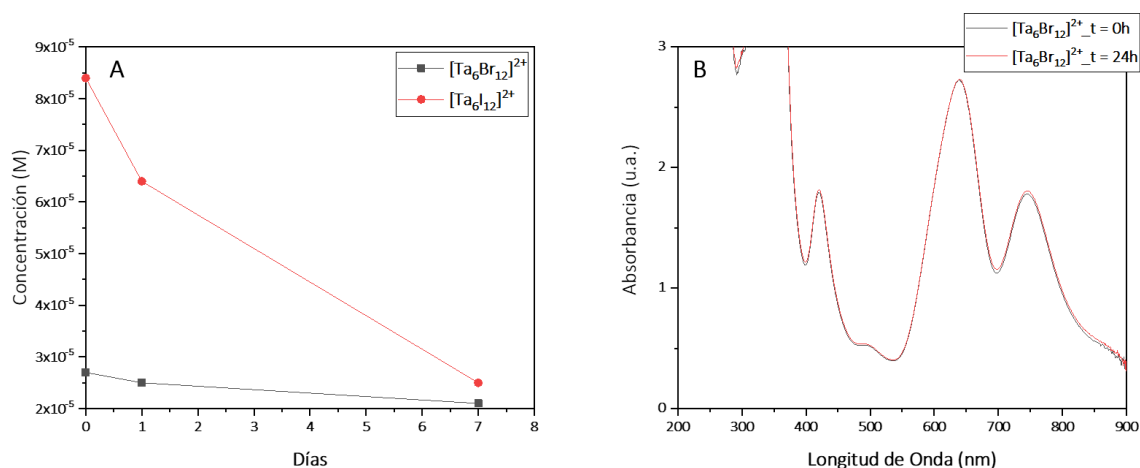


Figura 7. Concentración clústeres vs tiempo en condiciones de A) exposición al ambiente, B) atmósfera de argón.

La fluorescencia en estado estacionario de este tipo de materiales es una propiedad que no ha sido estudiada anteriormente y que nos puede proporcionar información sobre su capacidad para emitir energía (fluorescencia) en forma de fotones al relajarse a su estado fundamental cuando ha sido excitado por la absorción de radiación electromagnética. Como se ha mostrado anteriormente, estos clústeres muestran una gran capacidad de absorber la luz en la región del UV y del visible, por lo que se han escogido dos longitudes de onda de excitación para el registro de los espectros de emisión para los clústeres $[(\text{Ta}_6\text{X}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), concretamente a 350 nm (región UV) y 630 nm (región visible). Los resultados obtenidos se presentan en la figura 8. Con una longitud de onda de excitación de 350 nm (figura 8A), el espectro de fluorescencia registrado para ambos materiales muestra una

banda de emisión amplia (de 430 a 600 nm) con dos máximos: uno a 450 nm y otro a 480 nm. Esta emisión se atribuye a la presencia de Ta₂O₅ en disolución. El origen de estas bandas se debe a la recombinación radiante de los electrones libres presentes en la banda conductora y los huecos en la banda de valencia⁸ y a su capacidad intrínseca de producir emisiones en la región del verde⁴⁰. Este resultado confirma la presencia de Ta₂O₅ debido a la descomposición del clúster por su inestabilidad al aire.

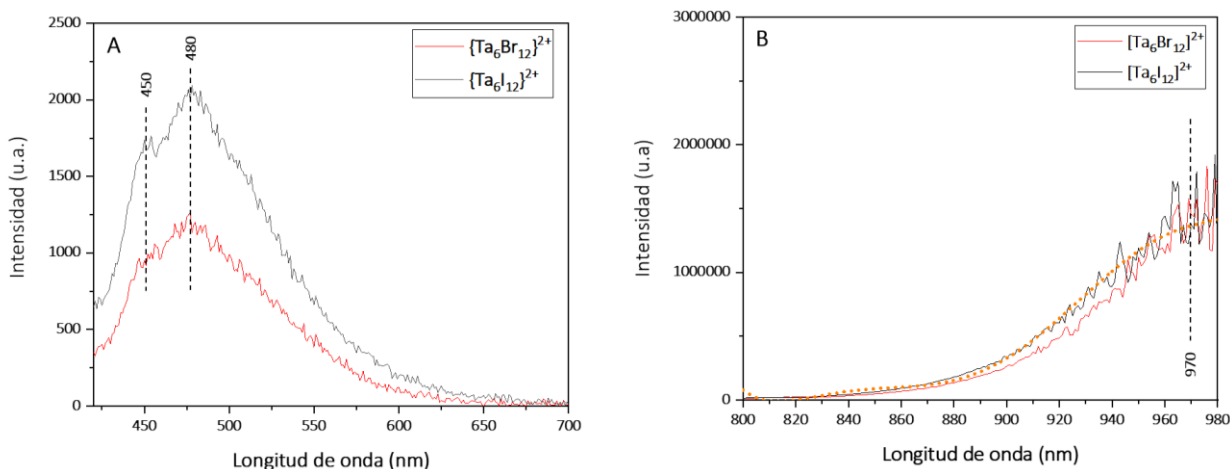


Figura 8. Espectros de fluorescencia en disolución acuosa de los clústeres $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$. Longitud de onda de excitación A) 350 nm y B) 630 nm.

La banda de emisión obtenida con una excitación de 630 nm (figura 8B) se centra en la región del rojo y es una banda ancha que comienza a 830 nm y presenta un punto de inflexión a 970 nm de acuerdo a la línea de tendencia a la que se han ajustado los datos. Se propone que esta emisión de fluorescencia es la que estaría relacionada con la relajación al estado fundamental de la unidad clúster $[Ta_6X_{12}]^{2+}$ tras ser excitado a la longitud de onda en mención. Gracias a la colaboración con el Dr. Enrico Benassi de la Scuola Normale Superiore de Pisa (Italia), se llevaron a cabo cálculos computacionales para el compuesto $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$, mediante el uso de la teoría del funcional de densidad (del inglés, DFT). Los resultados preliminares obtenidos proporcionan una emisión a 814 nm. Estos resultados se aproximan a los resultados observados y confirman la detección de fluorescencia hacia la región del rojo del espectro.

Las propiedades morfológicas y la composición de los clústeres $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ (X = Br, I) se estudiaron a través de la técnica SEM-EDS. Las microfotografías SEM más representativas de estos materiales se presentan en la figura 9, donde se puede observar que los clústeres $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ (NIIC) presentan una morfología amorfa (figuras 9 A y B, respectivamente).

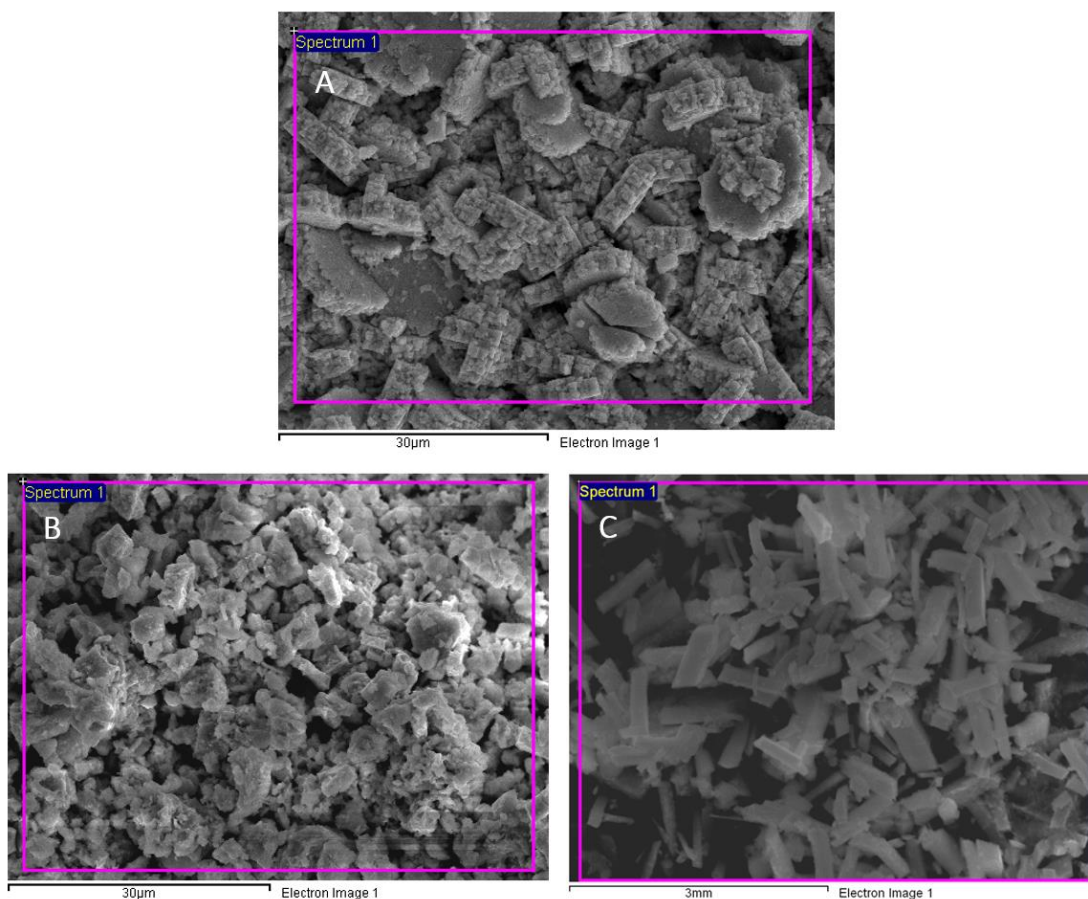


Figura 9. Micrografías SEM A) $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$, B) $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ (NIIC) y C) $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$.

El análisis EDS de Ta y halógeno de los materiales se ilustra en la tabla 3. Las relaciones metal/halógeno calculadas para los clústeres $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]Br_2$ y $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ (NIIC) son 0.43 y 0.72, respectivamente. La relación metal/halógeno esperada para estos clústeres es de 0.43 de acuerdo a su fórmula empírica $[Ta_6X_{12}(H_2O)_6]X_2$ ($X = Br, I$). La desviación del resultado experimental con respecto al valor teórico para el clúster iodado preparado en el NIIC confirma la menor proporción de clúster en el sólido, tal como se confirmó anteriormente en disolución (Tabla 1).

Material	$[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]Br_2$	$[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ (NIIC)	$[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$
Elemento	% Atómico		
Ta	18.71	41.87	29.41
Br o I	43.86	58.13	67.47
Cl	-	-	3.12

Tabla 3. Análisis elemental EDS de los materiales.

En contraste con las observaciones anteriores, la micrografía SEM registrada para el material de $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ preparado en el ITQ muestra una distribución homogénea de microcristales (figura 9C). La relación metal/iodo de 0.44 confirma la elevada pureza del material, lo que favorece su tendencia natural a la cristalización. Adicionalmente, Hudges *et al.*⁴¹ describieron que la cristalización de disoluciones acuosas que contienen unidades clúster $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) proporciona una familia de derivados hidratados de fórmula general $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Para $n = 4$, se han evidenciado 3 compuestos como mínimo, con $m = 3, 4$ y 5 . La fórmula general de estos derivados se escribe como $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde el complejo clúster $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ es formalmente neutro. Para nuestro material de clúster iodado, la detección de una cantidad incipiente de cloro se atribuye a la formación de un aducto con ácido, $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{HCl}$, obtenido mediante la precipitación a partir del $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ en disolución. No obstante, aunque nuestras condiciones de síntesis han sido suaves en contraste a las descritas por Wilmet *et al.*³⁰, en las que para la obtención del compuesto análogo $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la disolución se calienta hasta 80°C , la formación de pequeñas cantidades de $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ en el procedimiento de síntesis no se descarta. Además, el análisis de ESI-MS del sólido $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ sintetizado y disuelto en agua confirma la presencia de ioduro ($m/z = 126.8$) mientras que el ión cloruro no se detecta.

El análisis mediante espectroscopia Raman ha proporcionado información sobre la composición y estructura de cada uno de los materiales. La figura 10 muestra los espectros Raman asociados a 3 zonas diferentes del sólido y registrados para el clúster $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ con excitación a 785 y 514 nm (figuras 10 A y B, respectivamente). A simple vista se aprecia que la relación señal/ruido es mayor para los espectros obtenidos a 785 nm. Para este material se obtienen bandas a 155, 182, 234, 278 y 316 cm^{-1} detectadas con $\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm y a 134 y 160 cm^{-1} con $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm.

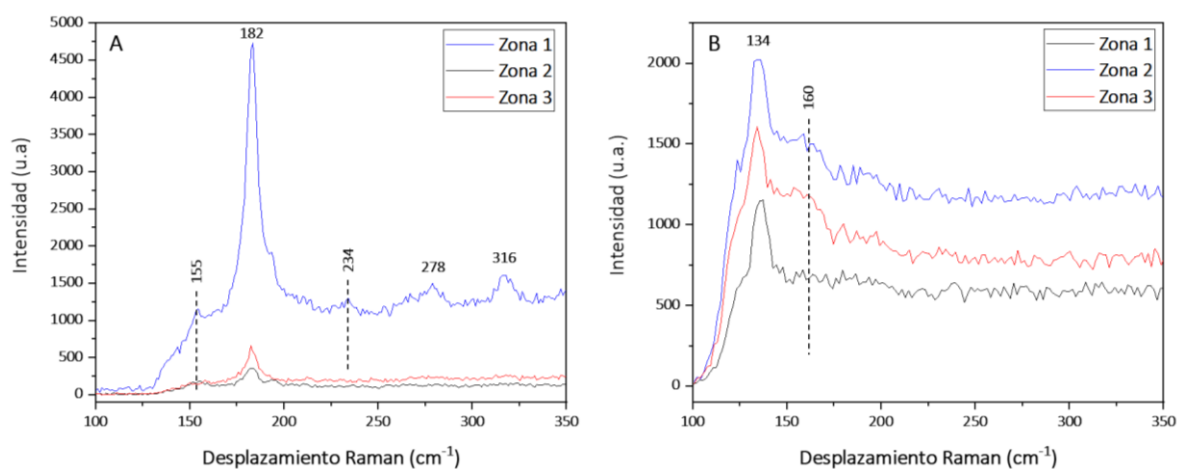


Figura 10. Espectros Raman del clúster $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$, con láser de excitación de A) 785 nm y B) 514 nm.

La asignación de estas bandas se ha realizado mediante el cálculo de los modos vibracionales obtenidos computacionalmente (DFT) a partir del modelo $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ y en colaboración con el Dr. Benassi. Las bandas a 134, 155 y 160 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de tensión a lo largo de los tres ejes C_4 de la unidad Ta_6 (modo a, figura 11) y la banda a 182 cm^{-1} al estiramiento de los átomos de iodo (modo b, figura 11). Estos modos vibracionales son comparables con los descritos para el clúster $[(Ta_6Br_{12})Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ³⁰. La banda, poco intensa, a 234 cm^{-1} se atribuye al balanceo de los ligandos agua y los desplazamientos Raman a 278 y 316 cm^{-1} se corresponden con los estiramientos del enlace Ta-OH₂.

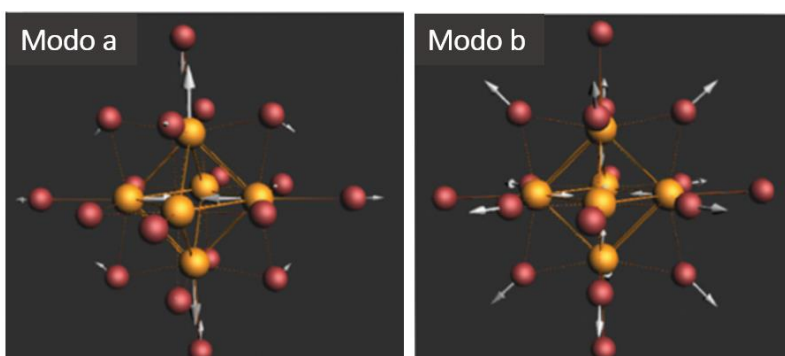


Figura 11. Modos vibracionales Raman del clúster $[(Ta_6Br_{12})Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ³⁰.

La figura 12 muestra muestra los espectros Raman del clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ registrados con un láser de excitación de 514 nm. Los espectros muestran 3 bandas bien diferenciadas que se atribuyen a los modos de vibración de la unidad $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$ y que se han asignado por analogía a los asignados al clúster iodado. La banda a 120 cm^{-1} está asociada a los modos de vibración de tensión de la unidad Ta_6 (modo a, figura 11) y la banda a 171 cm^{-1} representa los modos vibracionales asociados al estiramiento de los átomos de bromo (modo b, figura 11). Las bandas menos intensas a 228 y 248 cm^{-1} se corresponden con los modos de balanceo y estiramiento en torno al enlace Ta-OH₂.

