



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2026



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Clústeres Octaédricos de Molibdeno y Tántalo con Haluros y sus Híbridos Nanoestructurados: Aplicaciones en Fotosíntesis Artificial

Jhon Sebastián Hernández Niño

Tesis doctoral

Dirigida por:

Dra. Marta Feliz Rodríguez

Valencia, enero de 2026

MARTA FELIZ RODRIGUEZ, CIENTÍFICA TITULAR DEL INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA, CENTRO MIXTO DE LA UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA (UPV) Y LA AGENCIA ESTATAL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

CERTIFICA: que Jhon Sebastian Hernandez Niño, Licenciado con maestría en Química por la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, ha realizado bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC), el trabajo de investigación titulado “Clústeres Octaédricos de Molibdeno y Tántalo con Haluros y sus Híbridos Nanoestructurados: Aplicaciones en Fotosíntesis Artificial”, que constituye la memoria de Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Química Sostenible.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Valencia (España) a 10 de noviembre de 2025.

Dra. Marta Feliz Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

Cuando me senté a escribir estas palabras de agradecimiento no sabía cómo empezar. Al principio pensé en poner frases célebres como lo hace todo el mundo, pretendiendo parecer erudito; luego, quise apoyarme de lo que había escrito para mis trabajos anteriores, pero no tenía sentido, pues esta fue otra etapa de mi vida, una completamente diferente a la que me pensé cuando decidí venir a España a doctorarme. Pasaron muchas cosas durante estos años de tesis, unas buenas, otras no tan buenas, conocí nuevos lugares, nuevas personas, tuve que volver a empezar de cero, en un país nuevo, con una cultura diferente, fue un mundo nuevo para mí con tantas cosas fascinantes por descubrir, pero no puedo negar que también sentí miedo. Y está bien, eso me hizo sentir vivo, me hizo poner en práctica la frase que tantas veces le repetí a mi hermana mientras crecíamos: “si tienes miedo de intentarlo hazlo, hazlo con miedo, pero hazlo, es mejor decir lo intenté y no quedarte con el que hubiese pasado”.

Mi familia, a 8000 km de distancia siempre estuvo apoyando y creyendo en mí, aunque a veces ni yo mismo creía que pudiese hacerlo. Por ello, son las primeras personas a las que tengo que agradecer; a mi madre, Cristina, hermoso nombre, jamás dejaré de pensar que eres el amor de mi vida, todo aquí fue difícil sin tus abrazos, los de esa amiga que me apoyó toda la vida, de quien creyó en mí a los 17 años cuando tuvo que enfrentarse a la vida de madre y a quien debo todo lo que soy, todo en lo que me he convertido, gracias madre por darme la vida y nunca dudar de mí; también gracias por traer al mundo a mi hermana, Anyi, como me gusta tu nombre hermana, has sido la mujer que me ha hecho mejor hombre, a quien siempre quise dar ejemplo, aunque muchas veces fallé y no hice las cosas como debía jamás dejaré de estar pendiente de ti y querer lo mejor en tu vida. De pequeños peleábamos, discutíamos, muchas veces entre nuestras conversaciones mientras volvíamos del colegio soñábamos con que seríamos grandes profesionales, bueno yo soñaba con ser futbolista, pero tu como siempre con los pies en la tierra, decías seremos doctores hermanito y le daremos a nuestra madre todo lo que se merece, pues hoy termino mi doctorado y ahora sigues tú, sabes que te apoyaré siempre en lo que desees y estaré cuando más me necesites, y ahora que está Thiago aquí con nosotros seré mejor que antes; gracias Andrés por cuidar de mi hermana y mi sobrino, sé que serás un padre ejemplar, siempre he confiado en ti.

Abuelita Teo, sé que no sabes leer ni escribir, pero me tendrás ahí para decirte todas estas palabras que hoy me nacen decir. Gracias por cuidarme de todo lo malo que de pequeño me pudo hacer daño, por correr detrás de mi tío Jorge, mis primos y de mí para traernos de las huertas donde hacíamos maldades y por corregirnos a tiempo para que fuésemos personas de bien, como lo somos ahora. Sinceramente, yo no quería a ser un gran estudioso, y sabes que de niños pudimos caer en lo malo, perdersen en la calle, pero por ti y tus enseñanzas, nuestra familia es quien es, salimos adelante, nunca nos faltó nada en casa; como suele pasar, hubo gente que no nos quería, porque decían que éramos pobres y la ventaja fue que gracias a ti nunca lo supimos, éramos ricos con todo el amor que nos diste. A mis tíos Jorge, Nano, Miguel y mis tías Ángela, Marcela, Alba luz, Lola y Marta agradeceré el que a pesar de todo lo que ha pasado siguen creyendo que soy un gran ejemplo para mis primos y saben que los llevo en el corazón siempre. Como no agradecer a mis hermanitos Alejandro, David, Zharay, Juan, Angélica, Mariana, Abigail, Evangeline, Skarleth, Luna y Stiven, con quienes comparto los mejores momentos en familia, sobre todo con los más grandes. No creas que me olvidé de ti, Esmeralda, es solo que tú no eres mi prima, aunque en el papel lo diga, tu padre que ahora no está con nosotros en la tierra me ha dejado una misión y es reemplazarle, aunque para ser sincero es imposible. Te doy gracias por confiar en mí y creer que puedo ser como tu padre, muchas veces me he cuestionado si soy la persona correcta pero esa ilusión en tus ojos, y la felicidad que me haces sentir cuando me dices papá me hacen pensar que sí, que todo lo podré hacer para que te sientas orgullosa de mí, así como yo lo estaré de ti siempre.

Ahora, es imposible para mí no agradecer a quien me inspiro a estar aquí, a quien me empujó a salir a buscar el éxito en el extranjero, Claudia, aunque lo nuestro terminó por la distancia y otras cosas que se nos escaparon de control, sobre todo a mí, quiero que a través de estas palabras entiendas que tendrás un lugar especial en mi corazón siempre y, que, aunque pasen los años estará ahí. También agradeceré a toda tu familia, en especial a doña Zorayda, porque me recibieron muy bien y jamás me hicieron sentir mal.

A mi directora Marta Feliz, agradezco su labor y la confianza que desde el principio puso en mí para venir a formarme como doctor en Química, por todas sus enseñanzas, sus

consejos, su profesionalismo, la atención que me presto siempre y sobre todo por la amistad que me ha brindado durante estos años. A mis compañeros de laboratorio y del instituto: Ana, Elena, Bea, Zoel, Fran, Rubén, Andrés, María, Marina, Álvaro (Dr. Raya), Claudia, Madalina, Miriam, Alberto, Lucía, Luigi, Tatiana, Cecilia, Eric, Iñaki, José, Horatiu, todos igual de importantes para mí, y aunque compartí más con algunos de ustedes, todos me hicieron sentir feliz los días que pasamos charlando, riendo, pensando, tanto de trabajo como de lo que no era trabajo (chismeando). Agradecimientos especiales al Dr. Pedro Atienzar por el valioso tiempo que dedico a enseñarme y ayudarme con las medidas fotofísicas que realizamos en esta investigación. A la Dra. Marta Puche por suministrarnos el óxido de grafeno con el que realizamos parte de esta tesis. A todo el grupo de investigación de la CPI quienes desde el comienzo me ayudaron a sentirme como en casa, a Robert, Isa, Fernando y Paco.

A los mejores latinos que conocí en España, quienes me hicieron sentir que tenía una familia aquí, mis amigos y hermanos del fútbol: al ginecólogo del gol Patricio, al peleador sin ley Alejandro, al viejo querido Beto, al profe Omar “el ro-ro”, a la anaconda indomable Kerlin, al busetero Juan Pablo, al osito Wil, a José la víbora, a Miguel Troncolina, a mi cuñado Moray, al mejor preparador deportivo el tobogán de Temperley Facundito y al mejor D.T. que hemos tenido, Gunter.

Doy gracias a todos los trabajadores del Instituto de Tecnología Química, al personal de limpieza, al personal de seguridad, al personal técnico de laboratorios, al personal del taller, al personal administrativo, porque sin sus gestiones y labores este instituto no funcionaría como lo hace.

A las instituciones que hicieron posible mi formación doctoral: Agradezco la financiación otorgada por el Programa Santiago Grisolia (Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Generalitat Valenciana; proyecto GRISOLIA/2021/054). Además, también quiero agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyectos TED2021-130963B-C21, PID2021-123163OB-I00) y programa Severo Ochoa (CEX2021-001230-S) financiados por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y por el FEDER, “Una manera de hacer Europa.” Por supuesto: Al Instituto de Tecnología Química (ITQ UPV-CSIC) por permitir el desarrollo del mismo en sus instalaciones. Aprovecho para agradecer al

equipo técnico del ITQ por proporcionarnos todas las facilidades de caracterización, así como por el acceso a los equipos e instrumentación.

Finalmente, y por supuesto no menos importante, me doy gracias a mí, porque caí y me levanté muchas veces, y comprendí que de eso se trata la vida, de siempre levantarse no importa cuantas veces tengas que hacerlo, siempre sonrío y adelante. La música es algo hermoso, por alguien muy especial que conozco y que ojalá esté presente en mi vida siempre, gracias a ti Juli entendí que escuchar canciones y perderse en ellas son uno de los más grandes placeres para el ser humano; además, con este tiempo que llevamos juntos he comprendido que mi felicidad eres tú, y que todo lo podremos lograr juntos, que seremos capaces de cumplir nuestros sueños y que si es posible enamorarse todos los días de la misma persona.

Hay una canción especial que marcó mi vida aquí en España, se titula “otra canción larga – Alcolirykoz”, toda la canción me encanta, me pierdo en ella, pero en esta hay un par de frases que llegaron al fondo de mi ser de una manera especial. La primera de ellas “Hace años que mi padre en mis sueños se sigue yendo, igual los sueños son motivos para seguir durmiendo” y la estrofa completa “los tornillos en mi rodilla sostuvieron lo que nadie espera, vi narices blancas y yo aquí disfrutando mi borrachera, este corazón gaguea y mi madre ni cuenta se ha dado, que lo que soy yo en mi grupo lo es ella a mi lado”. Lo dejo por escrito por si de viejo no vuelvo a escuchar esta música, lo pueda leer y volver a sentir en lo más profundo de mí.

De nuevo gracias, gracias totales...

¡Por mis parceros muertos, viviré en este libro eternamente!

RESUMEN

Esta tesis doctoral describe la síntesis y caracterización de materiales basados en clústeres octaédricos de metales de transición (M_6) y en sus híbridos con soportes gráficos, tales como nitruros de carbono dopados y óxido de grafeno, así como en su aplicación en procesos de fotosíntesis artificial. En cuanto a los clústeres metálicos, esta tesis se centra en clústeres de molibdeno hexanucleares con ligandos internos yoduro y ligandos apicales carboxilato y su evaluación en la reacción de fotorreducción del CO_2 , así como clústeres hexanucleares de tántalo con ligandos internos bromuro y ligandos apicales aqua y su evaluación en la reacción de fotorreducción de agua.

El capítulo I consiste en una introducción sobre el desarrollo de la fotosíntesis artificial y en la química de clústeres metálicos, con especial énfasis en los clústeres octaédricos de molibdeno y tántalo en los procesos de fotorreducción de dióxido de carbono y separación fotocatalítica del agua. A continuación, en el capítulo II se enumeran los objetivos de la investigación.

El capítulo III describe detalladamente todos los procedimientos de síntesis para la obtención de los materiales fotocatalíticos y las técnicas instrumentales, tanto de caracterización como de seguimiento de las reacciones, que se utilizaron a lo largo de esta tesis doctoral. El capítulo IV consiste en los resultados derivados de la síntesis y caracterización de los clústeres de molibdeno inmovilizados en nitruro de carbono dopado con hierro y su posterior evaluación en la reacción de fotorreducción del dióxido de carbono. Aquí se evaluó la efectividad y selectividad de estos sistemas hacia la obtención principalmente de monóxido de carbono y metano. Se obtuvieron rendimientos considerablemente superiores respecto de materiales similares a los reportados en la literatura.

En el capítulo V se describen los resultados derivados de la síntesis y caracterización de los clústeres octaédricos de tántalo y su posterior evaluación en fase líquida en la

reacción de reducción de agua asistida por luz. En este capítulo se realizó la optimización de las condiciones de reacción para la obtención de hidrógeno molecular mediante la metodología de superficies de respuesta, que proporcionó la concentración idónea de HBr y metanol como aditivos utilizados en este sistema catalítico homogéneo.

El capítulo VI, corresponde a los resultados derivados de la síntesis y caracterización de los clústeres de tántalo soportados en óxido de grafeno y su evaluación en la reacción de reducción del agua asistida por luz y en fase gas. De manera general, los materiales mostraron una elevada eficiencia, comparable con materiales similares reportados en la literatura para la generación de hidrógeno. Además, la reutilización de estos sólidos es posible hasta por 3 ciclos, con una ligera disminución de la actividad catalítica.

En el capítulo VII se describen por primera vez las propiedades fotofísicas del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua y agua deuterada. Se explora la fotorreactividad con dadores y aceptores de electrones, con un énfasis especial en el O_2 y se identifican las Especies Reactivas de Oxígeno (ROS) generadas tras la irradiación de luz en presencia de O_2 .

ABSTRACT

This doctoral thesis describes the synthesis and characterization of materials based on octahedral transition-metal clusters (M_6) and their hybrids with graphitic supports, such as doped carbon nitrides and graphene oxide, as well as their application in artificial photosynthesis processes. Regarding the metallic clusters, this thesis focuses on hexanuclear molybdenum clusters with internal iodide ligands and apical carboxylate ligands and their evaluation in the CO_2 photoreduction reaction, as well as hexanuclear tantalum clusters with internal bromide ligands and apical aqua ligands and their evaluation in the photocatalytic water reduction reaction.

Chapter I provides an introduction to the development of artificial photosynthesis and the chemistry of metal clusters, with special emphasis on octahedral molybdenum and tantalum clusters in photocatalytic CO_2 reduction and water-splitting processes. Chapter II outlines the research objectives.

Chapter III describes in detail all the synthetic procedures for obtaining the photocatalytic materials, as well as the instrumental techniques used for characterization and reaction monitoring throughout this doctoral work. Chapter IV presents the results from the synthesis and characterization of molybdenum clusters immobilized on iron-doped carbon nitride and their subsequent evaluation in the CO_2 photoreduction reaction. The effectiveness and selectivity of these systems were assessed, focusing mainly on the production of carbon monoxide and methane. The yields obtained were considerably higher than those of similar materials reported in the literature.

Chapter V presents the results derived from the synthesis and characterization of octahedral tantalum clusters and their subsequent evaluation in the light-assisted liquid-phase water reduction reaction. In this chapter, the reaction conditions were optimized for molecular hydrogen production using the response surface methodology, which

provided the optimal concentration of HBr and methanol as additives in this homogeneous catalytic system.

Chapter VI focuses on the results obtained from the synthesis and characterization of tantalum clusters supported on graphene oxide and their evaluation in the light-assisted gas-phase water reduction reaction. Overall, the materials exhibited high efficiency, comparable to similar systems reported in the literature for hydrogen generation. Furthermore, these solids could be reused for up to three cycles, with only a slight decrease in catalytic activity.

Chapter VII reports, for the first time, the photophysical properties of the cluster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in water and deuterated water. The photoreactivity with electron donors and acceptors was explored, with particular emphasis on O_2 , and the Reactive Oxygen Species (ROS) generated upon light irradiation in the presence of O_2 were identified.

Aquesta tesi doctoral descriu la síntesi i caracterització de materials basats en clústers octaèdrics de metalls de transició (M_6) i en els seus híbrids amb suports gràfics, com ara nitrurs de carboni dopats i òxid de grafé, així com la seua aplicació en processos de fotosíntesi artificial. Pel que fa als clústers metàl·lics, aquesta tesi se centra en clústers hexanuclears de molibdè amb lligands interns iodur i lligands apicals carboxilat, i en la seua avaluació en la reacció de fotorreducció del CO_2 , així com en clústers hexanuclears de tàntal amb lligands interns bromur i lligands apicals aqua, i la seua avaluació en la reacció de fotorreducció de l'aigua.

El capítol I consisteix en una introducció sobre el desenvolupament de la fotosíntesi artificial i en la química dels clústers metàl·lics, amb un èmfasi especial en els clústers octaèdrics de molibdè i de tàntal en els processos de fotorreducció del diòxid de carboni i en la separació fotocatalítica de l'aigua. A continuació, el capítol II recull els objectius de la investigació.

El capítol III descriu detalladament tots els procediments de síntesi per a l'obtenció dels materials fotocatalítics, així com les tècniques instrumentals utilitzades tant per a la caracterització com per al seguiment de les reaccions al llarg d'aquesta tesi doctoral. El capítol IV presenta els resultats derivats de la síntesi i caracterització dels clústers de molibdè immobilitzats en nitrur de carboni dopat amb ferro i la seua posterior avaluació en la reacció de fotorreducció del diòxid de carboni. S'hi va avaluar l'eficàcia i la selectivitat d'aquests sistemes cap a l'obtenció principalment de monòxid de carboni i metà. Es van obtenir rendiments considerablement superiors als de materials similars reportats en la literatura.

El capítol V descriu els resultats derivats de la síntesi i caracterització dels clústers octaèdrics de tàntal i la seua posterior avaluació en fase líquida en la reacció de reducció de l'aigua assistida per la llum. En aquest capítol es va optimitzar les condicions de

reacció per a l'obtenció d'hidrogen molecular mitjançant la metodologia de superfícies de resposta, la qual va proporcionar la concentració òptima d'HBr i metanol com a additius utilitzats en aquest sistema catalític homogeni.

El capítol VI correspon als resultats derivats de la síntesi i caracterització dels clústers de tàntal suportats en òxid de grafé i la seua avaluació en la reacció de reducció de l'aigua assistida per la llum i en fase gasosa. En termes generals, els materials van mostrar una elevada eficiència, comparable amb la de materials similars reportats en la literatura per a la generació d'hidrogen. A més, la reutilització d'aquests sòlids és possible fins a tres cicles, amb una lleugera disminució de l'activitat catalítica.

En el capítol VII es descriuen per primera vegada les propietats fotofísiques del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en aigua i en aigua deuteriada. S'hi explora la fotorreactivitat amb donadors i acceptors d'electrons, amb un èmfasi especial en l' O_2 , i s'identifiquen les Espècies Reactives d'Oxigen (ROS) generades després de la irradiació amb llum en presència d' O_2 .

ABREVIATURAS

Sigla	Significado
ADP	Adenosín difosfato
ANOVA	Análisis de varianza
ATP	Adenosín trifosfato
BC	Banda de conducción
BE	Energía de enlace
BV	Banda de valencia
cm	Centímetro
CSP	Energía solar concentrada
CV	Voltametría cíclica
DCC	Diseño central compuesto
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DRXP	Difracción de rayos X en polvo
ECD	Detector de captura de electrones
EDX	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía
ESI-MS	Espectrometría de masas con ionización por electrospray
<i>et al.</i>	<i>Et alii</i> (y otros autores)
FID	Detector de ionización de llama
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
g-C ₃ N ₄	Nitruro de carbono grafitico
GC	Cromatografía de gases
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
GC-TCD	Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica

GLC	Cromatografía gas-líquido
HER	Hydrogen Evolution Reaction (Reacción de evolución de hidrógeno)
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente
IR	Infrarrojo
KE	Energía cinética
MeOH	Metanol
Mg	Miligramo
mm	Milímetro
mL	Mililitro
μL	Microlitro
Mo ₆	(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ I ₈ }(OCC ₅ H ₄ N) ^a ₆]
MOF	Metal–Organic Framework
NADPH	Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (forma reducida)
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
NIR	Infrarrojo cercano
nm	Nanómetro
NRGO	Óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno
OG	Óxido de grafeno
OM	Orbital molecular
PDT	Photodynamic Therapy (Terapia fotodinámica)
PS I	Fotosistema I
PS II	Fotosistema II
PV	Energía fotovoltaica

RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
RSM	Metodología de superficies de respuesta
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TCD	Detector de conductividad térmica
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory (Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo)
TEOA	Trietanolamina
TGA	Análisis termogravimétrico
ToF	Time of Flight (Tiempo de vuelo)
TOF	Turnover Frequency (Frecuencia de recambio)
TON	Turnover Number (Número de recambio)
UV-Vis	Ultravioleta Visible
UV-Vis DRS	Espectrofotometría UV-Vis de reflectancia difusa
vs	<i>Versus</i> (contra)
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Concentración de CO_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) en la atmósfera desde 1960 a 2025

Figura 1.2. Comparación entre la fotosíntesis natural a) y artificial b). Imagen adaptada de J. Ye y col.