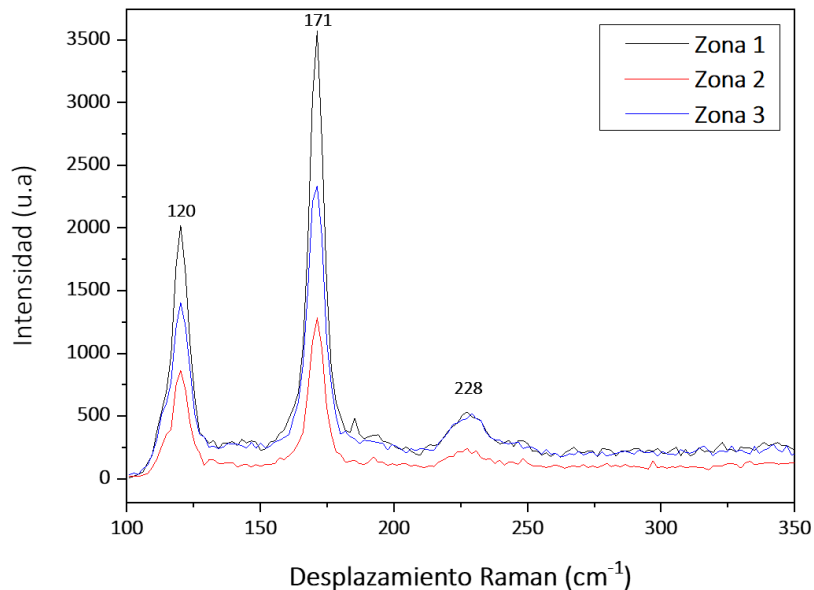


Figura 12. Espectro Raman del clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ con láser de excitación de 514 nm.

La alta capacidad de transporte eléctrico es una propiedad prometedora para el desarrollo de materiales y sus aplicaciones energéticas como los dispositivos fotovoltaicos. Los trabajos de conductividad descritos para los clústeres de Ta_6 con halógenos son limitados. Vojnovic *et al.*^{42,43,44} describieron que la resistividad medida mediante un método de corriente directa (DC) de contacto entre dos puntos del sólido $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6][MBr_4] \cdot 12H_2O$ ($M = Zn, Cd$ o Hg) exhiben un comportamiento de semiconductor con una dependencia con la temperatura y que puede aumentar hasta 8 veces de magnitud en el intervalo de 300 a 100 K. El origen de la conductividad de estas especies y su comportamiento como material semiconductor aún no se comprende del todo, sin embargo se logró observar que la conductividad no se ve afectada por la diferencia de cargas en las unidades clúster, como se ha descrito para las especies $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$ y $[Ta_6Cl_{12}]^{3+}$ ⁴⁴. Mientras que no se ha descrito un valor absoluto de conductividad eléctrica (σ) para los clústeres de Ta_6 , sí que se conoce para la especie análoga $[Nb_6Br_{12}(H_2O)_6][HgBr_4] \cdot 12H_2O$ ($0.01 S \cdot cm^{-1}$) a 295 K⁴².

En esta investigación se registraron las medidas de resistencia de los clústeres $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ ($X = Br, I$). Los correspondientes valores de resistividad (ρ) y σ se calcularon a partir de las ecuaciones 4 y 5 descritas en la sección experimental y los resultados se presentan en la tabla 4. Los resultados indican que ambos materiales son conductores, siendo el clúster iodado el que presenta un valor de σ cuatro veces mayor que el del clúster bromado. Los valores obtenidos contrastan con los descritos para $TaCl_5$ ($3 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ y $3.3 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$) y para $NbCl_5$ ($4 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ y $2.5 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$), que resultan en materiales con comportamiento aislante⁴⁵. Cabe señalar que, en cambio, sí que se ha descrito un comportamiento semiconductor para TaI_5 ³². Adicionalmente, se ha considerado la posibilidad de que los resultados de resistividad/conductividad del clúster iodado se vean

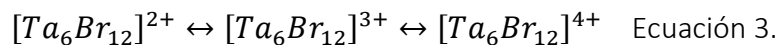
afectados por la interferencia de la presencia de Ta₂O₅ en el sólido. Sin embargo, los valores reportados en la literatura de ρ para Ta₂O₅ amorfo es de $5.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{46}$ o incluso $> 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^{47}$, de lo que se deduce que la conductividad del material es una propiedad intrínseca compuesto clúster y que es muy superior a la conductividad del Ta₂O₅.

Propiedad/Material	[(Ta ₆ Br ₁₂)(H ₂ O) ₆]Br ₂	[(Ta ₆ I ₁₂)(H ₂ O) ₆]I ₂
Resistencia	220.7 Ω	38.0 Ω
Resistividad eléctrica (ρ)	$5.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$	$1.4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$
Conductividad eléctrica (σ)	$1.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	$7.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$

Tabla 4. Resistencia, resistividad y conductividad eléctricas de los clústeres [(Ta₆X₁₂)(H₂O)₆]X₂ (X = Br, I).

Las propiedades electroquímicas de los clústeres [(Ta₆X₁₂)(H₂O)₆]X₂ (X = Br, I) se estudiaron mediante la técnica de voltametría cíclica y mediante estudios de cronoamperometría. La voltametría cíclica proporciona información sobre los procesos redox de los clústeres y que resulta muy útil a la hora de determinar tanto su capacidad oxidante o reductora de compuestos de interés (agua, CO₂, etc.), así como su potencial en electrocatálisis. Una de las propiedades más atractivas de estos materiales es el fácil acceso a diferentes estados de oxidación de la unidad clúster [Ta₆X₁₂]ⁿ⁺ (n = 2,3 y 4). Por ejemplo, la unidad [Ta₆Br₁₂]²⁺ puede ser químicamente oxidada a las especies [Ta₆Br₁₂]³⁺ y [Ta₆Br₁₂]⁴⁺ en disolución acuosa mediante reacciones con agentes oxidantes, como sales de vanadio (V)⁴⁸ y de hierro (III)⁴⁹. En general, un exceso de oxidante puede conducir a la destrucción de la unidad clúster y a la precipitación de Ta₂O₅.

En 1971, Cooke *et al.* describieron por vez primera el comportamiento electroquímico de los clústeres [(Ta₆X₁₂)(H₂O)₆]²⁺ (X = Cl, Br) en disolución acuosa⁴⁹. En el caso del clúster bromado, la voltametría cíclica se realizó a partir de una disolución $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ de [(Ta₆Br₁₂)(H₂O)₆]²⁺ en 0.1 F HClO₄ a 25°C, con una lámina de Pt como electrodo de trabajo y un electrodo de calomelanos saturado (SCE) como referencia. Se identificaron dos procesos de oxidación, con potenciales de onda media (E_{1/2}) de 0.35 V vs SCE (0.40 vs Ag/AgCl) para el primer proceso y 0.65 V vs SCE (0.70 V vs Ag/AgCl) para el segundo. Cada uno de estos procesos redox se atribuyeron a dos oxidaciones monoeléctricas consecutivas y cuasirreversibles, tal como se representa en el mecanismo de la ecuación 3.



En nuestro laboratorio hemos preparado dos materiales híbridos formados por el clúster [(Ta₆X₁₂)(H₂O)₆]X₂ (X = Br, I) soportado en un film de carbón poroso (Ta₆X₁₂@nafion@carbón). Estos materiales se han preparado por impregnación y constituyen los electrodos de trabajo para cada una de las medidas que se han realizado en medio acuoso y en presencia de ácido (HCl 1 M). Los voltagramas para ambos clústeres se

registraron de 0.0 a 1 V y se midieron potenciales catódicos hasta -1.0 V en los que no se evidenció ningún proceso de reducción.

Los voltagramas adquiridos para el clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ presentan dos procesos redox cuasirreversibles que son similares a dos velocidades de barrido diferentes (figura 13A). La reversibilidad del proceso se conserva tras 3 ciclos de adquisición continua a una misma velocidad de barrido (figura 13B), lo que indica que los cationes $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$, $[Ta_6Br_{12}]^{3+}$ y $[Ta_6Br_{12}]^{4+}$ son estables en disoluciones acuosas desgasificadas. Los potenciales de onda media de los dos procesos redox se presentan en la tabla 5. Los valores medidos se desplazan ligeramente (aprox. 0.05 V) hacia potenciales catódicos con respecto a los publicados por Cooke *et al.* en condiciones similares, lo que confirma el mecanismo redox descrito en la ecuación 3.

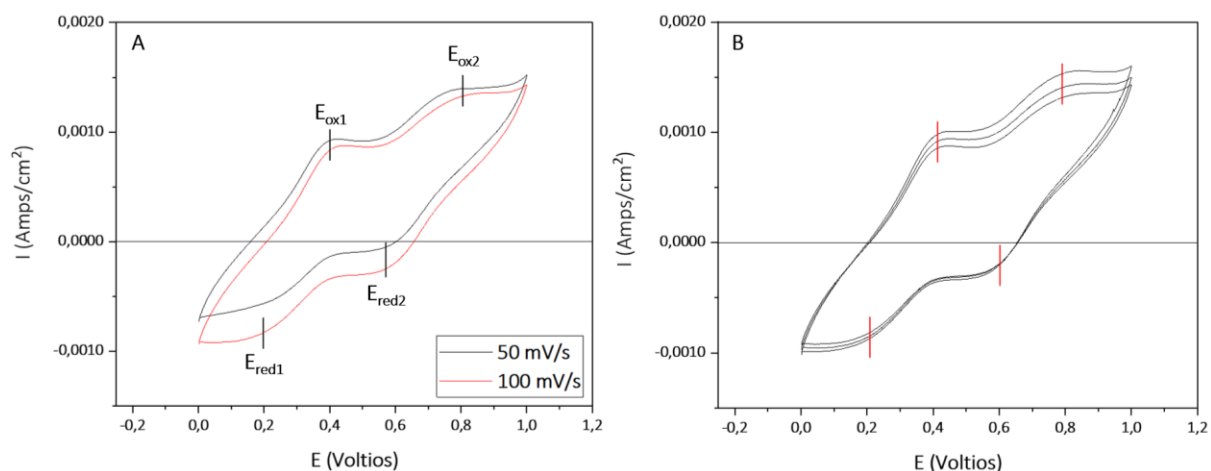


Figura 13. Voltametrías cíclicas del clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ A) dos velocidades de barrido diferentes, B) 3 ciclos consecutivos a 100 mV/s.

Velocidad de barrido	$E_{1/2}$ vs Ag/AgCl	
	1 ^{er} proceso de oxidación	2 ^{do} proceso de oxidación
100 mV/s	0.32 V	0.68 V
50 mV/s	0.29 V	0.67 V

Tabla 5. Potenciales $E_{1/2}$ del clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$.

Los voltagramas registrados para el clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ también muestran dos procesos redox cuasirreversibles similares a dos velocidades de adquisición diferentes (figura 14A) y la reversibilidad del proceso se conserva tras 3 ciclos de adquisición continua a una misma velocidad de barrido (figura 14B). Los potenciales de onda media para ambos procesos redox se presentan en la tabla 6.

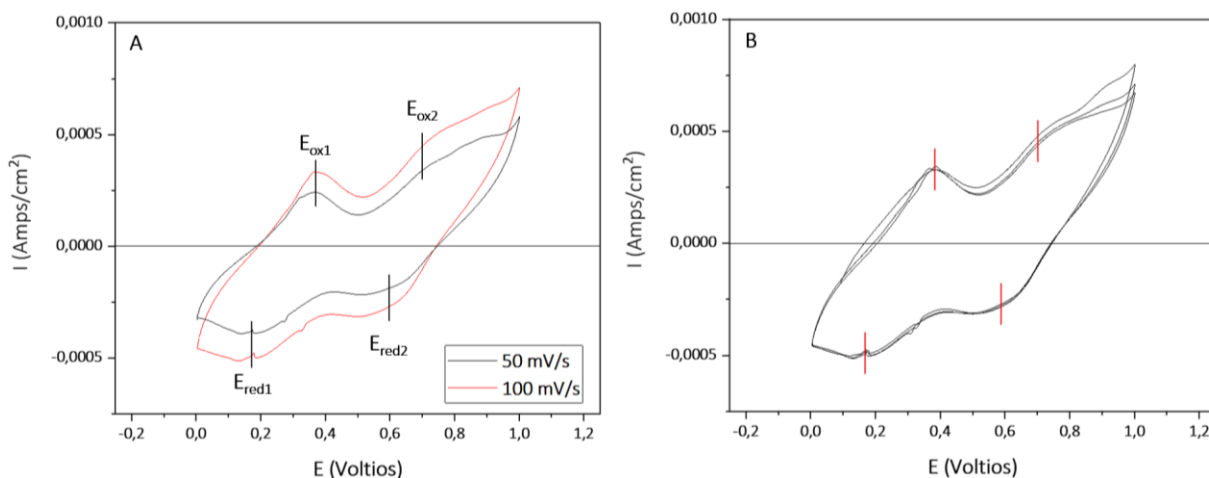


Figura 14. Voltametrías cíclicas del clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$: A) dos velocidades de barrido diferentes, B) 3 ciclos consecutivos a 100 mV/s.

Velocidad de barrido	$E_{1/2}$ vs Ag/AgCl	
	1 ^{er} proceso de oxidación	2 ^{do} proceso de oxidación
100 mV/s	0.26 V	0.64 V
50 mV/s	0.27 V	0.65 V

Tabla 6. Potenciales $E_{1/2}$ del clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$.

La electroquímica del clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ ha sido descrita recientemente en disolución por Sokolov *et al.*²⁵ Estos autores describen dos procesos de oxidación cuasirreversibles consecutivos a 0.61 y 0.92 V vs Ag/AgCl, respectivamente según mecanismo de transferencia electrónica propuesto anteriormente (ecuación 3). Las diferencias entre los potenciales redox adquiridos en nuestro laboratorio y los descritos en la literatura son notables y se atribuyen al efecto del disolvente. Si nuestros resultados se han registrado en disolución acuosa, los descritos se corresponden a medidas en acetonitrilo. El acetonitrilo es una especie muy coordinante que, mediante una reacción de sustitución de ligandos a partir de $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$, puede proporcionar especies como $[(Ta_6I_{12})(CH_3CN)_6]^{2+}$. Esto resultaría en un comportamiento redox diferente al del complejo hidratado y explica que los potenciales registrados en acetonitrilo se desplacen a potenciales más catódicos (aprox. 0.3 V) frente a los registrados en una disolución acuosa en medio ácido. En general, los disolventes coordinantes o ligeramente coordinantes, tales como acetonitrilo, DMF, alcoholes y acetona³⁰, pueden generar otras especies *in situ* mediante intercambio de ligandos que interfieran en las medidas electroquímicas. Para demostrar que el CH_3CN tiene un efecto en el intercambio de los ligandos apicales, se han llevado a cabo experimentos ESI-MS en mezclas H_2O/CH_3CN (figura 15) en condiciones suaves de ionización (5 V de voltaje de cono) y en modo positivo, donde se detectaron 3 picos como los más sensibles en las condiciones

de medida y que se asocian a las especies $[(Ta_6I_{12})(CH_3CN)_n]^{2+}$ ($n = 2, 3, 4$), siendo la especie con $n = 3$ la más visible (pico base).