Figura 1.3. Esquema que ilustra a) la reducción fotocatalítica del CO_2 y la oxidación simultánea del H_2O utilizando un material semiconductor. Adaptado de Wu y Col.18 b) Diagrama de energía de bandas de semiconductores que se utilizan comúnmente para la división fotoelectroquímica del agua y la reducción de CO_2 . Adaptado de Ulmet, Ozin y col.

Figura 1.4. Tipos de mecanismos de transferencia de carga en materiales semiconductores híbridos: a) mecanismo de sensibilización; b) mecanismo de heterounión tipo I; c) mecanismo de heterounión tipo II; (d) mecanismo de heterounión en esquema Z; (e) mecanismo en esquema Z a través de un intermediario conductor. Como ejemplo de material híbrido, los círculos de color azul representan un semiconductor inorgánico y los amarillos un semiconductor orgánico.

Figura 1.5. Esquema de la celda fotoelectroquímica (PEC, de sus siglas en inglés) usada por Fujishima y Honda en la reacción de división del agua en H_2 y O_2 .

Figura 1.6. Esquemas ilustrativos de unidades de tipo clúster con geometría lineal ($\text{M}_2\text{L}^i_3\text{L}^a_6$), triangular ($\text{M}_3\text{L}^i_4\text{L}^a_9$), tetraédrica ($\text{M}_4\text{L}^i_6\text{L}^a_{10}$ y $\text{M}_4\text{L}^i_4\text{L}^a_{12}$) y octaédrica (para $\text{M}_6\text{L}^i_8\text{L}^a_6$ y $\text{M}_6\text{L}^i_{12}\text{L}^a_6$). (L^i : ligando interno; L^a : ligando apical).

Figura 1.7. Estructuras básicas de clústeres metálicos octaédricos con halógenos (L^i). Los ligandos L^i π -dadores se coordinan en una disposición a) μ_3 en M_6L^i_8 y b) μ_2 en $\text{M}_6\text{L}^i_{12}$.

Figura 1.8. Representación de la geometría del modelo $\text{trans}-[\{\text{Ta}_6\text{L}^i_{12}\}\text{L}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Br}$) basado en Wilmet y col. L^i y L^a indican Ligando interno y Ligando apical, respectivamente.

Figura 3.1. Diagrama gráfico de reflexión de un haz de rayos X en un plano. Adaptado de M.I Delgado y col.

Figura 3.2. Diagrama de niveles de energía en una molécula

Figura 3.3. a) Estiramiento simétrico y estiramiento asimétrico de CH_4 y NH_3 . b) Modos de vibración de flexión en el grupo metileno (CH_2). Los modos en el plano incluyen las vibraciones de tijera y balanceo, mientras que las vibraciones de flexión fuera del plano consisten en meneo y torsión. Adaptado de Khan y col.

Figura 3.4. Diagrama de Jablonski que ilustra diferentes transiciones entre los estados de energía de una molécula.

Figura 3.5. Representación gráfica de la ecuación BET en su forma lineal.

Figura 3.6. El proceso de fotoemisión en el análisis de XPS. Los círculos rojos representan los electrones y las líneas horizontales representan los niveles de energía dentro del material que se está analizando. Adaptado de Aziz M. & Ismail A.

Figura 3.7. Representación esquemática de un equipo de ICP-AES.

Figura 3.8. a) Precesión de protones alineados a un campo magnético (B_0) y b) niveles de energía representados en un núcleo de espín de $I=1/2$. Adaptado de Tognarelli y col.

Figura 3.9. Diagrama que muestra los sistemas ópticos para microscopía óptica convencional y SEM. Adaptado de Girão y col.

Figura 3.10. Esquema del proceso ESI. Adaptado de Nadja Cech y Christie Enke.

Figura 3.11. Representación de un voltamograma cíclico.

Figura 3.12. Configuración experimental dirigida a la transformación fotocatalítica de CO_2 .

Figura 3.13. Configuración experimental para la producción fotocatalítica de H_2 en condiciones homogéneas.

Figura 3.14. Configuración experimental para la producción fotocatalítica de H_2 en condiciones heterogéneas.

Figura 3.15. Esquema general de un equipo GC-TCD.

Esquema 4.1. Resumen de los procesos de formación y reacciones del melem. Adaptado de Schwarzer A. y col.

Figura 4.1. Ruta de reacción para la obtención de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a partir de cianamida. Adaptado de Ong y col.

Figura 4.2. Ilustración esquemática de la estructura del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con la inclusión de un ion metálico (M^{n+}) a través de una ruta de coordinación iónica. Las esferas grises y azules representan átomos de C y N, respectivamente. Adaptado de Ong y col.

Figura 4.3. Espectro de espectroscopía a) UV-Vis registrado en acetonitrilo y b) DRS del clúster Mo_6 .

Figura 4.4. Difractogramas de rayos X del clúster Mo_6 (a, estándar y b, ampliado) y de los materiales basados en $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (c y d).

Figura 4.5. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de a) Mo_6 , b) los materiales híbridos y c) la aproximación a la señal a 810 cm^{-1} .

Figura 4.6. a) Espectro Raman del clúster Mo_6 . Las señales identificadas a bajos desplazamientos Raman son bandas características de la unidad $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$; b) región Raman de la muestra $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ medida. Los espectros fueron adquiridos con excitación a 785 nm .

Figura 4.7. Espectro XPS del material $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$: a) de barrido completo; b) de la región C 1s; c) de la región Mo 3d y d) de la región Fe 2p.

Figura 4.8. Imágenes de FESEM de a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ b) $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ y c) $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$.

Figura 4.9. Análisis de SEM-EDX para el material $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$.

Figura 4.10. Representación cuantitativa de H_2 y CH_4 generados en las reacciones de control con TEOA (en % v/v) en acetonitrilo y en condiciones de iluminación. Resultados tomados de la fase gas de la mezcla de reacción.

Figura 4.11. Representación cuantitativa de H_2 , CH_4 y CO generados en la reducción fotocatalítica de CO_2 a CO utilizando materiales basados en $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Figura 4.12. Representación gráfica de la interacción coordinativa Fe-N entre Mo_6 y $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ inspirado en el sistema de Volostnykh, Sokolov, Gorbunova y col.

Figura 4.13. Efecto del contenido de Fe (1, 3 y 7 %) en la transformación de CO_2 con los respectivos fotocatalizadores $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-n}$ ($n = 1, 3, 7$).

Figura 4.14. Efecto de la temperatura en la reducción de CO_2 promovido por el fotocatalizador $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$.

Figura 4.15. a) Identificación de ^{13}CO por GC-MS b) Identificación de $^{13}\text{CH}_4$ por GC-MS.

Figura 4.16. Resultados de reúso del fotocatalizador $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$.

Figura 4.17. Espectros de emisión en estado estacionario de Mo_6 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y de los materiales híbridos medidos en atmósfera de N_2 y $\lambda_{\text{exc}} = 365\text{ nm}$. a) Intensidad en unidades arbitrarias (u.a.) y b) intensidad normalizada.

Figura 4.18. Perfil temporal de extinción de la emisión de Mo_6 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y los materiales híbridos registrados a $\lambda_{\text{exc}} = 365\text{ nm}$ y a) $\lambda_{\text{em}} = 480\text{ nm}$; b) $\lambda_{\text{em}} = 705\text{ nm}$.

Figura 4.19. Espectros de emisión en estado estacionario del clúster Mo_6 en acetonitrilo ($0.25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y con adiciones de volúmenes crecientes (en μL) de una suspensión de $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ en acetonitrilo, registrados al aire con una excitación a $\lambda = 365 \text{ nm}$.

Figura 4.20. Espectro de PL del material $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ antes y después de 3 ciclos de uso (72 h).

Figura 4.21. Representación esquemática del mecanismo de reacción para la fotorreducción de CO_2 a CO empleando materiales híbridos $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ y TEOA como agente sacrificante.

Figura 5.1. a) Patrón de DRXP del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; en rojo aparece el patrón teórico del refinamiento de Rietveld/Le Bail calculado por Wilmet y col. y en verde el patrón experimental medido en esta investigación. b) TGA medido para la especie clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ donde se representa la pérdida porcentual en masa con el aumento de la temperatura.

Figura 5.2. Espectro de absorción del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua ($1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Figura 5.3. Espectro DRS del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.4. a) Espectro FTIR y b) espectro Raman de la especie clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Figura 5.5. Micrografía SEM de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e identificación elemental mediante EDX.

Figura 5.6. Espectros UV-vis en condiciones de fotólisis del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua y en presencia a) y ausencia b) de HBr $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentración del clúster: $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Figura 5.7. Cantidad de H_2 producido en medio acuoso y en condiciones de irradiación en presencia del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (línea negra), de clúster y HBr (línea azul) y en ausencia del clúster (línea roja).

Figura 5.8. Voltamperometría cíclica de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]$ en agua registrada en un rango de 0 a 0.90 V , con una velocidad de barrido del potencial de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 5.9. Estudios de HER en presencia de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2^{\text{O}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{O}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como fotocatalizador y de los siguientes reactivos de sacrificio: ácido acético ($3.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ácido láctico ($2.66 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), metanol ($4.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), HBr ($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y H_3PO_4 ($3.84 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Figura 5.10. Espectro UV-Vis de $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]$ en presencia de a) ácido acético ($3.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), b) ácido láctico ($2.66 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), c) metanol ($4.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) d) metanol ($4.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)/HBr ($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y e) metanol ($4.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)/ H_3PO_4 ($3.84 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Figura 5.11. Espectros UV-Vis de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]$ disuelto en las siguientes mezclas de metanol/HBr: a) $4.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, b) $7.41 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and c) $8.65 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; d) $4.83 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 5.12. Gráfico de a) contorno y b) de superficie representando el efecto de la concentración de MeOH y HBr en la reacción de generación de hidrógeno

Figura 5.13. a) Resultados de reciclaje de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]\cdot 4H_2O$ en las condiciones óptimas de reacción; b) representación de la evolución de H_2 durante 3 días seguidos de reacción.

Figura 5.14. a) Estudio cinético y tasas de producción de H_2 impulsada por luz UV-Vis, catalizada por $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]\cdot 4H_2O$ (1 mg) en condiciones óptimas; b) mecanismo propuesto de desactivación oxidativa (D = dador de electrones de sacrificio).

Figura 5.15. Estudio cinético y tasas de producción de H_2 impulsada por luz UV-Vis en presencia de a) 5 mg y b) 18 mg de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]\cdot 4H_2O$.

Figura 5.16. Especies a) $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^+$ y b) $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ en equilibrio

Figura 5.17. Espectros calculados de absorción TD-DFT (B3LYP/Def2-TZVPP) para las especies a) $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$, b) $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^+$ y c) $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(MeOH)^a]^+$.

Figura 5.18. Representación de los espectros calculados TD-DFT (B3LYP/Def2-TZVPP) de la mezcla de clústeres $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ y $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^+$ a diferentes concentraciones molares.

Figura 5.19. Espectro de fotoluminiscencia de la mezcla MeOH/HBr registrado diferentes longitudes de onda de excitación y atmósfera de Ar con a) detector UV-Vis y b) detector InGaAs.

Figura 5.21. Espectro ESI-MS experimental (abajo) y simulado (arriba) de la señal centrada a $m/z = 2205.85$.

Figura 6.1. Modelo estructural de Lerf-Klinowski para el OG. Tomado de Jacek Klinowski y col

Figura 6.2. Patrones de PDRX de $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$, $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]\cdot 4H_2O$ y OG.

Figura 6.3. Espectros UV-Vis DRS de $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$, $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]\cdot 4H_2O$ y OG.

Figura 6.4. Regiones de los espectros FTIR a) estándar; b) ampliada) de los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$, $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ y OG.

Figura 6.5 Espectros Raman de los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ y $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ registrados a 785 nm a) y b) y a 514 nm c).

Figura 6.6. Micrografías SEM de los materiales grafénicos: a) OG, b) $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-5L$, c) $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ y d) $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-40L$.

Figura 6.7. a) Imagen SEM de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ y b) análisis EDX de $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ de una zona del material representada en la micrografía; micrografías con indicación de las señales correspondientes al porcentaje en masa de bromo y tántalo. La señal de cobre que aparece no es significativa, ya que la concentración calculada de este metal estaba por debajo del límite de cuantificación de la técnica ($< 0.05\% \text{ m/m}$).

Figura 6.8. Cantidad de H_2 generado durante las pruebas fotocatalíticas a partir de $H_2O/MeOH/HBr$ en fase vapor después de 24 horas de irradiación: a) respecto del OG, clúster molecular de tántalo microcristalino y catalizadores nanohíbridos; b) respecto del contenido de tántalo en los catalizadores $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]$ y $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$.

Figura 6.9. Diagrama de energía esquemático que muestra la inyección de electrones desde los orbitales LUMO del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ hacia la banda de conducción (BC) del OG.

Figura 6.10. Reciclaje del fotocatalizador $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ en la producción fotoquímica de H_2 a partir de $H_2O/MeOH/HBr$ en fase vapor después de 24 horas de irradiación.

Figura 7.1. Espectros de a) UV-Vis y b) fotoluminiscencia en Ar de la muestra acuosa del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ ($1.28 \times 10^{-4} M$).

Figura 7.2. Espectros de fotoluminiscencia de la muestra acuosa del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ ($1.28 \times 10^{-4} M$) medidos en Ar y O_2 con una excitación de $\lambda = 350 \text{ nm}$.

Figura 7.3. Gráfica de Stern-Volmer de los cambios en (a) la intensidad de fluorescencia y (b) el tiempo de vida en función de la concentración de O_2 en la solución acuosa del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$; (c) la intensidad de fluorescencia y (d) el tiempo de vida en función de la concentración de O_2 en la solución de D_2O del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$.

Figura 7.4. Mediciones de tiempo de vida de la solución acuosa del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ a 1050 nm, excitada con un láser de 355 nm en Ar, aire y O_2 .

Figura 7.5. (a) Espectros en estado estacionario y (b) perfiles temporales de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O , medidos con excitación láser a 355 nm en Ar, aire y O_2 .

Figura 7.6. Espectros de excitación de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O , purgada con Ar y registrados a diferentes longitudes de onda de emisión (900 a 1300 nm, cada 25 nm). El recuadro corresponde a los espectros de emisión contruidos a partir de la intensidad de los espectros de excitación en las diferentes longitudes de onda de emisión (407 y 593 nm). El salto de absorbancia observado en los datos registrados a 410 nm y 680 nm corresponde a cambios automáticos en la configuración interna del equipo.

Figura 7.7. (a) Espectros transitorios de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O purgada con Ar a 10, 400, 800 y 1200 ns tras la excitación láser a 355 nm; (b) decaimiento de la señal monitoreada a 390 y 600 nm.

Figura 7.8. Decaimiento de la señal de los espectros transitorios de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O , monitoreada a 390, 460 y 580 nm, con sus respectivos tiempos de vida. La confianza en el ajuste de la señal a 460 nm es baja debido a la baja intensidad de esta señal.

Figura 7.9. Diagrama de energía de las posibles rutas de reacción basado en las propiedades fotofísicas de $\{[Ta_6Br_{12}](H_2O)_6]^n\}^{n+}$ ($n = 2$ (a), 4 (b)) (F = fluorescencia; P = fosforescencia; ISC = cruce entre sistemas).

Figura 7.10. Cambio en la densidad electrónica ($\Delta\rho$) tras la foto-desexcitación vertical desde el estado relajado S_{1r} o T_{1r} al estado fundamental (S_{0v} o no relajado) excitado verticalmente. Leyenda de colores: Azul claro ($\Delta\rho < 0$), Violeta claro ($\Delta\rho > 0$). |Valor iso| = 4×10^{-4} u.a.

Figura 7.11. Espectros transitorios registrados a a) 0.2 y b) 2.0 μs después de la excitación con láser de 355 nm de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O en presencia de Ar (línea negra), N_2O (línea roja), MeOH (línea verde) y O_2 (línea azul).

Figura 7.12. Espectros transitorios registrados a 300, 500, 750 y 1800 ns después de la excitación con láser de 355 nm de la solución acuosa del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ purgada con N_2 y en presencia de: a) O_2 , b) N_2O y c) MeOH; d) la decaída de la señal se monitoreó a 390 nm para una solución purgada con Ar, O_2 y N_2O o añadiendo 50 μl de MeOH.

Figura 7.13. Espectros transitorios registrados a 200, 2000, 10000 y 16000 μs después de la excitación con láser de 355 nm de la solución de D_2O del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ purgada con N_2 y en presencia de: a) O_2 , b) N_2O y c) MeOH; d) el decaimiento de la señal se monitoreó a 390 nm para una solución purgada con Ar, O_2 y N_2O o añadiendo 50 μl de MeOH.

Figura 7.14. Espectros de emisión registrados después de la excitación con láser de 355 nm de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O en a) Ar y b) O_2 .

Figura 7.15. Espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario de soluciones de luminol en D_2O (7 mM) realizadas en ausencia y en presencia de las especies de clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ ($0.3\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). La longitud de onda de excitación se fijó en 404 nm. La emisión parcial en la región NIR-II es una característica distintiva de las especies $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$.

Figura 7.16. Espectros UV-Vis de las soluciones de $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ /luminol en D_2O antes y después de la irradiación.

Figura 7.17. Espectros de luminiscencia en estado estacionario (región del clúster Ta_6Br_{12} de 760 a 850 nm) de las soluciones de luminol (L) en D_2O .

Figura 7.18. a) Fotoluminiscencia en estado estacionario del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en soluciones de luminol/clúster. b) Representación del monitoreo de los máximos de emisión del clúster en función del tiempo.

Figura 7.19. Espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario de soluciones de 3-CCA/ D_2O en a) la presencia del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ y b) la ausencia del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$.

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. *Diseño de experimentos utilizado en la transformación de CO₂.*

Tabla 3.2. *Diseño de experimentos utilizado para la evaluación de la primera serie de fotocatalizadores en la generación de H₂.*

Tabla 4.1. *Superficie específica y cantidad de metal de los materiales.*

Tabla 4.2. *Reacciones control en presencia y ausencia del catalizador Mo₆/Fe-g-C₃N₄-7.*

Tabla 4.3. *Ejemplos de materiales basados en g-C₃N₄ en la reacción de reducción fotocatalítica de CO₂.*

Tabla 5.1. *Valores experimentales y calculados en el estudio de RSM.^a*

Tabla 5.2. *Coeficientes de regresión del modelo y su significancia.^a*

Tabla 5.3. *Distancias interatómicas promedio en el clúster $\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6\}^{2+}$ (en unidades de 10⁻¹⁰ m). Comparación entre los valores experimentales de difracción de rayos X en monocristal de referencia de la literatura y los valores optimizados (B3LYP/Def2-TZVPP) en este trabajo.*

Tabla 5.4. *Datos termoquímicos (en kJ·mol⁻¹) para las reacciones enumeradas a T = 298,15 K y p = 1 atm. Nivel teórico: M06-2X/Def2-TZVPP Modelo de Solvatación basado en la Densidad (SMD, por sus siglas en inglés).*

Tabla 5.5. *Datos termoquímicos (en kJ·mol⁻¹) para las reacciones enumeradas a T = 298.15 K y p = 1 atm. Nivel teórico: M06-2X / Def2-TZVPP (SMD).*

Tabla 6.1. *Cantidad de H₂ producido en pruebas de control realizadas en las condiciones fotocatalíticas estándar.*

Tabla 6.2. *Actividades catalíticas óptimas de $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ y su comparación con fotocatalizadores basados en clústeres octaédricos de molibdeno y fotocatalizadores seleccionados de tántalo dirigidos a la producción de H₂ a partir de agua.^a*

Tabla 7.1. *Tiempo de vida de la emisión calculado a partir del mejor ajuste de una descomposición exponencial simple en H₂O y D₂O, y determinado mediante fotólisis por destello láser.*