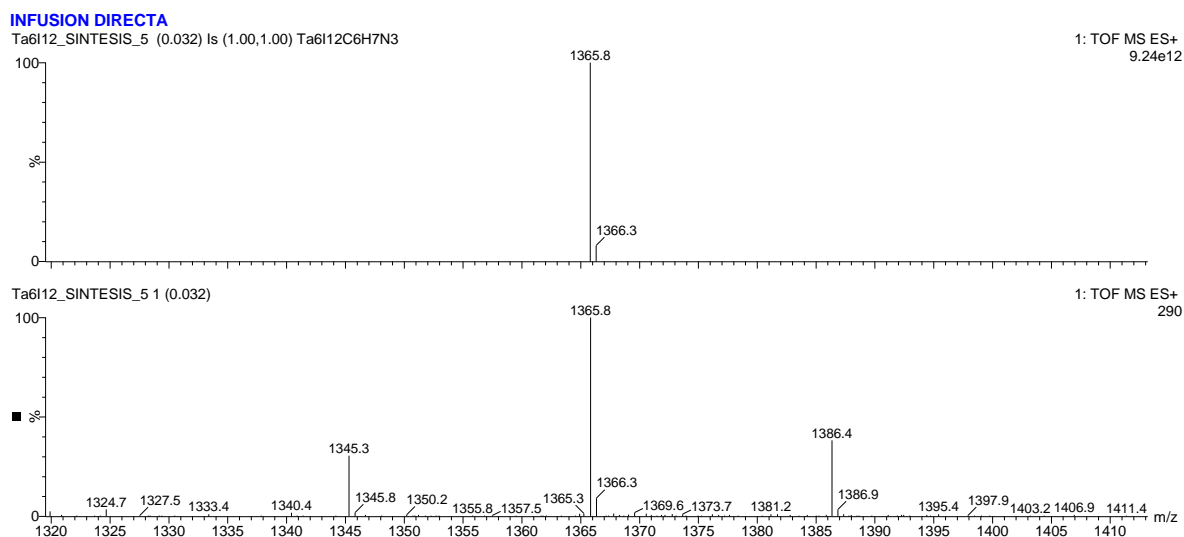


Figura 15. Espectros de masas experimental (abajo) y pico simulado (arriba) a $m/z = 1365.8$ correspondiente al catión $[(Ta_6I_{12})(CH_3CN)_3]^{2+}$.

En resumen, los estudios redox realizados indican que la unidad $[Ta_6X_{12}]^{2+}$, asociada a los clústeres hexaacuo soportados en un film de carbón poroso, se oxida a las especies $[Ta_6X_{12}]^{3+}$ y $[Ta_6X_{12}]^{4+}$ mediante dos transferencias monoelectrónicas. Este comportamiento redox es independientemente del halógeno ($X = Br$ o I) y se da de forma cuasirreversible y con una estabilidad redox tangible tras varios ciclos redox. El clúster iodado parece ser más fácil de oxidar que el análogo bromado, pero con pocas diferencias (aprox. 0.05 V). Finalmente, en contraste con los potenciales del clúster con cloro descritos Cooke *et al.*, donde ($E_{1/2}$) de 0.25 V vs SCE (0.30 vs Ag/AgCl) para el primer proceso y 0.59 V vs SCE (0.63 V vs Ag/AgCl) para el segundo, los clústeres bromado y iodado muestran un comportamiento similar en cuanto a la primera onda y un orden de oxidación $Cl < I < Br$ para la segunda onda.

Con el objetivo de estudiar si los clústeres $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ ($X = Br, I$) soportados sobre el film de carbón poroso producían fotocorriente como respuesta a la radiación lumínica proporcionada por una lámpara de xenón (150 W), se registraron las cronoamperometrías en medio acuoso y en presencia de ácido (HCl 1 M). Para ello, se realizaron ciclos de encendido y apagado de la lámpara en función del tiempo y se registró la intensidad de corriente a los dos potenciales redox característicos de los compuestos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 16 y muestran que ambos materiales son activos a la luz, generando una señal de fotocorriente que con el tiempo va siendo más estable y reproducible. En los potenciales asociados al primer proceso de oxidación para ambos materiales, el clúster $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]Br_2$ evidencia un diferencial de fotocorriente

(encendido-apagado) de $67 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mientras que el clúster $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ muestra una respuesta de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En los potenciales asociados al segundo proceso de oxidación, el clúster bromado evidencia un diferencial de fotocorriente de $138 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que el clúster iodado sigue presentando un diferencial de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que nos permite inferir que el clúster bromado presenta una mayor fotorrespuesta a la luz y que esta propiedad de fotorrespuesta es característica tanto para las especies clúster $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ y $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Que el clúster bromado evidencie un mayor diferencial de fotocorriente se puede atribuir a que este material presente una mayor capacidad de transferir electrones o, dicho en otras palabras, produzca una mayor cantidad de portadores a la banda de conducción una vez son excitados con la luz.

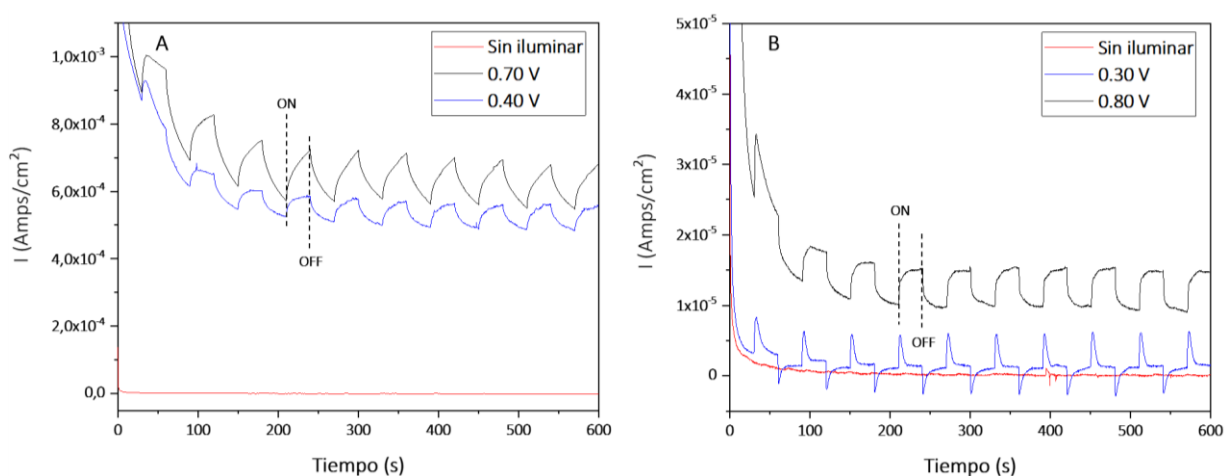
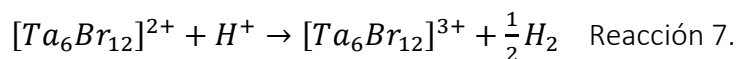


Figura 16. Fotorrespuesta de la cronoamperometría para los clústeres A) $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ y B) $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$.

3.2. Fotorreducción del agua

La fotólisis del agua promovida por el clúster $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se describió en 1983 por Vogler y Kunkely³⁹ y se estudió en una disolución de ácido clorhídrico libre oxígeno, para dar como resultado la forma oxidada de la unidad clúster, $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]^{3+}$, junto con hidrógeno de acuerdo al esquema de reacción 7.



Con el fin de predecir si la reducción u oxidación del agua por los clústeres $[(\text{Ta}_6\text{X}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ (X = Br, I) son energéticamente accesibles, se posicionaron los orbitales frontera de los clústeres (figura 17) a partir de los cálculos derivados de los espectros de absorción y los resultados electroquímicos descritos en este trabajo y que se describen en la sección de cálculos energéticos de orbitales moleculares. Los resultados representados en la figura 17 indican que los resultados energéticos son similares y que los dos clústeres son óptimos para la reducción foto- y electroquímica del agua, debido a que el potencial de reducción del agua (-4.44 eV) es menor que la energía del LUMO lo que indica que la

transferencia de electrones del clúster a los H⁺ del agua es termodinámicamente favorable. En cambio, el posicionamiento energético del HOMO frente al potencial redox H₂O/O₂ (-5.60 eV) indica que la oxidación del agua no se favorece termodinámicamente.

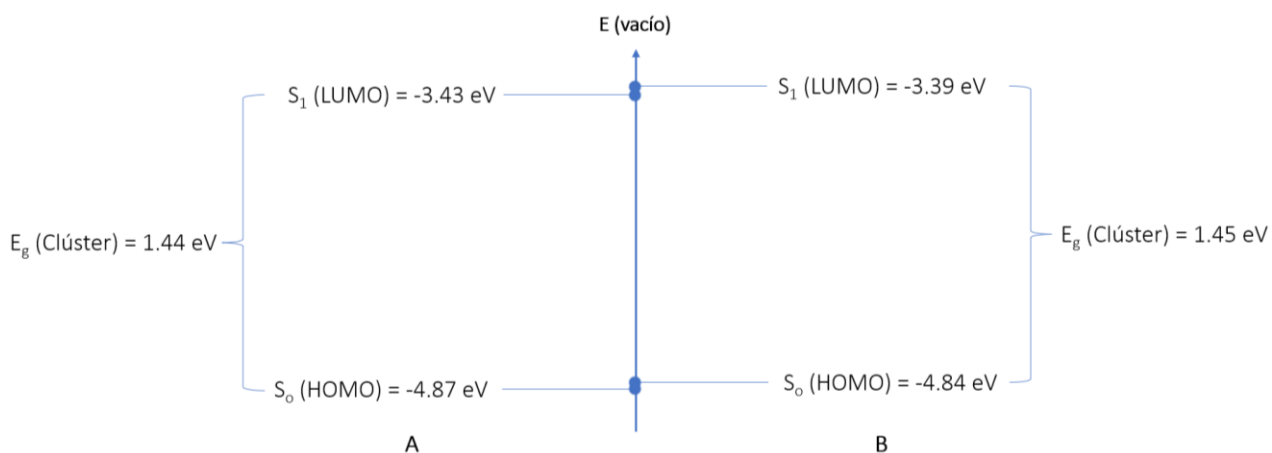


Figura 17. Diagrama de energía de los orbitales HOMO y LUMO para A) $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]^{2+}$, B) $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$.

A continuación, se describen los estudios realizados de reactividad y de actividad catalítica de los clústeres de interés en la reducción fotoquímica de agua. En general, todas las reacciones se llevaron a cabo en condiciones homogéneas y con un control minucioso de la atmosfera inerte, de acuerdo a las descritas en la sección experimental.

3.2.1. Estudios de reactividad

Los estudios reactividad del clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ (concentración exacta de 4.9×10^{-4} M) con agua se realizaron en condiciones fotoquímicas, con una lámpara de Xe de 150 W de potencia y en disolución por 24 h de tiempo de irradiación. Se llevaron a cabo dos experimentos: en disolución acuosa y en HCl 0.1 M. Durante este tiempo, se han tomado muestras de la fase gas para el seguimiento de la generación de H₂ con el tiempo. Los resultados de producción de hidrógeno molecular relativos a la cantidad de clúster y su evolución con el tiempo se representan con la figura 18.

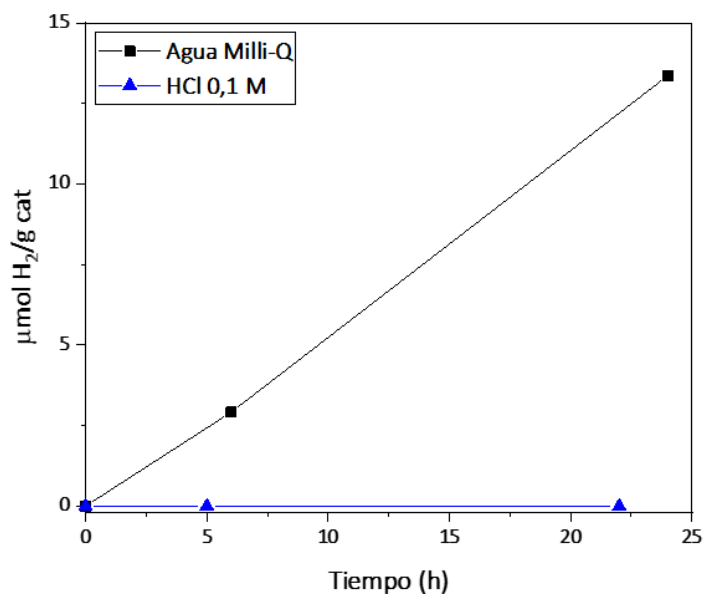


Figura 18. Producción $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ 4.9×10^{-4} M en agua Milli-Q y en HCl 0.1 M.

Tras 24 h de irradiación de la disolución de clúster en agua se obtuvieron $13 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ de clúster. En el transcurso de la reacción, visualmente se observó la evolución del color verde característico de la disolución inicial a un color verde oliva, como se muestra en la figura 19. La reacción llevada a cabo en HCl 0.1 M no generó H_2 hasta 22 h de reacción. Este resultado contrasta con el descrito por Vogler³⁹ que obtiene $45 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ cluster en HCl 0.1 M, con la diferencia de que se irradió una muestra más concentrada (5×10^{-3} M) con una lámpara de Xe/Hg más potente (1000 W vs 150 W). En nuestro caso, hemos observado que la presencia de HCl, incluso en concentraciones diluidas (0.1 M) disminuye la solubilidad del material y dicha observación no está descrita en el estudio mencionado anteriormente. Por lo tanto, la falta de actividad puede ser atribuida a la baja concentración de material que se encuentra completamente en disolución, además de la potencia de la fuente de luz utilizada para nuestro experimento.

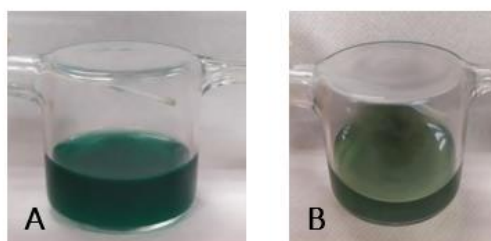


Figura 19. Evolución del color de la disolución en agua Milli-Q A) Antes de la reacción, B) Después de la reacción.

Tras la reacción de fotorreducción en agua, se registró el espectro UV – Vis con el fin de observar la evolución de las bandas características de $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y compararlas con el espectro UV-Vis del clúster antes de irradiar. El espectro adquirido (figura 20) muestra que la banda a 420 nm disminuye su intensidad tras la reacción al igual que la banda a 640 nm, que ha disminuido en un 79% su absorbancia, de lo que se deduce que existe una descomposición del clúster tras 24 h de reacción. Adicionalmente aparecen dos nuevas bandas en 720 y 865 nm las cuales, que de acuerdo a lo descrito en la literatura^{30,39} se atribuyen a la aparición de la especie $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]^{3+}$. Estos cambios espectroscópicos apoyan la reacción de fotorreducción del agua, que se expresa de forma estequiométrica de acuerdo al esquema de reacción 8:

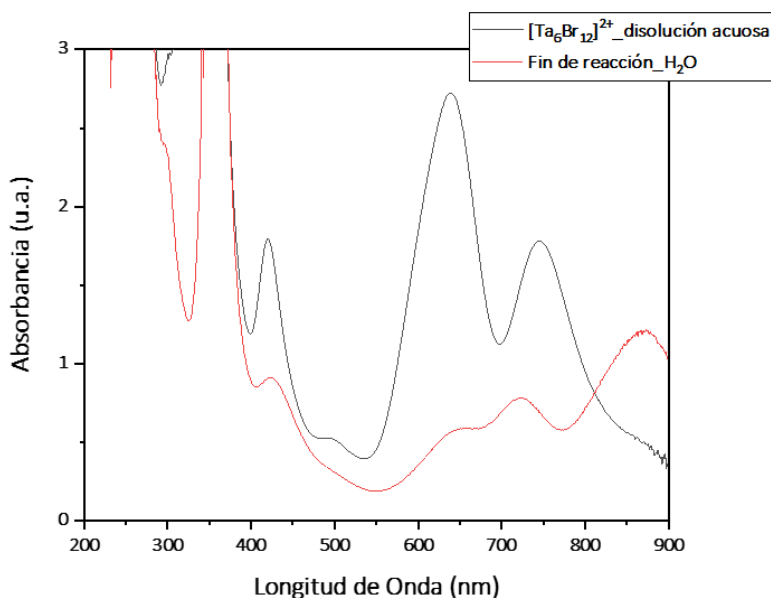
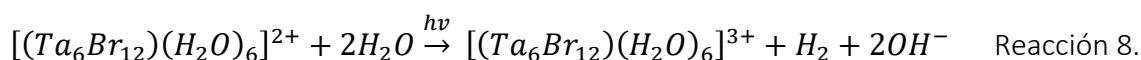


Figura 20. Evolución Espectro UV-Vis antes y después de la reacción con $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ 4.9×10^{-4} M en agua Milli-Q.

Con el fin de determinar la disminución de la concentración del clúster tras 24 h de reacción, la concentración final se calculó mediante la ley Lambert y Beer (Ecuación 1) y el coeficiente de extinción molar (ϵ) reportado en la literatura ($\epsilon(640 \text{ nm}) = 6600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)³⁹. La concentración final de la disolución fue de 8.6×10^{-5} M, lo que indica que el porcentaje de descomposición del clúster respecto a la concentración inicial es del 82%.

La variación del pH en el medio de la reacción de producción de H_2 en medio acuoso puede afectar a la estabilidad de los clústeres $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]^{2+}$. Tras el tiempo de irradiación se midió el pH de las mezclas de reacción resultantes. El pH medido para la disolución realizada en agua Milli-Q fue de 3.09, mientras que el pH para la mezcla en HCl fue de 1.27. Si bien sabemos que la adición de ácido a la disolución produce un efecto precipitante y

estabilizante del clúster, la evolución de H₂ se acompaña de un incremento del medio básico (pH cercano a 3.00) que además favorece la descomposición del clúster a Ta₂O₅.

La fotorreactividad del clúster [(Ta₆I₁₂)(H₂O)₆]₂ (NIIC) (concentración exacta 4.7x10⁻⁴ M) con agua se realizó en las mismas condiciones que el análogo bromado. Los resultados obtenidos para la producción de H₂ se muestran en la figura 21. La reacción en agua Milli-Q evidenció una producción final de 569 μmol H₂/g de clúster. Una comparación de los resultados de producción de H₂ con los obtenidos para el clúster bromado permite deducir que el halógeno juega un papel importante en la producción de H₂ y que con [(Ta₆I₁₂)(H₂O)₆]₂ obtuvimos 44 veces más de hidrógeno en las mismas condiciones de reacción. Al igual que lo observado con el clúster análogo bromado, la reacción llevada a cabo en condiciones ácidas (HCl 0.1 M) produjo una precipitación del material en el seno de la reacción y una producción de H₂ nula.

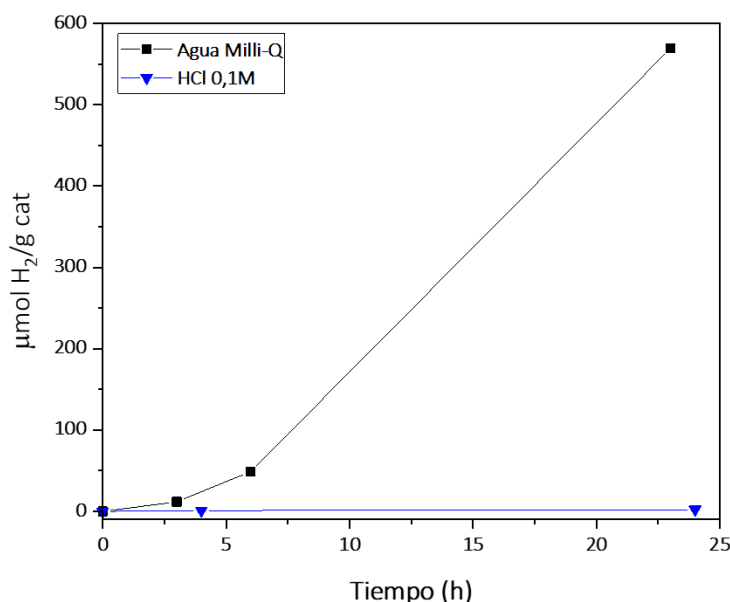


Figura 21. Producción μmol H₂/g [(Ta₆I₁₂(H₂O)₆]₂ (NIIC) 4.7x10⁻⁴ M en agua Milli-Q y en HCl 0.1 M.

En presencia de agua purificada y durante el transcurso de la reacción, se observó un cambio progresivo del color verde de la disolución inicial a una suspensión color blanca tras 24 h de irradiación y que se atribuye a la formación de Ta₂O₅ como resultado de la descomposición del clúster (figura 22 A y B). Con el fin de comprobar que este producto de reacción no es el factor determinante de la generación de hidrógeno, se irradió nuevamente por 24 h. La cantidad de H₂ obtenida resultó en 12 μmol H₂/g de clúster. Esta producción se puede atribuir al Ta₂O₅, pero no es comparable con la producción obtenida por el clúster [(Ta₆I₁₂(H₂O)₆]₂. La suspensión blanca se evaporó a vacío con una temperatura de baño menor que 40 °C, para proporcionar un sólido que posteriormente fue analizado mediante SEM-EDS. Los resultados obtenidos (tabla 7) muestran que la relación Ta/I ha cambiado en

contraste a la que corresponde a la especie $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$, lo que confirma que el clúster se ha descompuesto tras las 24 h de irradiación.

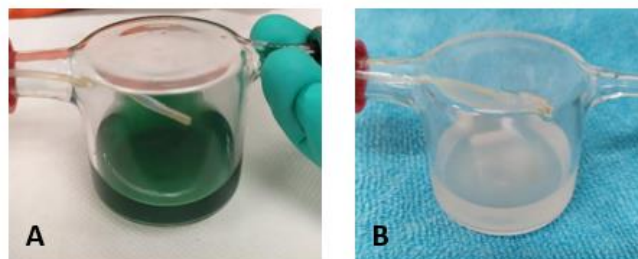


Figura 22. Evolución del color de la disolución en agua Milli-Q A) antes de la reacción, B) después de la reacción.

Elemento	% Atómico
Ta	36.88
I	63.12

Tabla 7. Composición del producto de reacción fotoquímica.

Al igual que con el clúster bromado, se registró el espectro UV – Vis luego de la reacción con el fin de observar la evolución de las bandas características del clúster y se comparó con el espectro de $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ (NIIC) antes de irradiar (figura 23). Se observa la desaparición de las bandas características del clúster que nuevamente confirma su degradación total.

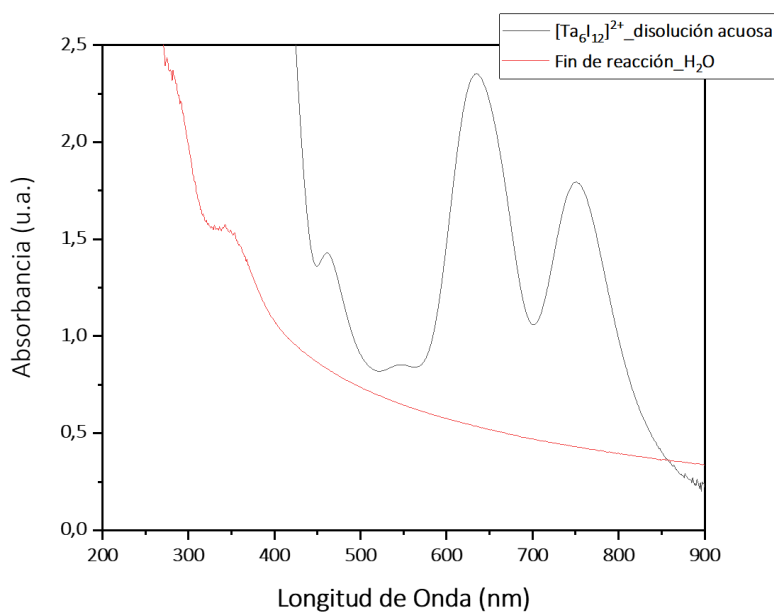


Figura 23. Evolución Espectro UV-Vis antes y después de la reacción con $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ (NIIC) 4.7×10^{-4} M en agua Milli-Q.

Con el fin de identificar las especies clúster intermedias de reacción, se llevó a cabo un seguimiento de la evolución del clúster en función del tiempo de irradiación mediante espectroscopia UV – Vis y en una cubeta de cuarzo. Se registró un espectro cada hora, tal como se presenta en la figura 24A. Los espectros muestran un ligero desplazamiento batocrómico de la banda a 640 nm e hipsocrómico de la banda a 750 nm del clúster durante las primeras horas de irradiación. Se observa también la aparición de un hombro sobre los 840 nm, que se atribuye a la especie $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, de acuerdo al esquema de reacción 9:

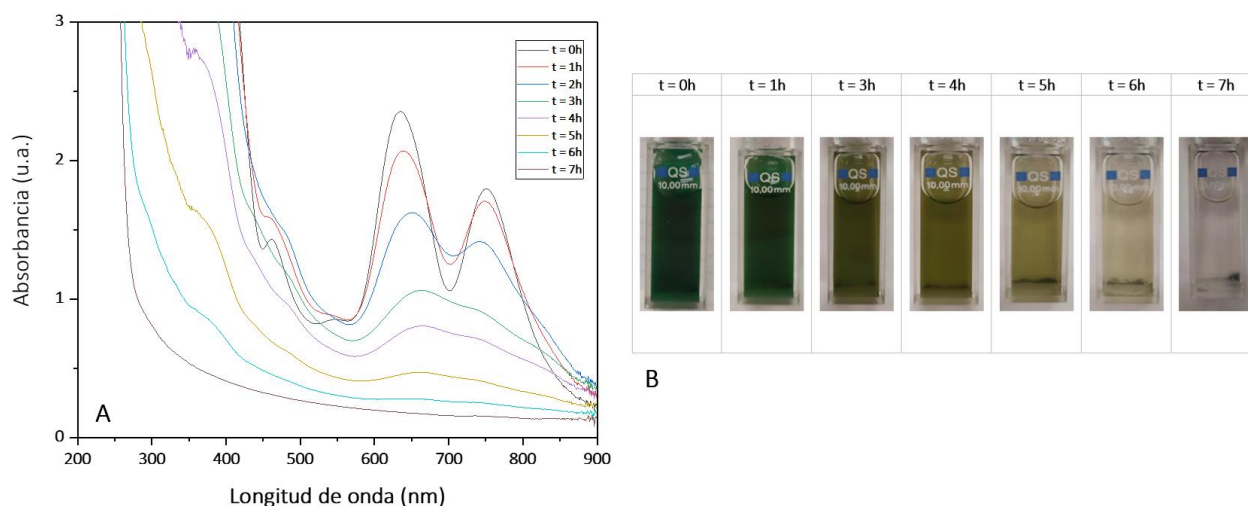
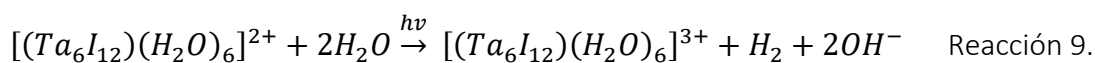


Figura 24. Evolución de A) Espectro UV – Vis y B) color de la disolución del clúster $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]_2$ (NIIC) 4.7×10^{-4} M en agua Milli-Q en función del tiempo de irradiación.

Tras 7 horas de irradiación se observó la pérdida total del color verde característico (figura 24B) y las bandas de las especies clúster desaparecen completamente. Esta descomposición acelerada, en comparación con lo observado en el experimento realizado en reactor, se atribuye al calentamiento producido a lo largo de la reacción por las condiciones de iluminación sin control de temperatura.

La radiación UV es la más energética del espectro UV-Vis y puede ser también la responsable de la fotodescomposición del clúster. Con el fin de confirmar esta hipótesis se hizo un ensayo en el que se utilizó un filtro UV (380 nm) para irradiar una disolución acuosa de $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]_2$ (4.7×10^{-4} M) por 24 h, lo que resultó en una producción de $43 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ de clúster, 13 veces menos en contraste con la reacción sin filtro, esta diferencia se atribuye a que el clúster tiene la mayor absorbancia en la zona del UV, por lo que es una región energética importante para obtener mejores resultados. El seguimiento visual de la disolución, confirmó que no hubo la pérdida total del color verde característico (figura 25) lo

que es indicativo de que el filtro evita la degradación en disolución acuosa y que además el material es fotoactivo a longitudes de onda mayores de 380 nm.

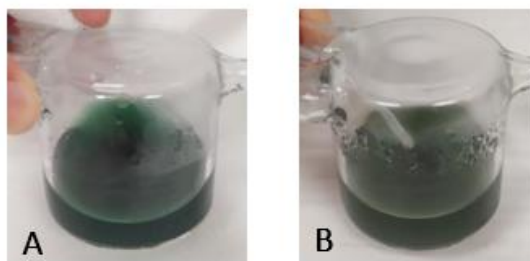


Figura 25. Evolución del color de la disolución de $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ en agua Milli-Q A) antes de la reacción, B) después de la reacción.

Se determinó la estabilidad del clúster en estas condiciones de reacción mediante espectroscopia UV – Vis antes y después de la reacción (figura 26). La gráfica muestra que tras 24 h de irradiación las bandas características en la región del visible disminuyen su intensidad y además presentan un desplazamiento batocrómico de aproximadamente 8 nm. Adicionalmente, la aparición de la banda sobre los 840 nm no es detectable, lo que sugiere que la oxidación del clúster durante la reacción ha sido incipiente. Adicionalmente, se determinó la concentración de la disolución al final de reacción (1.8×10^{-4} M) a partir del coeficiente de extinción molar ($\epsilon(640 \text{ nm}) = 3230 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)²⁵ que equivale a un porcentaje de descomposición del 62%, lo que demuestra que no se produjo la degradación completa del material en estas condiciones de iluminación.

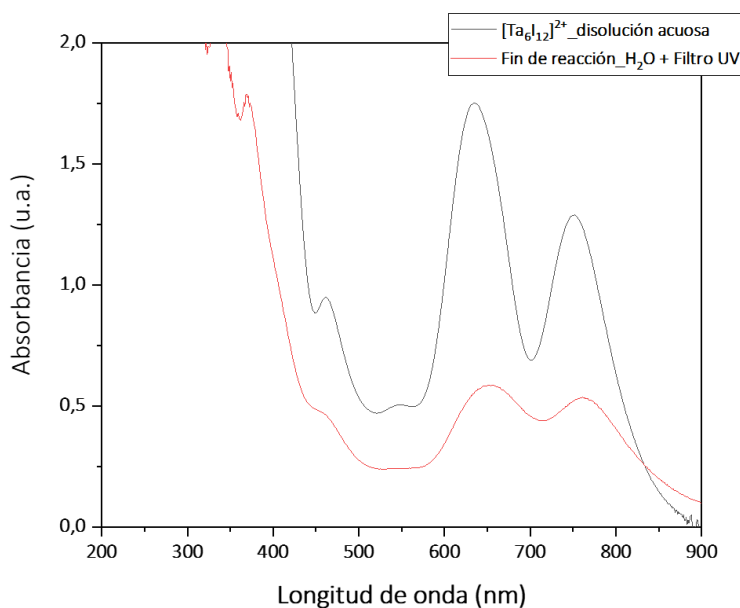


Figura 26. Evolución Espectro UV-Vis antes y después de la reacción con $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ 4.7×10^{-4} en agua Milli-Q.

3.2.2. Estudios catalíticos

El estudio catalítico de las especies $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) en la fotorreducción del agua es de gran interés para maximizar la producción de H_2 en las condiciones de reacción. Para ello es necesario el uso de agentes sacrificantes que actúen como dadores de electrones para que, una vez se produzca la reducción fotoquímica del agua y la generación de la especie $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}]^{3+}$, se recupere la especie catalítica original de forma que el proceso actúe como un ciclo catalítico. La reciclabilidad del catalizador es otro factor importante para asegurar y/o maximizar la eficiencia del proceso.

En esta sección se describe el uso de los clústeres $[(\text{Ta}_6\text{X}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ o I), como catalizadores en la reacción fotoquímica de reducción del agua, conjuntamente con compuestos sacrificantes (metanol y ácido láctico). También se aborda el empleo de especies acidificantes en el medio de reacción, con el fin de que se favorezca la estabilidad de los clústeres y se aumente la concentración de protones. La metodología y cantidades de clúster utilizadas son idénticas que las descritas en la sección anterior. El seguimiento de la reacción con el tiempo se ha llevado a cabo mediante GC y UV-Vis, así como la medida del pH al final de la reacción.

Los experimentos catalíticos llevados a cabo con $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ y en presencia del 20% (v/v) de sacrificante (metanol o ácido láctico) proporcionaron buenos resultados de producción de H_2 : con metanol se obtuvieron $71 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ catalizador y con ácido láctico $147 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ catalizador tras 24 h de irradiación, tal como se muestra en la figura 27. La presencia de H_3PO_4 en la mezcla de reacción $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{MeOH}$ en proporción 30:20% (v/v) proporcionó el mejor resultado de producción de H_2 , con un valor de $789 \mu\text{mol/g}$ catalizador. Cabe señalar que la presencia de ácido fosfórico no produjo efecto precipitante alguno y las condiciones homogéneas se mantuvieron a lo largo de la reacción. En todos los casos la producción de H_2 supera la obtenida de forma estequiométrica (sección 3.2.1), tal como es de esperar.