INDICE

1. Introducción general.....	1
1.1. Energía solar y fotosíntesis artificial.....	5
1.2. Transformación de dióxido de carbono.....	12
1.2.1. Reducción fotocatalítica del CO ₂	13
1.2.2. Materiales fotocatalíticos empleados para la reducción del CO ₂	13
1.3. Disociación fotocatalítica del agua.....	14
1.3.1. Materiales fotocatalíticos empleados para la disociación del agua.....	15
1.4. Aspectos generales de los clústeres de metales de transición.....	15
1.4.1. Clústeres hexanucleares.....	17
1.4.1.1. Clústeres octaédricos de molibdeno.....	18
1.4.1.2. Clústeres octaédricos de tántalo.....	19
1.4.2. Aplicaciones de los clústeres octaédricos de Mo y Ta en fotosíntesis artificial.....	21
1.5. Referencias.....	22
2. Objetivos.....	31
2.1. Objetivo general.....	33
2.2. Objetivos específicos.....	33
3. Sección experimental.....	35
3.1. Productos Químicos.....	37
3.2. Procedimientos de síntesis de materiales.....	38
3.2.1. Síntesis de los clústeres octaédricos de molibdeno y tántalo.....	38
3.2.2. Síntesis de los soportes: g-C ₃ N ₄ y OG.....	42
3.2.3. Síntesis de los materiales híbridos.....	44
3.3. Técnicas de caracterización.....	44
3.4. Metodologías de estudio de los materiales en procesos de fotosíntesis artificial.....	61
3.5. Técnicas de seguimiento de las reacciones fotocatalíticas.....	65
3.6. Diseño de experimentos.....	69
3.7. Referencias.....	73

4. Clústeres octaédricos yodados de Mo₆ soportados en Fe-g-C₃N₄ para la fotorreducción selectiva de CO₂ a CO.....	77
4.1. Introducción.....	79
4.2. Síntesis y caracterización.....	83
4.3. Reducción fotocatalítica de CO₂.....	91
4.4. Determinación de las propiedades fotofísicas.....	101
4.5. Conclusiones.....	105
4.6. Referencias.....	108
5. Clústeres octaédricos bromados de Ta₆ como fotocatalizadores para la generación de H₂.....	115
5.1. Introducción.....	117
5.2. Síntesis y caracterización.....	118
5.2.1. Difracción de rayos X en polvo (DRXP) – Análisis termogravimétrico (TGA).....	118
5.2.2. Espectroscopía UV-Vis en disolución y de reflectancia difusa (DRS).....	119
5.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Raman.....	121
5.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX).....	122
5.3. Estudio fotocatalítico de la HER.....	123
5.3.1. Reactividad y actividad catalítica hacia la generación de hidrógeno.....	123
5.3.2. Posibles especies involucradas en la generación de hidrógeno.....	135
5.4. Conclusiones.....	141
5.5. Referencias.....	143
6. Clústeres octaédricos bromados de Ta₆ soportados en OG para la generación fotocatalítica de H₂.....	147
6.1. Introducción.....	149
6.2. Síntesis y caracterización.....	151
6.2.1. Análisis por DRXP.....	151
6.2.2. Espectroscopía UV-Vis DRS.....	152
6.2.3. Espectroscopías FTIR y Raman.....	154

6.2.4. Análisis SEM y EDX.....	157
6.2.5. Análisis elemental.....	159
6.3. Estudio de los nanomateriales $\{Ta_6Br_{12}^I\}@OG$ en la HER.....	159
6.4. Conclusiones	164
6.5. Referencias	166
7. Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los clústeres octaédricos bromados de Ta_6.....	171
7.1. Introducción.....	173
7.2. Propiedades luminiscentes de las especies $\{Ta_6Br_{12}^I\}^{2+}$	174
7.3. Análisis computacional de la emisión del clúster $\{Ta_6Br_{12}^I\}^{2+}$	180
7.4. Modificación de la intensidad de la emisión por procesos de transferencia electrónica: efecto de dadores-aceptores y reactividad con ROS.....	181
7.5. Conclusiones.....	188
7.6. Referencias.....	190
8. Conclusiones Generales.....	193
9. Lista de Publicaciones.....	197

1. Introducción general

1. Introducción general

1.1. Energía solar y fotosíntesis artificial

1.2. Transformación de dióxido de carbono

1.2.1. Reducción fotocatalítica del CO₂

1.2.2 Materiales fotocatalíticos empleados para la reducción del CO₂

1.3. Disociación fotocatalítica del agua

1.3.1. Materiales fotocatalíticos empleados para la disociación del agua

1.4. Aspectos generales de los clústeres de metales de transición

1.4.1. Clústeres hexanucleares

1.4.1.1. Clústeres octaédricos de molibdeno

1.4.1.2. Clústeres octaédricos de tántalo

1.4.2. Aplicaciones de los clústeres octaédricos de Mo y Ta en fotosíntesis artificial

1.5. Referencias

En el inicio del siglo XXI, la organización de las Naciones Unidas (ONU) fijó los 8 Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM) que fueron planteados como una oportunidad para que los países y sus sociedades emprendieran un nuevo camino con el que mejorar la vida de todas las personas. En 2015, la Asamblea General de la ONU amplió estos objetivos a 17, denominados Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), con el compromiso de alcanzarlos en un nuevo plazo de 15 años (Agenda 2030).¹ Como ciudadanos del mundo, todos podemos contribuir a estos propósitos. Más concretamente, como científicos especializados en química, debemos enfocar nuestros esfuerzos en dos objetivos clave para encontrar soluciones inmediatas: agua limpia y saneamiento, y energía asequible y no contaminante. Aquí es donde la química sostenible juega un papel fundamental.

El concepto “Química Sostenible” o “Química Verde” se definió en la década de 1990² y, desde entonces, la adopción internacional de este término ha resultado en la creación de cientos de programas e iniciativas gubernamentales de Química Verde en todo el mundo. Entre ellos, destacan los primeros programas líderes ubicados en Estados Unidos y Reino Unido, como los *US Presidential Green Chemistry Challenge Awards*, establecidos en 1995, el *Green Chemistry Institute*, fundado en 1997, y la publicación del primer volumen de la revista *Green Chemistry* de la Royal Society of Chemistry en 1999.³

La Química Verde se define como el diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas. La aplicación de esta definición se basa en 12 principios enlistados a continuación: ^{2,3}

- **Prevención de residuos:** es preferible evitar la formación de residuos que tratarlos una vez se han formado.
- **Promoción de la 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.
- **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.
- **Diseño de compuestos químicos más seguros:** con el fin de asegurar que cumplan su función minimizando su toxicidad.

- **Disminución del uso de sustancias auxiliares:** el empleo de sustancias complementarias (como disolventes, agentes de separación, etc.) debe evitarse en lo posible y, si se emplean, deben ser inocuos.
- **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.
- **Promoción del uso de materias primas renovables:** siempre y cuando sea técnica- y económicamente viable.
- **Minimización de etapas innecesarias de reacción:** la transformación de productos químicos mediante la incorporación de grupos bloqueadores, de etapas sintéticas de protección/desprotección o de modificaciones temporales, debe reducirse en la medida de lo posible.
- **Impulso del uso de catalizadores:** se debe priorizar el uso de sistemas catalíticos (tan selectivos como sea posible) frente a los estequiométricos.
- **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.
- **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.
- **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.

Debido al incremento de la demanda mundial de energía y teniendo en cuenta estos 12 principios, la sustitución de los combustibles fósiles por recursos energéticos alternativos y sostenibles es uno de los desafíos más grandes a los que se enfrentan los científicos en este siglo. El uso desmedido de energía proveniente de combustibles fósiles, asociado principalmente al desarrollo de la urbanización y aumento de la población mundial, ha generado un aumento en la concentración de gases de efecto invernadero que se traduce en la agudización de diversos problemas ambientales, como el calentamiento global, la crisis

energética, la contaminación de fuentes hídricas, etc.^{4,5} Particularmente, el dióxido de carbono (CO_2), un subproducto de la combustión de combustibles fósiles, es el gas de efecto invernadero más abundante y uno de los principales impulsores del cambio climático. Su concentración ha venido aumentando en la atmósfera con el paso de los años (Figura 1.1), hasta alcanzar una concentración de $430.89 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ en mayo de 2025⁶ y con una proyección a aproximadamente $550 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ para 2050,⁷ año en el cual la Unión Europea tiene como objetivo alcanzar emisiones de CO_2 iguales a 0.

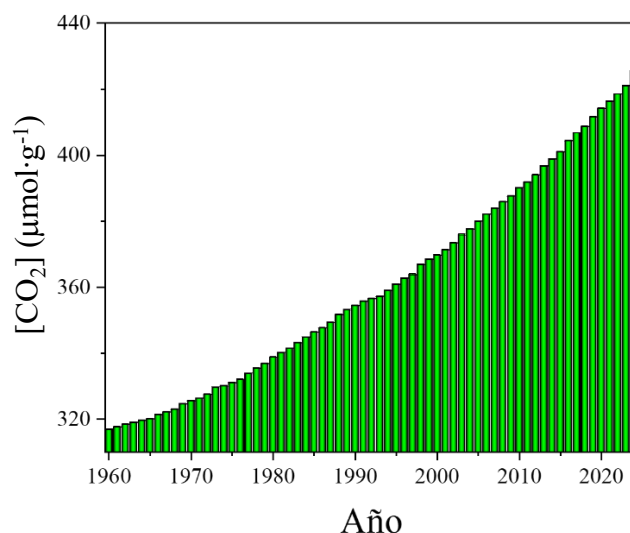


Figura 1.1. Concentración de CO_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) en la atmósfera desde 1960 a 2025.⁸

Además de la preocupación por la presencia de este gas en el medio ambiente, el agotamiento de los recursos de combustibles fósiles se ha convertido en un problema grave a nivel mundial. Esto ha promovido que la búsqueda de alternativas energéticas y el aprovechamiento del exceso de CO_2 en la atmósfera sean retos prioritarios para obtener productos de valor agregado en los laboratorios científicos e industrias de todo el mundo.^{9–13} Con la intención de superar estos desafíos, la energía solar se presenta como una de las alternativas más prometedoras e interesantes como vectores de energía sostenible y, así, dejar de lado la dependencia de hidrocarburos no renovables.

1.1. Energía solar y fotosíntesis artificial

Se calcula que, en solo una hora, la energía solar que llega a la superficie terrestre es comparable a toda la energía que actualmente se genera a partir de combustibles fósiles, energía nuclear y otras fuentes renovables combinadas.¹⁴ No obstante, la intensidad de la radiación solar varía constantemente y las zonas con mayor potencial solar suelen estar alejadas de las áreas con mayor demanda energética,¹⁵ por lo que la contribución de la

energía solar, que incluye tanto la energía solar concentrada (CSP, por sus siglas en inglés) como la fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés), a la producción global de electricidad es aun relativamente baja, representando solo el 3.6%.¹⁶ Así que el desarrollo de nuevas tecnologías y/o materiales que permitan invertir la energía solar en la conversión de materias primarias sostenibles, como el H_2O y el CO_2 , en combustibles solares, como el hidrógeno molecular (H_2), hidrocarburos (CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH ...) o amoníaco (NH_3), ofrece una solución sostenible a la crisis energética mundial. Este proceso descrito anteriormente se denomina “fotosíntesis artificial” y tiene el potencial de producir energía de manera sostenible, similar a la forma en que las plantas producen azúcares, con aplicaciones dirigidas a la generación de energía renovable (Figura 1.2b).

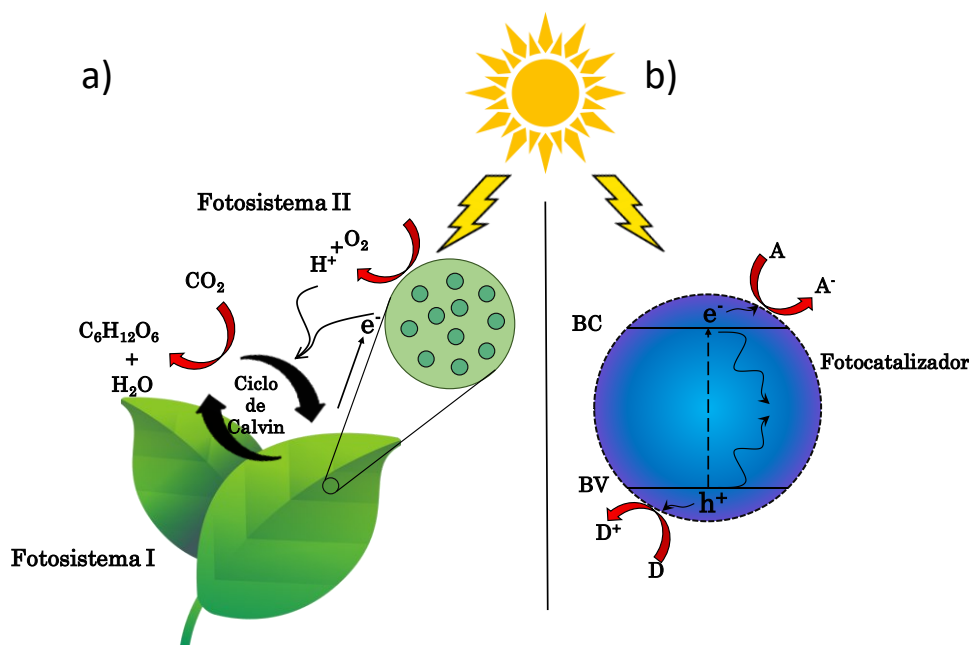


Figura 1.2. Comparación entre la fotosíntesis natural a) y artificial b). Imagen adaptada de J. Ye y col.¹⁷

Las enzimas y coenzimas son las encargadas del transporte de electrones en la fotosíntesis natural. Además, las reacciones que allí tienen lugar se dividen en dos tipos principales: las reacciones lumínicas y las reacciones oscuras. Las primeras ocurren cuando la luz es absorbida por la clorofila generando una transferencia de electrones en dos etapas diferentes: el fotosistema II (PS II), donde se produce adenosín trifosfato (ATP), y el fotosistema I (PS I), donde se genera nicotinamida adenina dinucleótido fosfato en su forma reducida (NADPH, Figura 1.2a). Los productos de reacción (ATP y NADPH) están involucrados en la formación de enlaces covalentes carbono – carbono para la síntesis de carbohidratos durante las reacciones oscuras (ciclo de Calvin), en las cuales el CO_2 disponible en la

atmósfera actúa como fuente de carbono. En el PS II, un catalizador evolutivo oxidante, que consiste en un complejo tetranuclear de manganeso presente en las plantas (centro de reacción), oxida las moléculas de agua, luego, la luz solar incidente excita el compuesto P680 de la clorofila provocando una acumulación de 4 equivalentes de poder oxidante que se emplean para dividir dos moléculas de agua y producir 1 molécula de oxígeno, 4 electrones y 4 protones. Estos electrones generados son transferidos a las quinonas del centro de reacción produciendo la energía necesaria para convertir el adenosín difosfato (ADP) en ATP y posteriormente, los electrones que se han generado reducen la nicotinamida adenina dinucleótido fosfato en su forma oxidada (NADP^+) a NADPH en las reacciones del PS I.

El proceso fotocatalítico que se da en la fotosíntesis artificial comprende 5 etapas secuenciales (Figura 1.3a). La primera etapa consiste en la absorción de fotones para generar pares de electrones y huecos. Al iluminar un fotocatalizador con luz incidente, los electrones de la banda de valencia (BV) se excitan y saltan hacia la banda de conducción (BC), dejando huecos en la BV.^{18,19} El diagrama de energía de bandas es fundamental para el rendimiento y los mecanismos de los fotocatalizadores utilizados en la fotosíntesis artificial. Este diagrama está determinado por las propiedades redox y ópticas del semiconductor, siendo los más populares los óxidos de metales de transición, calcogenuros, nitruros y materiales basados en carbono, entre otros. La mayoría de estos materiales se emplean comúnmente en la fotocatálisis y fotoelectrocatalisis para la división del agua y la reducción del dióxido de carbono.²⁰ Además, el ancho de banda debe ser lo suficientemente grande (en términos energéticos) para tener en cuenta los elevados sobrepotenciales asociados con estas reacciones electroquímicas. Sin embargo, el ancho de banda no puede ser excesivamente grande, ya que esto limitaría la capacidad del fotocatalizador para aprovechar de manera efectiva el espectro solar. En los sistemas de fotosíntesis artificial, la incorporación de fotosensibilizadores se ha convertido en una estrategia interesante para mejorar la eficiencia de absorción de la radiación. Estos compuestos permiten ampliar el rango de absorción de la luz del material semiconductor hacia la región visible del espectro electromagnético, mejorando así sus propiedades ópticas. La integración de fotosensibilizadores da lugar a materiales híbridos que combinan múltiples funciones, optimizando tanto la captación de luz como los procesos de separación y transferencia de carga, esenciales para reacciones como la generación de H_2 o la reducción de CO_2 .

La estructura de bandas determina que los electrones o huecos generados fotónicamente puedan reducir el CO_2 y oxidar el agua de forma combinada y energéticamente favorable (Figura 1.3).²¹ Por ejemplo, la reducción del CO_2 a metano (CH_4)

y la división del agua pueden llevarse a cabo en un mismo material semiconductor, siempre que el nivel de energía de la BC esté alineado con, o sea más negativo que, el nivel de energía correspondiente a la reacción de metanación del CO_2 (-0.24 V vs el electrodo normal de hidrógeno (NHE)), y que el nivel de energía de la BV esté alineado con, o sea más positivo que, el nivel de energía de la reacción de evolución de oxígeno (1.23 V vs NHE, Figura 1.3b). El alineamiento de bandas favorable o desfavorable a que se produzcan ambos procesos redox está representado en la Figura 1.3b por la posición de cada semiconductor con respecto a una barra vertical divisoria en el diagrama. Aquellos materiales que solo presentan alineamiento favorable con una de las semirreacciones redox (como suele ocurrir en las reacciones de reducción) requieren el uso de agentes de sacrificio. La segunda etapa del proceso fotocatalítico consiste en la separación de los electrones y huecos fotogenerados (Figura 1.3a), un proceso que compite directamente con la recombinación de cargas. La predominancia de la separación de cargas sobre la recombinación, o viceversa, depende del tiempo de vida de los portadores fotogenerados y la tasa de recombinación, lo cual está influenciado por factores como la cristalinidad del material, su tamaño de partícula, las propiedades de la superficie y otros aspectos estructurales. Una recombinación excesiva provoca la pérdida de portadores de carga libres y la liberación de energía en forma de calor, por ello, para mejorar la eficiencia fotocatalítica, es necesario optimizar la separación de cargas y minimizar la recombinación, lo cual se puede lograr mediante modificaciones específicas en las estructuras del material, como los tratamientos superficiales selectivos.¹⁸

Una tercera etapa consiste en la adsorción de CO_2 (Figura 1.3a), crucial para el traslado de electrones del fotocatalizador hacia la molécula de CO_2 . Los fotocatalizadores con mayor área superficial suelen tener más sitios activos para esta adsorción. En algunos casos, la modificación alcalina de la superficie del fotocatalizador, como se ha demostrado en TiO_2 , puede mejorar esta adsorción.^{22,23} Debido a la acidez de Lewis de las moléculas de CO_2 , la interacción con la superficie alcalina del fotocatalizador favorece la formación de intermedios como el carbonato bidentado, lo que facilita la activación y posterior reducción del CO_2 .¹⁸