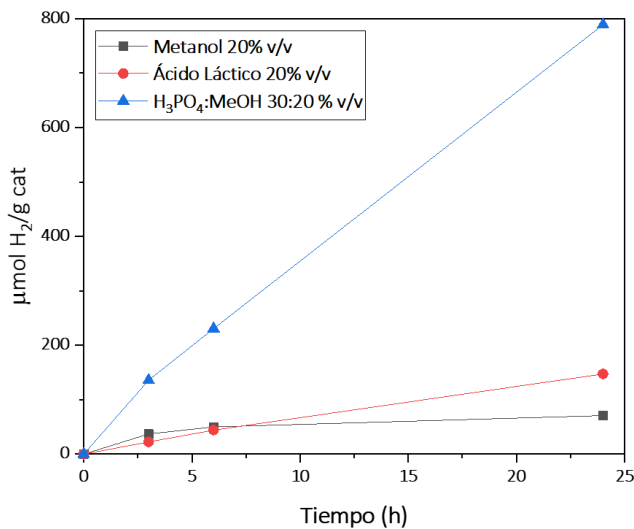


Figura 27. Producción $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ catalizador con $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ $3.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y los diferentes aditivos.

La evolución de los espectros UV-Vis antes y después de la reacción fotocatalítica se presentan en la figura 28. Los espectros muestran que las bandas características del clúster se mantienen y que disminuyen su intensidad. Cabe señalar que la aparente disminución de intensidad del espectro asociada a la mezcla de reacción en metanol al final de la reacción es mayor, debido a que se hizo una dilución 1:2. La disminución de la intensidad de las bandas se atribuye a la degradación parcial del material una vez expuesto al aire. En el caso de la reacción a la que se le adicionó H_3PO_4 , se aprecia la aparición de la banda asociada a la especie oxidada $[Ta_6Br_{12}]^{3+}$ sobre los 860 nm. Esta banda no es apreciable en los otros UV-Vis con agentes sacrificantes. Esto sugiere la mayor estabilidad de las otras disoluciones una vez expuestas al aire.

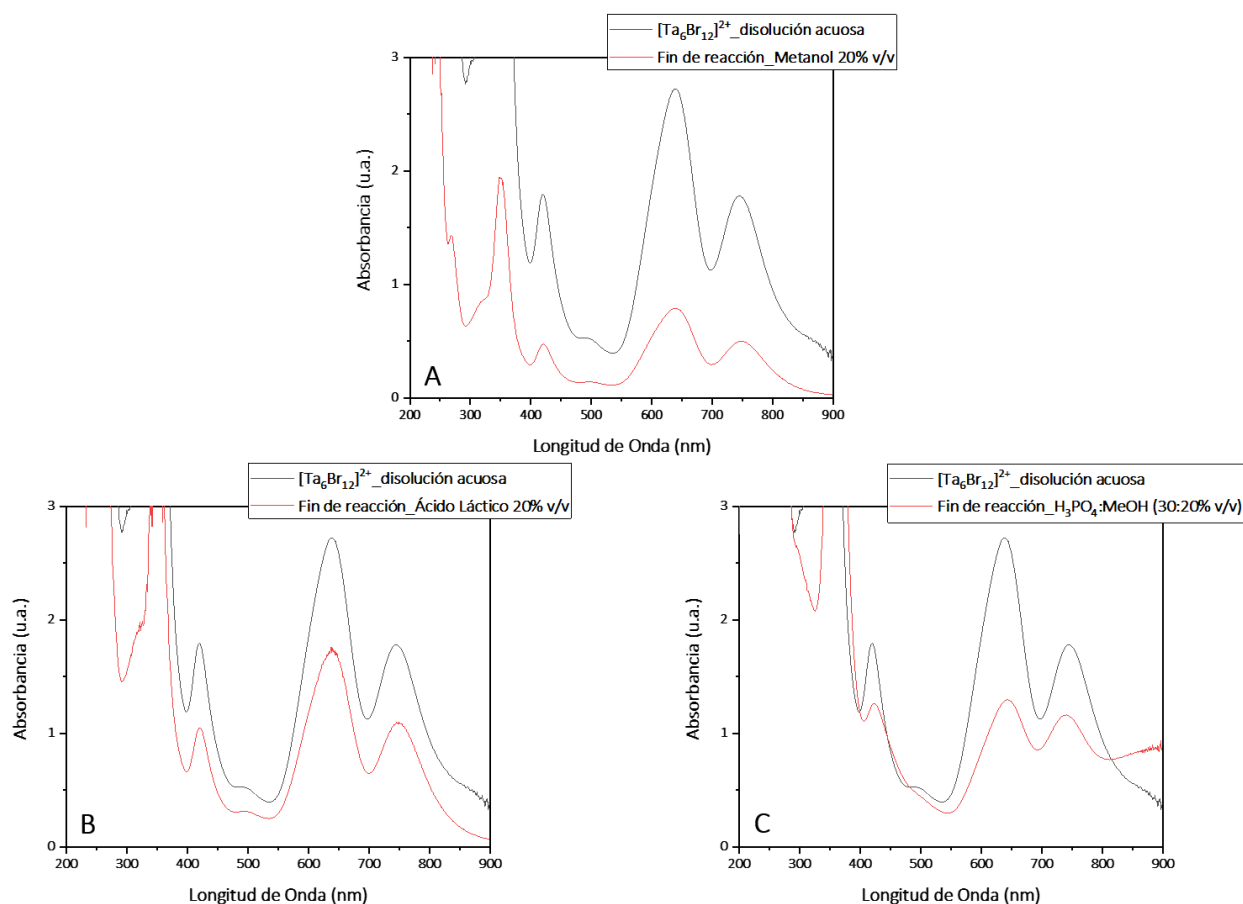


Figura 28. Evolución del Espectro UV-Vis antes y después de la reacción con $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ en A) metanol al 20%, B) ácido láctico al 20% y C) $H_3PO_4:MeOH$ 30:20 % (v/v).

Se estimaron las concentraciones finales de las disoluciones al final de la reacción mediante la Ley de Lambert y Beer (ecuación 1). Los porcentajes de descomposición de clúster calculados a partir de las disoluciones iniciales (4.9×10^{-4} M) en metanol, ácido láctico y mezclas $H_3PO_4:MeOH$ (27, 47 y 61%, respectivamente) indican la mayor estabilización del clúster en metanol. El valor de pH medido para cada una de las reacciones con

$[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ en metanol, ácido láctico y mezclas $H_3PO_4:MeOH$ son de 3.09, 1.77 y 1.35, respectivamente. Los pH ácidos se corresponden con los mejores resultados de generación de H_2 debido al mayor aporte de protones.

Anteriormente se ha descrito que la sustitución de los ligandos agua por acetonitrilo en las especies $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ ($X = Br, I$) es favorable, debido a la mayor capacidad electrón-dadora del nitrilo en la interacción Ta-N. La identificación de las especies $[(Ta_6X_{12})(CH_3CN)_n]^{2+}$ ($n = 2, 3$ y 4) mediante estudios de ESI-MS y electroquímicos así lo confirman, asimismo, Sokolov *et al.* demostraron que esta sustitución también es factible con otros ligandos O⁻ y C⁻dadores, como DMF y CN⁻ ²⁵. Por extensión, la presencia de metanol o ácido láctico de las mezclas de reacción descritas en esta sección podría intervenir en la formación de nuevas especies de Ta₆ en disolución. Con el fin de determinar su composición química, se han llevado a cabo estudios de análisis MS-ESI de alícuotas provenientes de las mezclas de reacción antes de iniciar el proceso de irradiación. El análisis de los espectros de masas registrados para la disolución compuesta por $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y un 20% (v/v) de metanol muestran un pico que se ha asignado al ión $[Ta_6Br_{12}(MeOH)_5(H)]^+$, con una buena concordancia de distribución isotópica y de relación m/z 2205.85 con el espectro teórico (figura 29).

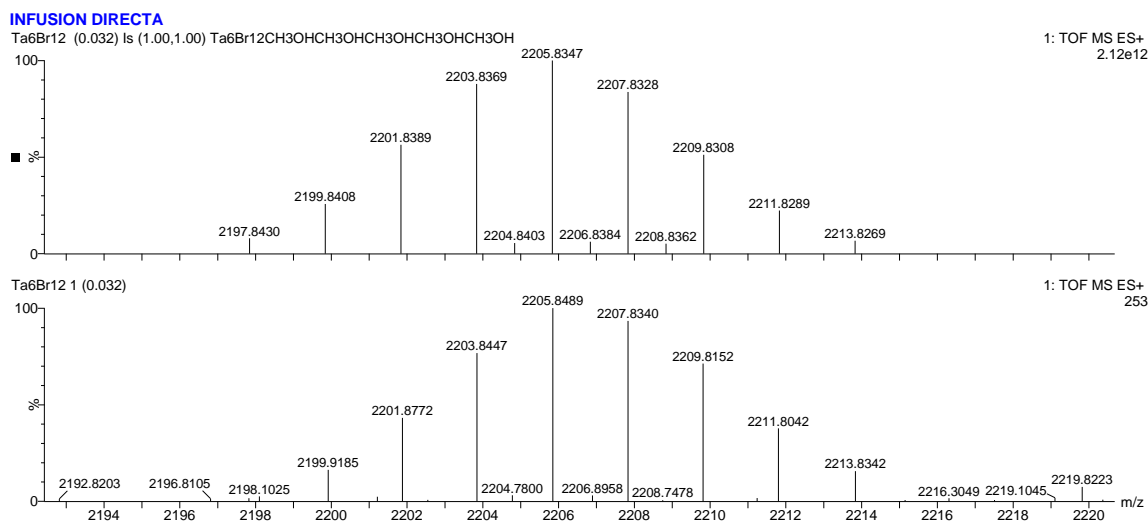


Figura 29. Espectros de masas experimental (abajo) y simulado (arriba) del pico a m/z 2205.85.

Se llevaron a cabo estudios catalíticos idénticos con el clúster $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ (NIIC) y los resultados de producción de H_2 se presentan en la figura 30. El mejor resultado obtenido tras 24 horas de reacción fue con la disolución en metanol, con una producción de $1952 \mu mol H_2/g$ catalizador, seguido de la mezcla de $H_3PO_4:MeOH$ ($311 \mu mol H_2/g$ catalizador) y finalmente con ácido láctico ($83 \mu mol H_2/g$ catalizador). La línea de tendencia de producción con el tiempo para la reacción con MeOH muestra un periodo de inducción en las primeras

6 horas, que podría ser atribuido a la formación de especies reactivas asociadas a aductos clúster con metanol. Para confirmar esta tendencia, sería necesario realizar un estudio cinético más exhaustivo en las mismas condiciones de reacción.

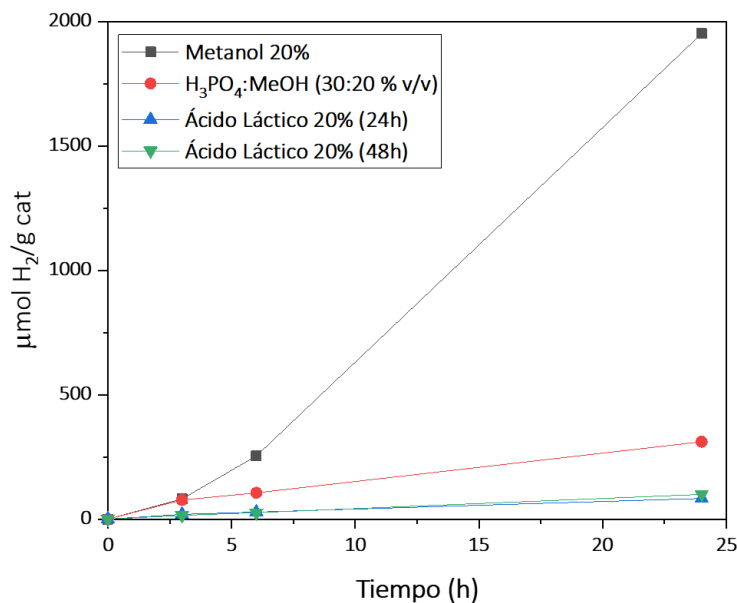


Figura 30. Producción de Hidrógeno con $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]_2(NiIC) 4.7 \times 10^{-4} M$ y los diferentes aditivos.

La disolución con ácido láctico tras 24 h de reacción evidenció ser bastante estable al estar expuesta al aire sin presentar evolución visual de su color verde característico, por lo que se decidió reutilizarla e irradiar nuevamente por 24 h. Se obtuvieron 99 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ catalizador tras 48 h de irradiación (figura 30). La obtención ligeramente mayor en contraste con la obtenida durante las primeras 24 horas puede atribuirse a la imprecisión de la medida.

Un análisis comparativo de los espectros UV-Vis de las disoluciones antes y después de la reacción se presenta en la figura 31. El espectro asociado a la reacción llevada a cabo con metanol (Figura 31A) indica que las bandas características de la unidad $[Ta_6I_{12}]^{2+}$ han disminuido su intensidad considerablemente tras 24 h de irradiación y evidencian un ligero desplazamiento batocrómico de 6 nm aproximadamente. En cambio, la posición de las bandas características del clúster se conserva para la reacción con ácido láctico (figura 31B). La disminución de la intensidad de estas bandas no es real y se atribuye a que se hizo una dilución al 50% en el momento de registrar el espectro tras las 24 y 48 h de irradiación. En cuanto la reacción con la mezcla de $H_3PO_4:MeOH$ (Figura 31C) se puede observar cómo las bandas del clúster se mantienen en las posiciones características (sobre los 640 y 750 nm) tras 24 h de reacción, pero también cómo evolucionan al dejar la disolución expuesta a condiciones del medio ambiente. Luego de 2 y 7 días las bandas características disminuyen su intensidad y empieza a aparecer una nueva banda sobre los 850 nm correspondiente a la especie oxidada de la unidad del clúster ($[Ta_6I_{12}]^{3+}$), debido a su oxidación promovida por el

oxígeno presente en el ambiente. La presencia de H_3PO_4 en el medio de reacción aparentemente acelera la oxidación del clúster al aire, evidenciándose con la aparición de la banda característica de la especie $[(\text{Ta}_6\text{X}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tanto si X es bromo o iodo.

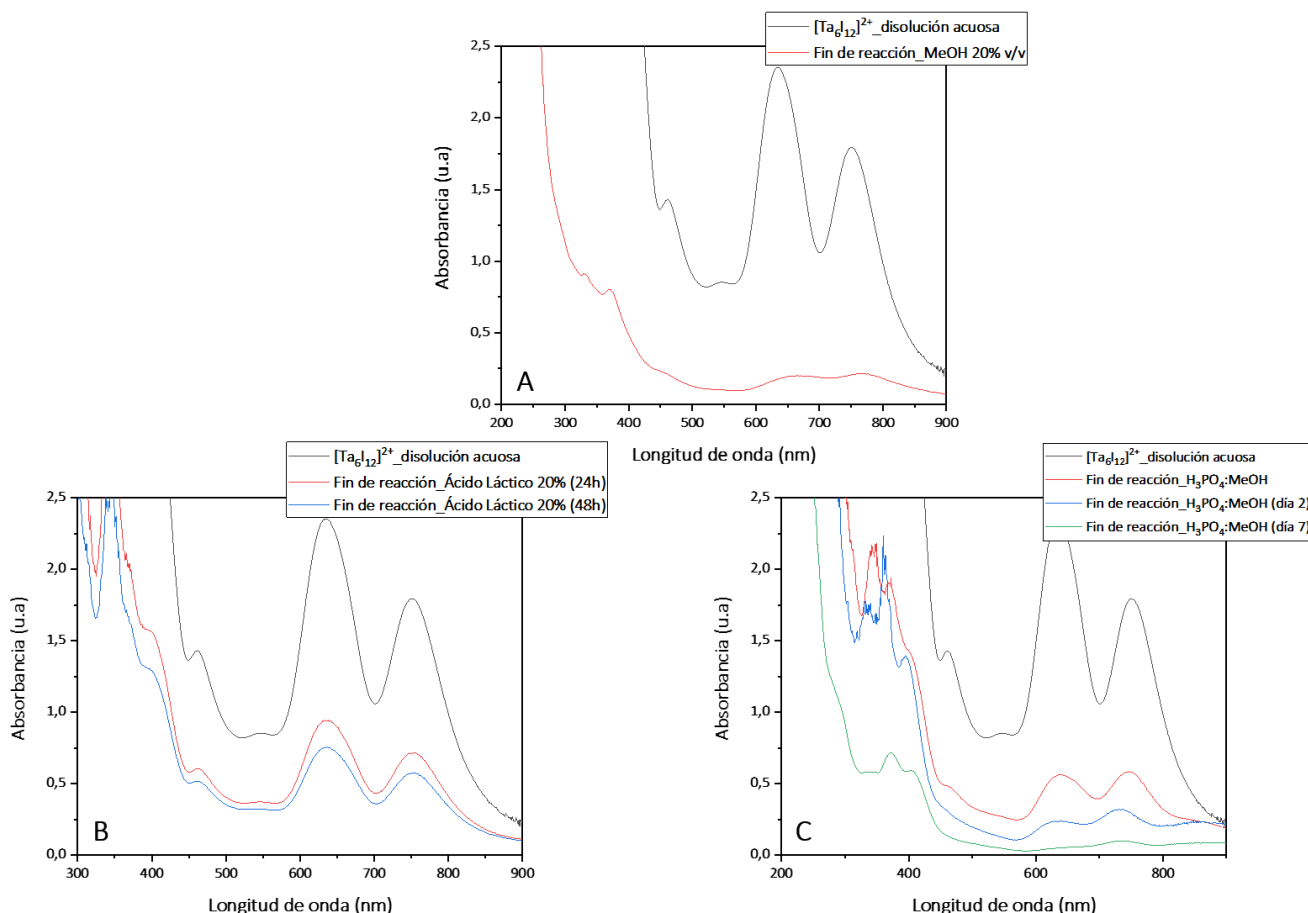


Figura 31. Evolución del Espectro UV-Vis antes y después de la reacción con $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]_2$ (NIIC) en A) metanol al 20%, B) ácido láctico al 20% y C) $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{MeOH}$ 30:20 % (v/v).