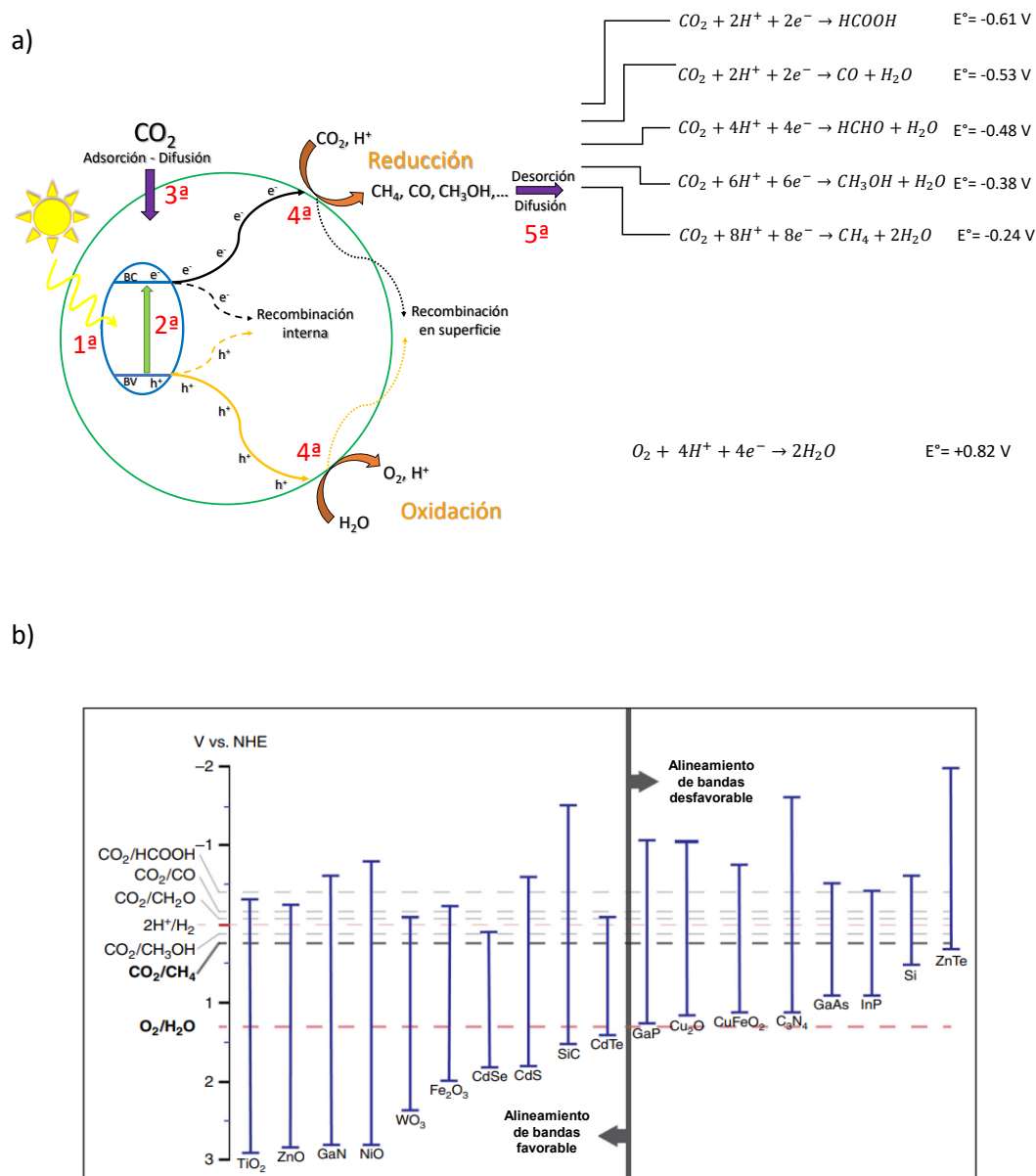


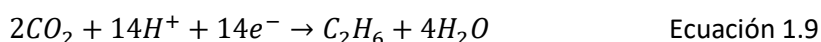
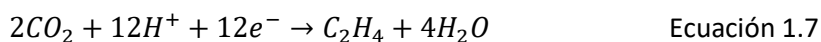
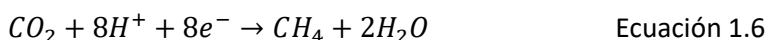
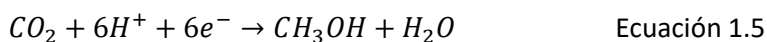
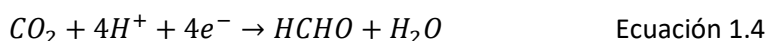
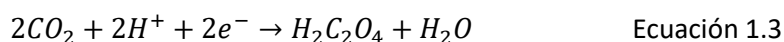
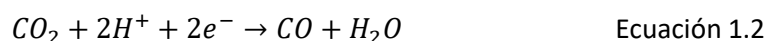
Figura 1.3. Esquema que ilustra a) la reducción fotocatalítica del CO_2 y la oxidación simultánea del H_2O utilizando un material semiconductor. Adaptado de Wu y Col.¹⁸ b) Diagrama de energía de bandas de semiconductores que se utilizan comúnmente para la división fotoelectroquímica del agua y la reducción de CO_2 . Adaptado de Ulmet, Ozin y col.²¹

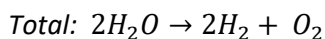
La cuarta etapa corresponde a las reacciones redox en la superficie (Figura 1.3a). Una vez que los electrones y huecos fotogenerados alcanzan la superficie, se difunden en las respectivas BC y BV hacia la superficie del semiconductor, para dirigirse a dos procesos distintivos: por un lado, los electrones reducen el CO_2 a productos como CO , CH_4 , $HCOOH$, CH_3OH u otros hidrocarburos, mientras que los huecos oxidan el agua a O_2 . Este proceso es completamente electroquímico y para mejorar la eficiencia de estas reacciones, se introducen cocatalizadores, que aceleran la transferencia de carga en la interfase,

incrementando así la eficiencia global de la conversión del CO₂. Los electrocatalizadores, identificados a través de estudios electroquímicos, son excelentes opciones como cocatalizadores, siempre que se logre una interfaz adecuada entre el fotocatalizador y el cocatalizador, lo que asegura una transferencia rápida de carga. Este paso muestra la importancia de la relación entre la electrocatálisis y la fotocatálisis. En lo referente a la selectividad de la transformación de CO₂ (Figura 1.3a), el reto principal en la fabricación de fotocatalizadores selectivos radica en las posibilidades de lograr una reducción electroquímica dirigida hacia productos específicos.

Finalmente, la última etapa del del proceso de fotosíntesis artificial consiste en la desorción del producto (Figura 1.3a). Si el producto no se libera a tiempo de la superficie del catalizador, la reacción se detiene y el catalizador queda "envenenado", lo que limita su rendimiento fotocatalítico.¹⁸

La fotosíntesis artificial replica, por una parte, la síntesis de enlaces C-C de la fase oscura de la fotosíntesis natural mediante la reducción de moléculas tales como CO₂ y N₂ para dar lugar a productos de valor añadido (Ecuación 1.1 – Ecuación 1.11)^{24–26} y, por otra, el funcionamiento del PS II dirigido a la división de una molécula de agua en O₂ y H⁺,^{27,28} o del PS I en determinadas condiciones en la reducción de H⁺ para formar H₂ (Ecuaciones 1.12 – 1.14).





Ecuación 1.14

El diseño y desarrollo de materiales híbridos, capaces de integrar y potenciar cada una de las etapas del proceso de fotosíntesis artificial, se ha convertido en un ambicioso campo de investigación a nivel mundial. Al combinar los componentes de manera controlada, los híbridos resultantes permiten una sintonización precisa de propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas para facilitar una mejor captura de luz, separación eficiente de cargas y conversión química selectiva.^{29,30} La versatilidad de los materiales híbridos no solo amplía el rango de diseño funcional, sino que también abre nuevas vías para superar las limitaciones de los materiales convencionales, como es el TiO_2 , posicionándolos como elementos clave en el desarrollo de sistemas artificiales más eficientes y sostenibles.

Los procesos de absorción de luz y de transferencia de carga en materiales híbridos orgánico-inorgánicos pueden involucrar cinco mecanismos principales: a) sensibilización (Figura 1.4a), b) heterounión tipo I (Figura 1.4b), c) tipo II (también conocida como unión p–n, Figura 1.4c) y d) esquema Z (Figuras 1.4d y e).³⁰

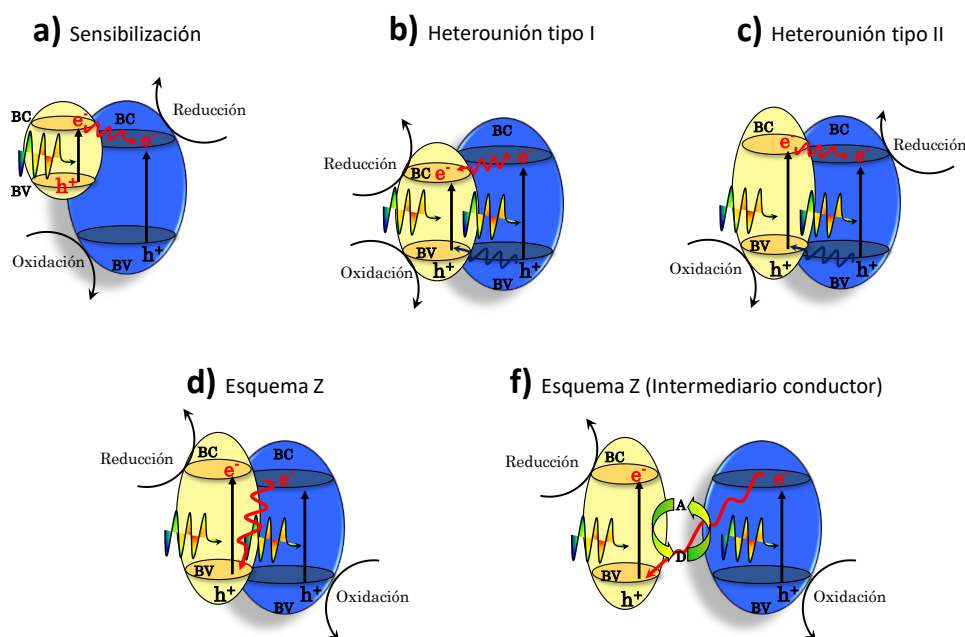


Figura 1.4. Tipos de mecanismos de transferencia de carga en materiales semiconductores híbridos: a) mecanismo de sensibilización; b) mecanismo de heterounión tipo I; c) mecanismo de heterounión tipo II; (d) mecanismo de heterounión en esquema Z; (e) mecanismo en esquema Z a través de un intermediario conductor. Como ejemplo de material híbrido, los círculos de color azul representan un semiconductor inorgánico y los amarillos un semiconductor orgánico.

En la sensibilización, los fotosensibilizadores, que actúan como un semiconductor, generan electrones que se transfieren a la BC del otro semiconductor. En las heterouniones tipo I, ambos materiales absorben luz, pero la transferencia de carga se da por recombinación de electrones y huecos desde el semiconductor de banda más ancha al de banda más estrecha. En cambio, en las de tipo II, la alineación de bandas favorece la separación de cargas, transfiriéndose los electrones y huecos hacia diferentes semiconductores para permitir una separación espacial eficiente.³⁰ Por su parte, el esquema Z se inspira en la fotosíntesis natural, donde los electrones de un semiconductor son transferidos a la BV del otro, ya sea directamente (variante directa) o mediante un mediador redox o conductor (variante intermedia).