Una comparación del valor calculado (ecuación 1) de la concentración final de clúster tras 24 h de irradiación frente a la inicial (4.7×10^{-4} M) indican que el ácido láctico estabiliza el clúster en su totalidad. Los cálculos derivados de los resultados espectrofotométricos obtenidos tras el reuso de la mezcla catalítica indican que se produjo únicamente un 2% de descomposición del clúster. Además, este ácido juega un triple papel en la reacción, ya que no solo actúa como agente sacrificante, sino que su carácter ácido (pH final de la disolución es de 1.69) y su posible capacidad coordinante a la hora de generar aductos de clúster de tántalo parece incrementar la estabilidad del clúster en disolución. Al contrario de la estabilidad observada con el uso del ácido láctico, los porcentajes de descomposición determinados para las mezclas en metanol y $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{MeOH}$ son considerables (88 y 64%, respectivamente).

En este caso, la presencia de ácido láctico en la mezcla de reacción podría intervenir en la formación de nuevas especies de Ta₆ en disolución. Con el fin de determinar su composición química, se han llevado a cabo estudios de análisis MS-ESI al igual que se hizo con el clúster análogo bromado. El análisis de los espectros de masas registrados para la disolución compuesta por la disolución de [(Ta₆I₁₂)(H₂O)₆]₂ con 20% (v/v) de ácido láctico, revelan que el pico base del espectro corresponde a la especie [(Ta₆I₁₂)(lactato)(Na)]⁺ con un buen ajuste con el espectro simulado (figura 32). La obtención de iones estables se debe a la interacción de la unidad clúster el lactato. La baja carga de los iones se atribuye a las propiedades electrón-dadoras de los agentes sacrificantes en condiciones suaves de ionización (5 V de voltaje de cono), aunque no se descarta la formación de estos iones clúster en disolución.

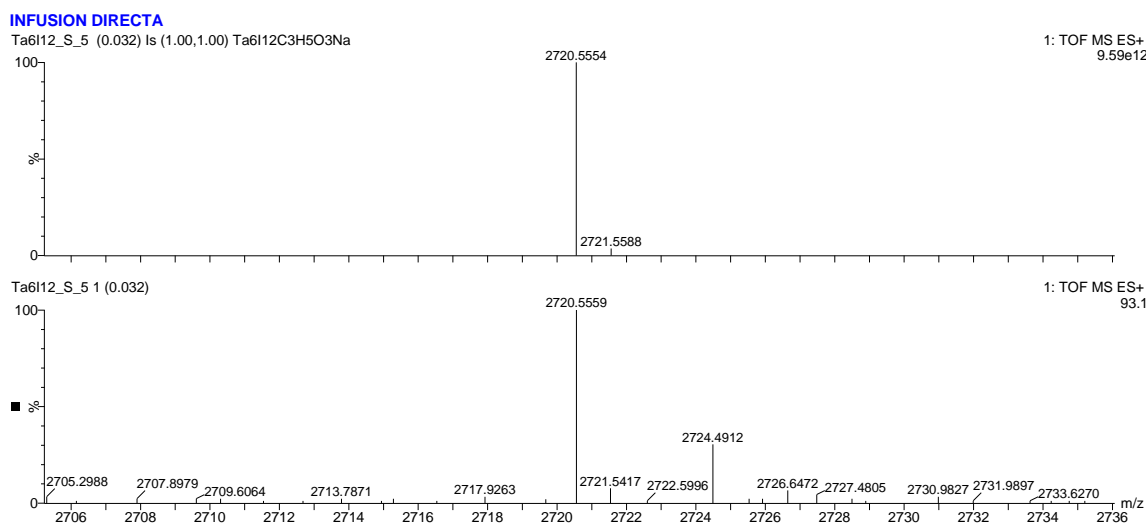


Figura 32. Espectros de masas experimental (abajo) y simulado (arriba) del pico a m/z 2720.56.

Los pH de las disoluciones finales en metanol y en H₃PO₄:MeOH:H₂O fueron 2.58 y 1.05, respectivamente. Al contrario de lo que ocurre con el clúster bromado, la acidificación del pH con ácido fosfórico no muestra una mejora en la producción de H₂, pero si la estabilización del clúster en disolución hasta el final de la reacción.

A modo de recapitulación, en la tabla 8 se presenta el resumen de algunos resultados obtenidos para la producción de H₂ a partir de otros catalizadores basados en Ta. Se han seleccionado aquellos resultados cuyas condiciones de reacción son similares en algún aspecto a las establecidas en este trabajo. Los resultados obtenidos de actividad fotocatalítica para los clústeres de [(Ta₆X₁₂)(H₂O)₆]₂ (X = Br o I) son superiores en comparación con los catalizadores en mención, teniendo en cuenta de que se tratan de materiales totalmente diferentes.

Catalizador	Fuente de luz	Disolución de reacción	Producción de H ₂	Condiciones de reacción
Partículas de Ta ₂ O ₅ platinizadas ⁵⁰	400 W Hg	2-propanol (0.1 M)	610 μmol/h·gcat	- Burbujeo con Ar por 30 mins. - T = 25 °C. - 50 mg de Ta ₂ O ₅ en 5 mL de disolución.
TaON ¹⁴	300 W Xe Filtro λ = 420 nm	Metanol 10 % (v/v)	11 μmol/h·gcat	- Cocatalizador: Pt (3 wt%). - 400 mg de TaON en 200 mL de disolución.
Nanopartículas de Ta ₃ N ₅ ⁵¹	300 W Xe Filtro λ > 420 nm	Metanol 10 % (v/v)	17.5 μmol/h·gcat	- Cocatalizador: Pt (3 wt%). - T = 25 °C. - 100 mg de Ta ₃ N ₅ en 100 mL de disolución.

Tabla 8. Producción fotoquímica de H₂ a partir de catalizadores basados en Ta.

El mecanismo de reacción que proponemos para los estudios catalíticos con los clústeres [(Ta₆X₁₂(H₂O)₆]₂ (X = Br, I) se muestra en la figura 33. En una primera y segunda etapa, el clúster es capaz de absorber la luz generando de esta manera estados excitados con propiedades redox capaces de reducir los protones provenientes del agua a H₂ y generar la especie oxidada [(Ta₆X₁₂)(H₂O)₆]³⁺ del clúster. En una última etapa de reacción, el agente sacrificante (D) tiene como papel proporcionar electrones al clúster [(Ta₆X₁₂)(H₂O)₆]³⁺ y obtener nuevamente la especie reducida, [(Ta₆X₁₂)(H₂O)₆]²⁺.

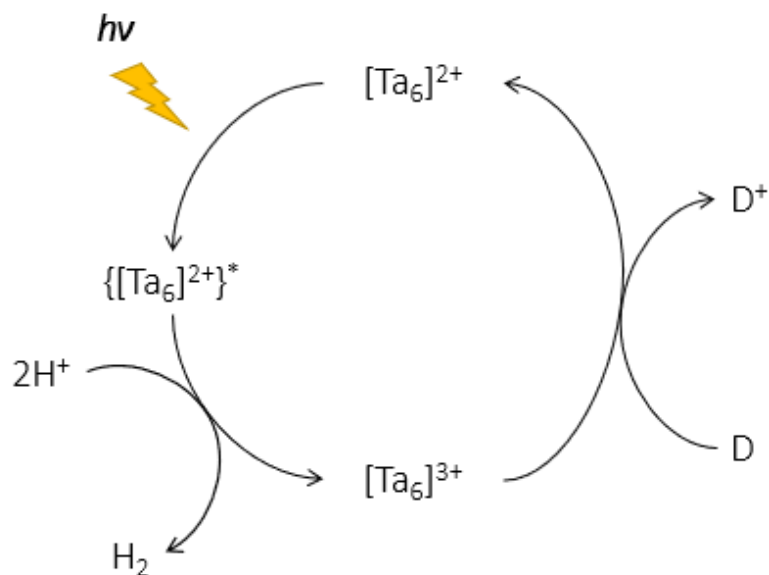


Figura 33. Mecanismo de reacción propuesto para la fotorreducción del agua a H_2 .

El ciclo catalítico anterior puede extenderse al equilibrio entre las especies $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]^{3+}/[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]^{4+}$, de acuerdo a los cálculos en los que se determina el posicionamiento de los orbitales moleculares de frontera (figura 38) para la especie $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]^{3+}$. Esta especie también es óptima para la reducción foto- y electroquímica del agua, ya que el potencial de reducción del agua (-4.44 eV) es menor que la energía del LUMO (-4.01 eV), lo que confirma que la transferencia de electrones de esta especie a los H^+ del agua es termodinámicamente favorable. Cabe señalar que para este mecanismo, la especie $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]^{4+}$ es transitoria, ya que no hay resultados espectrofotométricos que nos permitan identificarla.

4. CONCLUSIONES

Los estudios experimentales desarrollados en la presente memoria han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

1. La reacción de escisión de la fase Ta_6I_{12} con agua proporciona el clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$, que se aísla en estado sólido por precipitación con HCl. Esta metodología confiere una estabilidad adicional del sólido tras exposición al aire y una mayor pureza y cristalinidad, en comparación con las metodologías de síntesis ya descritas.
2. Los clústeres $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ ($X = Br, I$) muestran propiedades fotoluminiscentes en la región del infrarrojo cercano. En el caso del compuesto iodado, los resultados computacionales (DFT) obtenidos confirman este fenómeno de emisión.
3. Los clústeres $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ presentan conductividad eléctrica, siendo el clúster iodado 4 veces más conductor que el bromado.
4. La inmovilización de los clústeres $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ sobre films de carbono poroso proporciona electrodos de trabajo apropiados para la determinación de las propiedades electroquímicas de las unidades $[Ta_6X_{12}]^{2+}$. Ambos materiales muestran dos procesos de oxidación monoelectrónicas cuasirreversibles y que mantienen su reversibilidad hasta tres ciclos redox. Los potenciales de onda media obtenidos indican una facilidad de oxidación ligeramente superior del clúster iodado. Los estudios de cronoamperometría muestran que tanto la especie $2+$ como la $3+$ responden positivamente a la generación de fotocorriente asistida por luz.
5. Los clústeres $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ reducen agua a H_2 fotoquímicamente de forma eficiente y en condiciones anaerobias y homogéneas. Se ha demostrado que la adición de HCl causa la precipitación del clúster e inhibe la producción de hidrógeno molecular en las condiciones de reacción.
6. Los compuestos $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ son buenos fotocatalizadores en la producción de H_2 a partir del agua y en presencia de compuestos sacrificantes. Un estudio sistemático indica que los mejores resultados de producción obtenidos se corresponden con $1952 \mu\text{mol } H_2/\text{g}$ catalizador iodado con metanol y de $789 \mu\text{mol } H_2/\text{g}$ catalizador bromado a partir de una disolución acuosa de H_3PO_4 y MeOH. Estos resultados son superiores a los obtenidos con otros materiales basados en tántalo, como TaON y Ta_3N_5 .

7. Distintos factores, como la exposición al oxígeno de la atmósfera, la adición de aditivos y la longitud de onda de irradiación intervienen en la estabilización de los clústeres en disolución. Para el clúster iodado, los pH más ácidos favorece su estabilidad, lo que evita su descomposición por hidrólisis, mientras que para el clúster bromado es más estable a pH menos ácidos (alrededor de 3.00). El ácido láctico maximiza la estabilización del clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ y su reuso en la reacción catalítica, posiblemente debido a una interacción coordinativa del láctico con el clúster.

8. El mecanismo global propuesto de reducción fotocatalítica del agua a hidrógeno molecular implica la excitación fotoquímica de $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]X_2$ en una primera etapa, seguida de una etapa oxidativa o de transferencia electrónica del clúster a los protones presentes en el medio acuoso para proporcionar la especie clúster oxidada (+3) junto con H_2 y, en una última etapa reductiva, recuperar el catalizador clúster inicial mediante una transferencia electrónica del agente sacrificante. En base a los cálculos teóricos y a las propiedades electroquímicas del clúster, este mecanismo propuesto se extiende al asociado al equilibrio $[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]^{3+}/[(Ta_6X_{12})(H_2O)_6]^{4+}$ para la fotorreducción de agua a H_2 .

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL Y DE CÁLCULOS ENERGÉTICOS DE ORBITALES MOLECULARES

5.1. Reactivos

Los reactivos comerciales usados fueron ácido clorhídrico al 37% (HCl), ácido fosfórico, D-L ácido láctico y Nafion 5% en peso (disolución de resina perfluorada alcoholes alifáticos y agua). Los disolventes empleados fueron metanol, etanol 96% (v/v) y Agua Milli-Q.

5.2. Síntesis y reactividad de los materiales

La síntesis tanto del precursor Ta_6I_{12} y de los compuestos clúster $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ (NIIC) y $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ se llevaron a cabo según los procedimientos descritos en la literatura^{25,29}. Estos materiales se prepararon en el grupo de investigación liderado por el Prof. Maxim Sokolov del Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry (NIIC, Novosibirsk, Rusia).

Reactividad de Ta_6I_{12} con agua

En un primer intento por llevar a cabo la síntesis de $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$, se replicó el procedimiento descrito por Shamshurin *et al*²⁵, donde a 2.571 g del precursor Ta_6I_{14} se agregaron 100 mL de agua Milli-Q fría (≤ 15 °C) que previamente fue desoxigenada mediante el burbujeo con argón por un tiempo de 30 minutos. El Erlenmeyer se tapó con un corcho de caucho y la mezcla se sometió a un baño con agua y ultrasonidos por un tiempo de 3 horas a temperatura ambiente. La suspensión verde obtenida se decantó en un frasco Schott con tapa de 2L en atmósfera de argón y el sólido remanente se sometió nuevamente a un baño de ultrasonidos junto con una nueva porción de agua Milli-Q (175 mL) en el mismo Erlenmeyer. El proceso de decantación y recuperación del sólido en agua se repitió varias veces hasta que las aguas de lavado se volvieran incoloras. El conjunto de las suspensiones se filtró con un papel de filtro, obteniendo un volumen aproximado de disolución filtrada de 1500 mL, el cual se dividió en porciones de 500 mL para rotaevaporar manteniendo la temperatura del baño por debajo de 40 °C. Debido a la rápida evolución del compuesto, no fue posible determinar un valor de rendimiento.

Síntesis de $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$

La síntesis se ha llevado a cabo mediante la optimización del procedimiento descrito por Shamshurin *et al*²⁵. En un Erlenmeyer, a 1.082 g del precursor Ta_6I_{14} se agregaron 45 mL de agua Milli-Q fría (≤ 15 °C) que previamente fue desoxigenada mediante el burbujeo con argón por un tiempo de 30 minutos. El Erlenmeyer se tapó con un corcho de caucho y la mezcla se

sometió a un baño con agua y ultrasonidos por un tiempo de 3 horas a temperatura ambiente. La suspensión verde obtenida se decantó en un frasco Schott con tapa de 2L en atmósfera de argón y el sólido remanente se sometió nuevamente a un baño de ultrasonidos junto con una nueva porción de agua Milli-Q (78 mL) en el mismo Erlenmeyer. El proceso de decantación y recuperación del sólido en agua se repitió varias veces hasta que las aguas de lavado se volvieran incoloras. El conjunto de las suspensiones se filtró con un papel de filtro, obteniendo un volumen aproximado de disolución filtrada de 400 mL, a la cual se agregaron 200 mL de HCl 1 M con el fin de precipitar el material. Esta mezcla se purgó nuevamente con argón por un tiempo de 30 minutos con el fin de eliminar el oxígeno y se dejó precipitar durante toda la noche en la nevera. El sobrenadante se retiró con una pipeta y el sólido precipitado se secó sobre una placa calefactora a una temperatura aproximada de 60 °C, para dar lugar a 124.5 mg de un sólido de color verde oscuro (rdto: 12%). Finalmente, el material se almacenó en caja seca bajo atmósfera de N₂.

5.3. Técnicas y métodos de caracterización

Los clústeres objeto de estudio en este trabajo fueron caracterizados mediante espectroscopias de UV – Vis, luminiscencia y Raman, espectrometría de masas mediante ionización con electrospray (EM-ESI), SEM – EDS y medidas de conductividad y electroquímicas.

Espectroscopia UV – Visible

La caracterización UV – Vis de los materiales objeto de estudio se realizó mediante el equipo Varian Cary 50 UV-Vis de Agilent, equipado con una lámpara de Xe como fuente de luz y un monocromador modelo Czerny-Turner de doble haz, el cual aísla las radiaciones a una longitud de onda deseada. La adquisición de los espectros de las disoluciones acuosas se realizó en cubetas de cuarzo de 10 x 10 mm selladas con tapón de rosca y septum, donde la disolución una vez en la cubeta se purgo con argón.

Espectroscopia de Fluorescencia

La fluorescencia en estado estacionario de los materiales objeto de estudio se realizó mediante el espectrómetro de fotoluminiscencia FLS 1000, equipado con una lámpara de xenón sin ozono que cubre un rango desde los 230 nm a > 1000 nm y monocromadores Czerny-Turner de rejilla simple y doble. La adquisición de los espectros de las disoluciones acuosas se realizó en cubetas de cuarzo de 10 x 10 mm selladas con tapón de rosca y septum, donde la disolución una vez en la cubeta se purgo con argón.

Microscopía electrónica de barrido con detector de rayos x (SEM-EDS)

La morfología y la composición de los materiales fue caracterizada mediante el uso de un microscopio de barrido electrónico (SEM) marca JEOL modelo JSM6300, acoplado a un detector de rayos X de energía dispersiva (EDS) Oxford Instruments.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se adquirieron a partir de los materiales sólidos sobre un porta muestras de aluminio, utilizando el espectrómetro Renishaw “Reflex” (Wotton-under-Edge, Reino Unido) equipado con un microscopio óptico Olympus. La longitud de onda de excitación fue de 514 nm generada por un láser de iones Ar⁺. La potencia del láser sobre la muestra fue ~10–25 mW y se tomaron un total de 3 a 6 adquisiciones.

Espectrometría de masas mediante ionización con electrospray (EM – ESI)

Los espectros de espectrometría de masas (EM) se han efectuado en un equipo Xevo QToF, utilizando el electrospray como técnica de ionización (ESI). El voltaje de cono se estableció entre 5 y 30 V para identificar las especies más estables. La composición de los picos de mayor relación masa carga (m/z) se asignó por la comparación de la distribución isotópica experimental con la teórica, la cual se obtiene usando el paquete de programas MassLynx NT.

Medidas de conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad se realizaron usando un medidor de corriente/resistencia Keithley 2450 el cual se calibró previamente utilizando una lámina de cobre como estándar y se encuentra conectado en los extremos superior e inferior de las pastillas de acero. Cada muestra del material se colocó en un portamuestras entre dos pastillas de acero que fueron prensadas con un pistón neumático a 8 Ton cm⁻² durante las mediciones. El grosor de las muestras prensadas se midió usando un micrómetro Mitutoyo con una precisión de +/- 0.0001 en 2 µm. La resistividad eléctrica (ρ) fue calculada mediante la ecuación 3 y a partir de la resistencia (R) calculada a 1 V con las dimensiones de la pastilla prensada (a : área y l : grosor de la pastilla circular).

$$\rho = R \cdot \frac{a}{l} = R \cdot \frac{\pi r^2}{l} \quad \text{Ecuación 4.}$$

La conductividad eléctrica (σ) se calculó mediante el inverso de la resistividad, tal como se muestra en la ecuación 4.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Técnicas electroquímicas

Preparación de electrodos

La preparación de los electrodos tanto del clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ como del clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ se llevó a cabo de la siguiente manera: 17 mg del clúster (7.35 μ mol de $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y 6.10 μ mol de $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$, se disolvieron en 2 mL de etanol junto con 150 μ L de una disolución de resina perfluorada de Nafión al 5% wt en alcoholes alifáticos y agua (15 -10% wt de contenido de agua), dicha mezcla se homogenizó mediante agitación magnética durante un tiempo aproximado de 3 h y luego se colocó en un baño de ultrasonidos por 20 minutos. De la mezcla obtenida se depositaron 400 μ L sobre un film poroso de carbón Toray TGP-H-60 Alfa Aesar de 2 x 1 cm mediante el método de *drop casting* (disposición por goteo) dejándolo secar al ambiente. Para la preparación del electrodo de $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ (NIIC) se ha seguido un método de preparación similar, pero ha resultado en un material inestable al aire.

Voltametría cíclica y cronoamperometría asistida con luz

Los experimentos de voltametría cíclica de los clústeres $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ soportados sobre el film de carbón poroso se realizaron mediante el uso del potenciostato Solartron 1284 cuyo software de adquisición es CorrWare. Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda electroquímica estanca de cuarzo con forma cilíndrica que cuenta con un medidor de presión, una válvula de purga y una ventana plana de 1 cm de diámetro como se muestra en la figura 34, además de una configuración de 3 electrodos constituida por un electrodo de trabajo, es decir el electrodo preparado con el clúster, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl que contiene una disolución saturada de KCl. Como electrolito soporte se utilizó una disolución acuosa de HCl en concentración 1M.

Para los experimentos de cronoamperometría asistida con luz, el electrodo con el clúster soportado se sometió a ciclos de iluminación encendido-apagado con la lámpara de xenón, donde la guía de fibra de vidrio se situó a una distancia de 5 cm de la superficie de la celda electroquímica. Durante un tiempo total de 10 minutos se registró la corriente generada irradiando con la lámpara el electrodo durante 30 segundos y luego dejando de irradiar por otros 30 segundos, hasta completar los 10 minutos.



Figura 34. Celda electroquímica usada para las técnicas electroquímicas.

5.4. Procedimiento para la reducción fotoquímica del agua

Los experimentos de reducción fotoquímica del agua se realizaron según el siguiente procedimiento general: en un reactor de cuarzo de 50 mL se agregaron 7.7 μmol de clúster (23 mg de $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ y 18 mg de $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$). Estos materiales se pesaron en la caja seca con el fin de evitar su contacto con el oxígeno presente en el aire. Una vez se agregó dicha cantidad en el reactor, se inyectó un volumen (15 mL) de agua Milli-Q o de una mezcla acuosa con otros aditivos, previamente desgasificado mediante burbujeo con argón por un tiempo de 30 minutos, para obtener disoluciones con una concentración aproximada a 5×10^{-4} M. Seguidamente se purgó nuevamente el sistema con burbujeo de argón por un tiempo entre 10 a 15 minutos, y se presurizó a una presión entre 0.5 – 0.6 bar. Con el fin de asegurar que el clúster se encuentra totalmente en disolución, el reactor se sometió a ultrasonidos por 5 minutos. A continuación, la disolución se irradió con una lámpara de xenón, de una potencia de 150 W, acoplada a una guía de fibra de vidrio de luz con un ápice de 1 cm de diámetro el cual se situó a una distancia de 5 cm sobre la superficie del reactor. El seguimiento de la producción de hidrógeno molecular se llevó a cabo mediante cromatografía de gases (GC) en el equipo 490 Micro GC System de Agilent, equipado con una columna CP-Molsieve 5Å recubierta con un tamiz molecular de zeolitas y un detector de conductividad (TCD), empleando argón como gas portador y un caudal fijo de en 5 mL/min. Las temperaturas del inyector y el detector en el análisis de GC fueron 110 y 220 °C respectivamente y el perfil de temperatura del horno isotérmico se estableció en 62 °C con una presión inicial de la columna de 15 psi. La temperatura del reactor se mantuvo a 25 °C por medio de un sistema de refrigeración y la homogeneidad de la disolución se preservó con agitación magnética constante. Finalmente, el pH de la disolución luego del tiempo de

reacción se midió con pH-metro Mettler Toledo Seven Easy. El montaje experimental para la reacción de fotorreducción del agua se muestra en la figura 35.

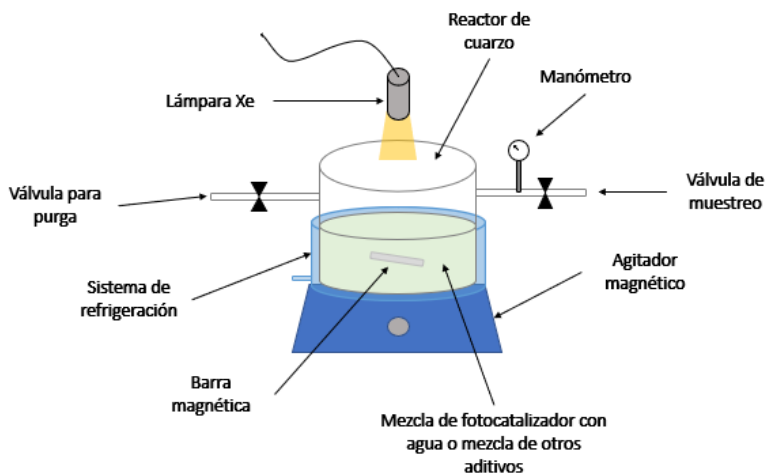


Figura 35. Montaje experimental para la reacción de fotorreducción del agua.

El área del pico de hidrógeno molecular obtenida en los cromatogramas fue convertida a la respectiva concentración por medio de una curva de calibración estándar y los moles generados fueron calculados usando la ley de los gases ideales (ecuación 6).

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \text{Ecuación 6.}$$

Los experimentos control se llevaron a cabo con la irradiación de las disoluciones acuosas en ausencia del catalizador, con y sin aditivos. Los resultados se presentan en la figura 36. Las cantidades de H₂ producidas tras 24 h de irradiación de disoluciones HCl 0.1M y en acuosas en presencia o ausencia de aditivos (MeOH al 20%, ácido láctico al 20% o H₃PO₄:MeOH al 30:20%, (v/v)) corresponden a valores por debajo del límite de detección del equipo.

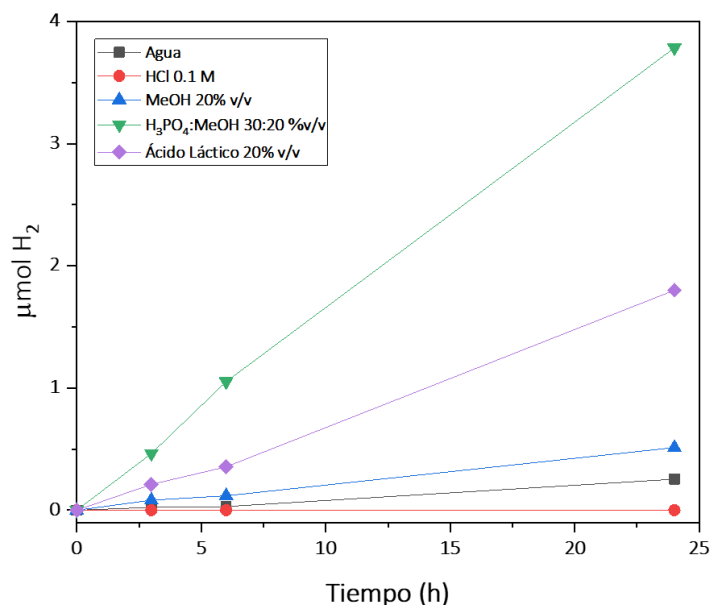


Figura 36. Resultados de producción de H₂ de disoluciones acuosas en condiciones fotoquímicas y en ausencia de catalizador.

5.5. Seguimiento UV – Vis de los clústeres en condiciones fotoquímicas

El seguimiento espectroscópico de las reacciones se realizó mediante UV – Vis de forma ocasional. En todos los experimentos, se analizó la disolución final mediante el uso de esta técnica de absorción. La medida del UV – Vis realizada antes de la reacción se registró aparte, es decir con una disolución del clúster con la misma concentración que las disoluciones preparadas en el fotorreactor.

Adicionalmente, se realizó el seguimiento del espectro UV – Vis del clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ en una cubeta con el fin de evitar su exposición al aire antes de su introducción en el fotorreactor de acuerdo al siguiente procedimiento: En una cubeta de cuarzo de 10 x 10 mm se prepararon 3 mL de una disolución a una concentración aproximada de 5×10^{-4} M (4.52 mg) en agua Milli-Q previamente desoxigenada por medio de burbujeo de argón por un tiempo de 30 minutos. Dicha disolución en la celda se irradió con la lámpara de xenón, con la guía de fibra de vidrio de luz orientado de manera que el haz de luz incidiera sobre una de las caras de la cubeta en dirección perpendicular a una distancia aproximada de 5 cm. Durante todo el tiempo de irradiación, el flujo de argón se mantuvo constante en la celda con una aguja de sangrado. Los espectros UV-Vis se registraron cada hora, hasta un tiempo total de 7 h. Este mismo procedimiento se replicó, pero con una disolución del material en metanol al 20 %.

5.6. Cálculos de posicionamiento energético de orbitales moleculares

La energía del estado excitado singlete ($E(S_1)$) de los clústeres $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ se calculó a partir del nivel de energía del estado fundamental ($E(S_0)$) de los materiales, sumándole la energía de la luz absorbida de acuerdo a la ecuación 7. Se ha calculado la energía de banda prohibida o *band gap* (E_g) y el *onset* del primer proceso de oxidación en escala absoluta (E_{ox}) para cada clúster.

$$E(S_1) = E(S_0) + E_g \quad \text{Ecuación 7.}$$

E_g se ha determinado a partir del diagrama de Tauc, el cual se representa como la raíz cuadrada del coeficiente de absorción multiplicado por la energía del fotón incidente $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en función de su energía ($h\nu$). En la figura 37 se presentan los espectros UV- Vis de cada material junto con el correspondiente diagrama de Tauc (*inset*), donde el valor de E_g es 1.44 y 1.45 eV para $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ respectivamente.

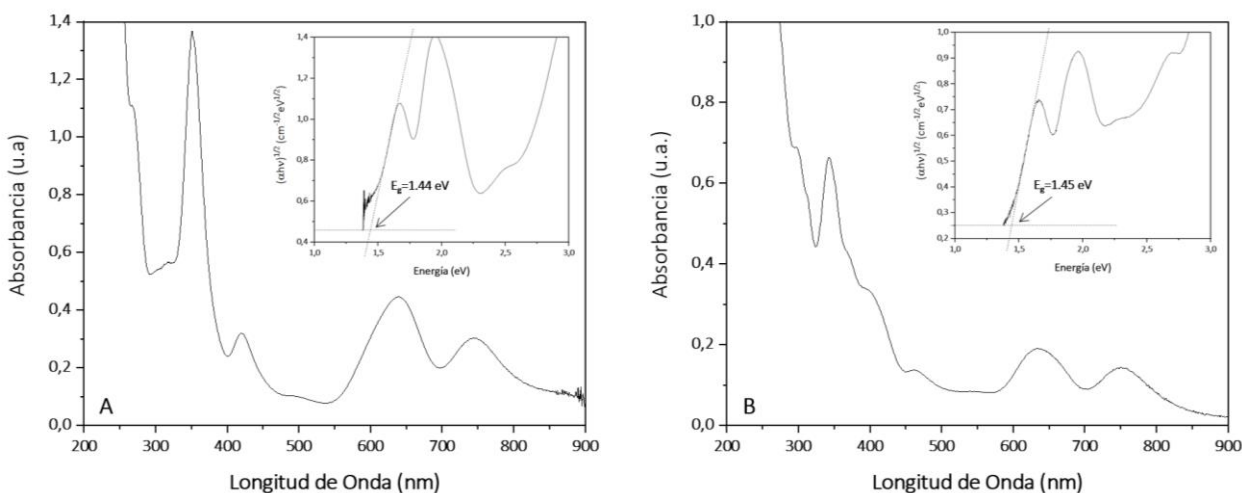


Figura 37. UV – Vis y diagrama de tauc A) $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$, B) $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$.

El comienzo u *onset* de la primera onda de oxidación en escala absoluta (E_{ox}) para cada clúster se determina a partir de los resultados de voltametría cíclica experimental para cada material, los cuales son 0.27 V vs. Ag/AgCl (0.469 V vs. SHE) para el clúster bromado y 0.24 V vs. Ag/AgCl (0.439 V vs. SHE) para el clúster iodado. El potencial *onset* absoluto se calcula a partir de la ecuación 8.

$$E_{ox} = E_{onset}(SHE) + 4.4 \text{ (V)} \quad \text{Ecuación 8.}$$

Dado que $E(S_0) = e \cdot E_{ox}$ y que la carga del electrón es -1, se obtiene -4.87 y -4.84 eV para $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$ respectivamente.

Los valores de $E(S_1)$ resultan a partir de la ecuación 7, en -3.43 eV para el clúster $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2$ y -3.39 eV para el clúster $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]I_2$.

Adicionalmente, se calculó el posicionamiento de los orbitales moleculares para la especie oxidada $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]^{3+}$. La energía de banda prohibida se ha estimado a partir de la ecuación 9 ($h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$), donde $\lambda_{onset} = 1050 \text{ nm}$ aproximadamente, de acuerdo a los espectros UV-Vis reportados por Wiltmet *et al.* para la especie oxidada del clúster análogo $[(Ta_6Br_{12})Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O^{30}$.

$$E_g = h \cdot \frac{c}{\lambda_{onset}} \quad \text{Ecuación 9.}$$

El valor de E_g resulta ser 1.18 eV y el comienzo u *onset* de la segunda onda de oxidación en escala absoluta (E_{ox}) para el clúster bromado se determina a partir su voltametría cíclica experimental, el cual es 0.59 V vs. Ag/AgCl (0.79 V vs. SHE). El potencial *onset* absoluto se calcula a partir de la ecuación 8.

Dado que $E(S_0) = e \cdot E_{ox}$ y que la carga del electrón es -1, se obtiene -5.19 eV y $E(S_1)$ a partir de la ecuación 7, resulta en -4.01 eV. El diagrama de los orbitales moleculares para la especie oxidada $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]^{3+}$ se presenta en la figura 38.

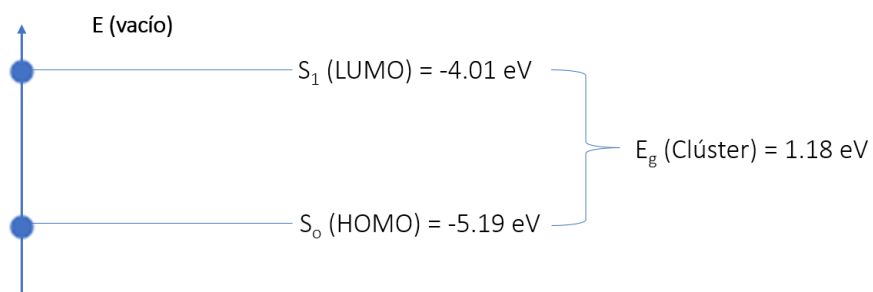


Figura 38. Diagrama de energía de los orbitales HOMO y LUMO para $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]^{3+}$.

6. REFERENCIAS

- (1) Naciones Unidas. *Los Objetivos de Desarrollo Sostenible*; **2020**.
- (2) Anastas, P. T.; Williamson, T. C. Green Chemistry: An Overview. *ACS Symp. Ser.* **1996**, 626.
- (3) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry : Theory and Practice*; Oxford University Press, New York, 1998.
- (4) Velazquez Abad, A.; Dodds, P. E. Green Hydrogen Characterisation Initiatives: Definitions, Standards, Guarantees of Origin, and Challenges. *Energy Policy* **2020**, *138*, 111300.
- (5) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38.
- (6) Ran, J.; Zhang, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Earth-Abundant Cocatalysts for Semiconductor-Based Photocatalytic Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7787–7812.
- (7) Sreethawong, T.; Ngamsinlapasathian, S.; Yoshikawa, S. Facile Surfactant-Aided Sol–Gel Synthesis of Mesoporous-Assembled Ta₂O₅ Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic H₂ Production. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *374–375*, 94–101.
- (8) Li, J.; Dai, W.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L. Fabrication of Ta₂O₅ Films on Tantalum Substrate for Efficient Photocatalysis. *Catal. Commun.* **2015**, *65*, 24–29.
- (9) Kang, H.; Lim, S.; Park, S. Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light from Aqueous Methanol Solution on NaBi_xTa_{1-x}O₃ Prepared by Spray Pyrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4026–4035.
- (10) Hellman, A.; Pala, R. G. S. First-Principles Study of Photoinduced Water-Splitting on Fe₂O₃. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (26), 12901–12907.
- (11) Kalanoor, B. S. K.; Seo, H.; Kalanur, S. Recent Developments in Photoelectrochemical Water-Splitting Using WO₃ /BiVO₄ Heterojunction Photoanode: A Review. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2018**, *1*.
- (12) Buehler, N.; Meier, K.; Reber, J. F. Photochemical Hydrogen Production with Cadmium Sulfide Suspensions. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (15), 3261–3268.
- (13) Yan, H.; Yang, J.; Ma, G.; Wu, G.; Zong, X.; Lei, Z.; Shi, J.; Li, C. Visible-Light-Driven Hydrogen Production with Extremely High Quantum Efficiency on Pt–PdS/CdS Photocatalyst. *J. Catal.* **2009**, *266* (2), 165–168.
- (14) Hitoki, G.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. An Oxynitride, TaON, as an Efficient Water Oxidation Photocatalyst under Visible Light Irradiation ($\lambda \leq 500$ nm). *Chem. Commun.* **2002**, No. 16, 1698–1699.

- (15) Maeda, K.; Takata, T.; Hara, M.; Saito, N.; Inoue, Y.; Kobayashi, H.; Domen, K. GaN:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (23), 8286–8287.
- (16) Ishikawa, A.; Takata, T.; Kondo, J.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. Oxysulfide $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ as a Stable Photocatalyst for Water Oxidation and Reduction Under Visible Light Irradiation ($\lambda \leq 650$ nm). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13547–13553.
- (17) Puche, M.; García-Aboal, R.; Mikhaylov, M. A.; Sokolov, M. N.; Atienzar, P.; Feliz, M. Enhanced Photocatalytic Activity and Stability in Hydrogen Evolution of Mo_6 Iodide Clusters Supported on Graphene Oxide. *Nanomaterials* **2020**, *10* (7), 1–19.
- (18) Feliz, M.; Atienzar, P.; Amela-Cortés, M.; Dumait, N.; Lemoine, P.; Molard, Y.; Cordier, S. Supramolecular Anchoring of Octahedral Molybdenum Clusters onto Graphene and Their Synergies in Photocatalytic Water Reduction. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (22), 15443–15454.
- (19) Cotton, F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorg. Chem.* **1964**, *3* (9), 1217–1220.
- (20) Perrin, C. Octahedral Clusters in Transition Element Chemistry. *J. Alloys Compd.* **1997**, *262–263*, 10–21.
- (21) Prokopuk, N.; Shriver, D. F. The Octahedral M_6Y_8 And M_6Y_{12} Clusters of Group 4 and 5 Transition Metals. *Adv. Inorg. Chem.* **1998**, *46* (C), 1–49.
- (22) Chabrie, M. C. Sur Un Nouveau Chlorure de Tantale. *Comptes Rendus Chim.* **1907**, *144*, 804.
- (23) Chapin, W. H. Halide bases of tantalum. *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, *32* (3), 323–330.
- (24) Vaughan, P. A.; Sturdivant, J. H.; Pauling, L. The Determination of the Structures of Complex Molecules and Ions from X-Ray Diffraction by Their Solutions: The Structures of the Groups PtBr_6^- , PtCl_6^- , $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{++}$, $\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{++}$, and $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{++}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (12), 5477–5486.
- (25) Shamshurin, M. V.; Mikhaylov, M. A.; Sukhikh, T.; Benassi, E.; Tarkova, A. R.; Prokhorikhin, A. A.; Kretov, E. I.; Shestopalov, M. A.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N. Octahedral $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}$ Clusters. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (14), 9028–9035.
- (26) Hughbanks, T. Bonding in Clusters and Condensed Cluster Compounds That Extend in One, Two and Three Dimensions. *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19* (4), 329–372.
- (27) Kamiguchi, S.; Nagashima, S.; Chihara, T. Characterization of Catalytically Active Octahedral Metal Halide Cluster Complexes. *Metals*. 2014.
- (28) Koknat, F. W.; Parsons, J. A.; Vongvusharintra, A. Metal Cluster Halide Complexes. I. Efficient Synthesis of Hydrated Hexanuclear Niobium and Tantalum Cluster Halides $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (7), 1699–1702.

- (29) Sokolov, M. N.; Abramov, P. A.; Mikhailov, M. A.; Peresyphkina, E. V.; Virovets, A. V.; Fedin, V. P. Simplified Synthesis and Structural Study of $\{Ta_6Br_{12}\}$ Clusters. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2010**, *636* (8), 1543–1548.
- (30) Wilmet, M.; Lebastard, C.; Sciortino, F.; Comby-Zerbino, C.; MacAleese, L.; Chirot, F.; Dugourd, P.; Grasset, F.; Matsushita, Y.; Uchikoshi, T.; Ariga, K.; Lemoine, P.; Renaud, A.; Costuas, K.; Cordier, S. Revisiting Properties of Edge-Bridged Bromide Tantalum Clusters in the Solid-State, in Solution Andvice Versa: An Intertwined Experimental and Modelling Approach. *Dalt. Trans.* **2021**, *50* (23), 8002–8016.
- (31) Bauer, D.; Schnering, H. G.; Schafer, H. B. ge. Chemie Der Elemente Niob Und Tantal. XLV. Ta_6J_{14} Darstellung. *J. Less-Common Met.* **1965**, *8*, 388–401.
- (32) Korösy, F. Reaction of Tantalum, Columbium and Vanadium with Iodine. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61* (4), 838–843.
- (33) Löwe, J.; Stock, D.; Jap, B.; Zwickl, P.; Baumeister, W.; Huber, R. Crystal Structure of the 20S Proteasome from the Archaeon *T. Acidophilum* at 3.4 Å Resolution. *Science* **1995**, *268* (5210), 533–539.
- (34) Mullan, B.; Madsen, M.; Messerle, L.; Kolesnichenko, V.; Kruger, J. X-Ray Attenuation Coefficients of High-Atomic-Number, Hexanuclear Transition Metal Cluster Compounds: A New Paradigm for Radiographic Contrast Agents. *Acad. Radiol.* **2000**, *7*, 254–259.
- (35) Chen, W.; Nguyen, T. K. N.; Wilmet, M.; Dumait, N.; Makrygenni, O.; Matsui, Y.; Takei, T.; Cordier, S.; Ohashi, N.; Uchikoshi, T.; Grasset, F. ITO@SiO₂ and ITO@ $\{M_6Br_{12}\}$ @SiO₂ (M = Nb, Ta) Nanocomposite Films for Ultraviolet-near Infrared Shielding. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (9), 3693–3698.
- (36) Renaud, A.; Wilmet, M.; Truong, T. G.; Seze, M.; Lemoine, P.; Dumait, N.; Chen, W.; Saito, N.; Ohsawa, T.; Uchikoshi, T.; Ohashi, N.; Cordier, S.; Grasset, F. Transparent Tantalum Cluster-Based UV and IR Blocking Electrochromic Devices. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (32), 8160–8168.
- (37) Nguyen, N.; Renaud, A.; Wilmet, M.; Dumait, N.; Paofai, S.; Dierre, B.; Chen, W.; Ohashi, N.; Cordier, S.; Grasset, F.; Uchikoshi, T. New Ultra-Violet and near-Infrared Blocking Filters for Saving Energy Applications: Fabrication of Tantalum Metal Atom Cluster-Based Nanocomposite Thin Films by Electrophoretic Deposition. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*.
- (38) Nagashima, S.; Kamiguchi, S.; Chihara, T. Catalytic Reactions over Halide Cluster Complexes of Group 5–7 Metals. *Metals*. MDPI AG June 1, 2014, pp 235–313.
- (39) Vogler, A.; Kunkely, H. Photolysis of the Tantalum Cluster $Ta_6Br_{12}^{2+}$ in Aqueous Acidic Solution. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (10), 1360–1363.
- (40) Devan, R. S.; Lin, C. L.; Gao, S. Y.; Cheng, C. L.; Liou, Y.; Ma, Y. R. Enhancement of Green-Light Photoluminescence of Ta₂O₅ Nanoblock Stacks. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**,

13 (29), 13441–13446.

- (41) Hughes, B. G.; Meyer, J. L.; Fleming, P. B.; Mccarley, R. E. Chemistry of Polynuclear Metal Halides. III. Synthesis of Some Niobium and Tantalum $M_6X_{12}^{n+}$ Cluster Derivatives. *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (6), 1343–1346.
- (42) Vojnovic, M.; Antolic, S.; Kojik-Prodit, B.; Brnicevic, N.; Miljak, M.; Aviani, I. Reactions of Hexanuclear Niobium and Tantalum Halide Clusters with Mercury(II) Halides. I. Synthesis and Structures of the Semiconducting Compounds $[M_6Br_{12}(H_2O)_6][HgBr_4] \cdot 12H_2O$, $M=Nb, Ta$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1247–1254.
- (43) Vojnovic, M.; Basic, I.; Brnicevic, N. Crystal Structure of Dodeca- μ -Bromo-Hexaaqua- $1\kappa O, 2\kappa O, 3\kappa O, 4\kappa O, 5\kappa O, 6\kappa O$ -Octahedro-Hexatantalum Tetrabromozinkate Dodecahydrate, $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6][ZnBr_4] \cdot 12H_2O$. *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* **1999**, *214* (4), 435–436.
- (44) Vojnović, M.; Brničević, N.; Bašić, I.; Trojko, R.; Miljak, M.; Desnica-Franković, I. D. Reactions of Niobium and Tantalum Hexanuclear Halide Clusters with Cadmium(II) Halides, Diamagnetic and Paramagnetic Clusters with Semiconducting Properties. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36* (1–2), 211–225.
- (45) Voigt, A.; Biltz, W. Sind Tantal- Und Niobpentachlorid in Geschmolzenem Zustande Elektrizitätsleiter? *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1920**, *120* (1), 71–76.
- (46) Lü, X.; Hu, Q.; Yang, W.; Bai, L.; Sheng, H.; Wang, L.; Huang, F.; Wen, J.; Miller, D. J.; Zhao, Y. Pressure-Induced Amorphization in Single-Crystal Ta_2O_5 Nanowires: A Kinetic Mechanism and Improved Electrical Conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (37), 13947–13953.
- (47) Young, P. L. DC Electrical Conduction in Thin Ta_2O_5 Films. I. Bulk-Limited Conduction. *J. Appl. Phys.* **1976**, *47* (1), 235–241.
- (48) Espenson, J. H. A Kinetic Study of the Two-Stage Oxidation of the Tantalum Halide Cluster Ion $(Ta_6Br_{12})^{2+}$ by Vanadium(V). *Inorg. Chem.* **1968**, *7* (4), 631–635.
- (49) Cooke, N. E.; Kuwana, T.; Espenson, J. Electrochemistry of Tantalum Bromide Cluster Compound. *Inorg. Chem.* **1971**, *10* (5), 1081–1083.
- (50) Kominami, H.; Miyakawa, M.; Murakami, S.; Yasuda, T.; Kohno, M.; Onoue, S.; Kera, Y.; Ohtani, B. Solvothermal Synthesis of Tantalum(V) Oxide Nanoparticles and Their Photocatalytic Activities in Aqueous Suspension Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (13), 2697–2703.
- (51) Fukasawa, Y.; Takanahe, K.; Shimojima, A.; Antonietti, M.; Domen, K.; Okubo, T. Synthesis of Ordered Porous Graphitic- C_3N_4 and Regularly Arranged Ta_3N_5 Nanoparticles by Using Self-Assembled Silica Nanospheres as a Primary Template. *Chem. – An Asian J.* **2011**, *6* (1), 103–109.