Una vez explicados los mecanismos de transferencia de carga, a continuación, se presentan los procesos de fotosíntesis artificial de interés en esta tesis doctoral y que pueden tener lugar en materiales híbridos.

1.2. Transformación de dióxido de carbono

El dióxido de carbono es una molécula lineal y una de las más estables debido al carácter inerte de los enlaces C=O (energía de enlace: $750 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, considerablemente mayor que las de los enlaces C-C ($336 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), C-O ($327 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) o C-H ($411 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).¹⁸ Su estructura electrónica puede describirse como $\text{O}^{\delta-}\text{C}^{+2\delta}\text{O}^{\delta-}$, lo que significa que puede tratarse como una molécula bifuncional con dos sitios diferentes de reacción. Mientras que átomo de carbono puede ser atacado por nucleófilos y los átomos de oxígeno por electrófilos, la reacción directa del CO_2 con agua proporciona ácido carbónico.³¹ Debido a la naturaleza estable del dióxido de carbono, su conversión a otros productos de valor añadido requiere mucha energía asociada a sus etapas de reducción. Por ello, aunque el CO_2 es una fuente de carbono verde, abundante y renovable, actualmente no se emplea de manera generalizada como materia prima en la industria.^{18,31}

Las transformaciones de CO_2 pueden lograrse con bajos rendimientos, bajas selectividades y con una elevada inversión energética mediante procesos térmicos convencionales, como la descomposición de CO_2 , reformado seco de metano o reacciones de hidrogenación.³² La conversión de CO_2 mediante reducción foto- o electrocatalítica se han establecido como estrategias innovadoras desde el punto de vista energético. Para aplicar estas tecnologías, se plantean 4 condiciones generales: (i) utilizar materiales con alta energía, como el H_2 o compuestos orgánicos con enlaces múltiples (dobles o triples), como alquenos, alquinos, dienos, o compuestos aromáticos activados, (ii) dirigir la reacción hacia

la formación de compuestos sintéticos estables, (iii) controlar la selectividad de las reacciones para evitar la formación de subproductos no deseados, (iv) incorporar fuentes de energía, como luz o electricidad, además de seleccionar adecuadamente las condiciones de reacción para reducir la barrera de energía cinética en la reacción.³¹

1.2.1. Reducción fotocatalítica del CO_2

Debido a la alta estabilidad del CO_2 y a la energía requerida para su reducción mediante metodologías fotocatalíticas, este proceso resulta significativamente más desafiante que otros, como por ejemplo la división del agua, y se enfrenta a numerosos obstáculos fundamentales.¹⁸ A finales de los setenta, Halmann abordó por primera vez la reducción fotoquímica de CO_2 y observó la formación de metanol, ácido fórmico y formaldehído obtenidos mediante la radiación UV en un electrodo de GaP de tipo-p.³³ Adicionalmente Inoue y col. demostraron que la molécula de CO_2 se reduce a ácido fórmico, formaldehído, metanol y metano en disoluciones acuosas y en presencia de catalizadores como TiO_2 , ZnO , CdS , GaP y SiC .³⁴ Desde entonces se ha promovido el diseño y desarrollo de nuevos fotocatalizadores.^{13,32} Sin embargo, la mayoría de los fotocatalizadores actuales tienen anchos de banda fuera del rango ideal, por lo que su modificación mediante estrategias, como el ajuste de la morfología y estructura de los materiales, el dopaje con metales y no metales, la construcción de defectos en el material, así como la fabricación de heterouniones y materiales híbridos, están siendo activamente investigadas para rediseñar cuidadosamente las estructuras de bandas de los fotocatalizadores.

1.2.2. Materiales fotocatalíticos empleados para la reducción del CO_2

Existen varios fotocatalizadores que pueden utilizarse para la reducción fotocatalítica del CO_2 , como el In_2O_3 , ZnS , Ga_2O_3 , óxido de grafeno (OG), nitruro de carbono ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) y TiO_2 . De entre estos, el TiO_2 es el más utilizado debido a su facilidad de preparación, buena estabilidad, bajo costo y baja toxicidad.³⁵⁻³⁷ Varias investigaciones han mostrado que el rendimiento de TiO_2 puede mejorarse al modificar su superficie o doparlo con metales nobles.^{22,38,39} Por ejemplo, Feng y colaboradores,⁴⁰ investigaron una serie de catalizadores de TiO_2 con Pt en superficie en la reducción de CO_2 a CH_4 y CO. Sin embargo, el proceso aún presenta limitaciones en cuanto a selectividad y rendimiento, debido a la baja absorción de fotones en la región visible del espectro y las reacciones lentas, por estas razones algunos estudios han enfocado sus esfuerzos en el desarrollo de nanocompuestos para mejorar la activación del CO_2 y facilitar la síntesis de productos.

En las últimas décadas, dada la necesidad de encontrar materiales semiconductores más eficientes en fotocátalisis, los materiales gráfiticos, tales como el OG y el g-C₃N₄, se han contemplado como materiales con gran potencial en fotosíntesis artificial. Esto se debe a que son materiales bidimensionales (2D), que, con su carácter semiconductor, tienen la capacidad de difundir electrones con mayor eficiencia. Su tamaño nanométrico hace que la recombinación del par electrón-hueco sea menos favorable y, además, poseen una elevada superficie específica, sus rutas de síntesis son relativamente sencillas, sus precursores son elementos abundantes en la corteza terrestre, poseen estructuras de bandas idóneas para la reducción del CO₂ y otras reacciones y poseen una alta estabilidad fisicoquímica.^{26,41–43} Estos materiales exhiben una excelente dispersión en agua y solventes polares con abundancia de grupos funcionales oxigenados (en el caso del OG) y defectos estructurales que constituyen su andamiaje (en el caso del g-C₃N₄). Estas propiedades brindan posibilidades para la obtención de materiales híbridos nanoestructurados con fotosensibilizadores o cocatalizadores, tales como complejos metálicos, materiales multimetálicos y funcionalidades orgánicas, para facilitar sinergias y promover selectivamente las transformaciones de CO₂ a las moléculas de interés.^{44–47}

1.3. Disociación fotocatalítica del agua

La obtención de H₂ a partir de la molécula de H₂O mediante procesos fotocatalíticos se considera el vector energético ideal en la búsqueda de tecnologías limpias.²⁰ En los estudios pioneros de Fujishima y Honda⁴⁸ se utilizaron celdas electroquímicas para la división del agua en H₂ y O₂, como se ilustra en la Figura 1.5. El mecanismo fotoelectroquímico incluye un electrodo de TiO₂ y luz ultravioleta (UV) que promueve la oxidación del agua en su superficie para generar O₂, al tiempo que sucede la reacción de reducción para producir H₂ de forma eficiente en la superficie del electrodo de platino negro. El proceso fotocatalítico de ruptura del agua se ha explicado en la sección 1.1 y mediante la representación esquemática de las estructuras electrónicas de los materiales semiconductores (Figura 1.3a). Los resultados pioneros obtenidos por estos autores han inspirado a la comunidad científica en el desarrollo de nuevos sistemas fotocatalíticos heterogéneos basados en materiales semiconductores.^{20,27,49–52}

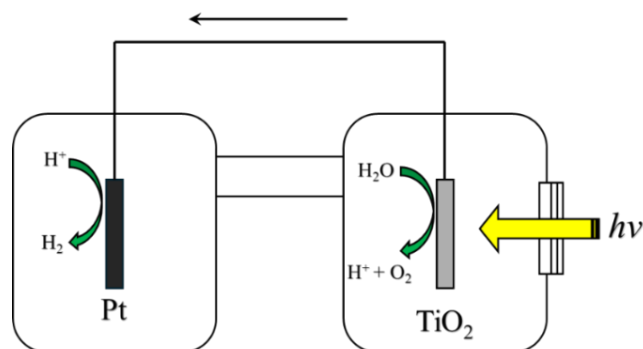


Figura 1.5. Esquema de la celda fotoelectroquímica (PEC, de sus siglas en inglés) usada por Fujishima y Honda en la reacción de división del agua en H_2 y O_2 .⁴⁸

1.3.1. Materiales fotocatalíticos empleados para la disociación del agua

Existe una gran diversidad de fotocatalizadores que pueden efectuar esta reacción. Los semiconductores de naturaleza inorgánica representan una buena parte de estos fotocatalizadores, concretamente, los óxidos metálicos (Ta_2O_5 , $SiTiO_3$, Fe_2O_3 , $BiVO_4$, ZnO , WO_3 , CeO_2 ...),⁵³⁻⁶⁵ los sulfuros metálicos (CdS , PdS , NiS y PdS/CdS),^{35,36,66} los nitruros metálicos ($TaON$, $GaN:ZnO$, $Sm_2Ti_2O_5S_2$...),^{60,67,68} materiales tipos perovskita como el titanato de estroncio $SrTiO_3$,^{69,70} fotocatalizadores compuestos que pueden ser heteroestructuras como $TiO_2:CdS$ ⁷¹ o tipo núcleo-corteza como $CdSe@SnS_2$ ⁷² y materiales de metales nobles, como platino,⁷³ oro⁷⁴ o paladio.⁷⁵ En lo referente a los fotocatalizadores de naturaleza orgánica, se encuentran materiales basados en grafeno y derivados de carbono⁷⁶⁻⁷⁹ y polímeros orgánicos conjugados como el $g-C_3N_4$.⁸⁰⁻⁸³ De entre los materiales metal-orgánicos, destacan los MOFs (*Metal Organic Frameworks*)⁸⁴⁻⁸⁶ y, descritos más recientemente, los carbonitruros de metales de transición más conocidos como MXenes.^{87,88} Además de los materiales citados anteriormente, existe un tipo particularmente relevante de materiales moleculares multimetálicos (conocidos como clústeres metálicos) que son capaces de promover selectivamente la reacción de evolución de hidrógeno (HER, de sus siglas en inglés), en condiciones homogéneas o, híbridos con grafenos, en condiciones heterogéneas. En la siguiente sección se describen este tipo de materiales y sus aplicaciones en procesos de fotosíntesis artificial.

1.4. Aspectos generales de los clústeres de metales de transición

Los clústeres de metales de transición son un tipo de compuestos multimetálicos con propiedades físicas y químicas particulares que, en un gran número de casos, resultan atractivos en el campo de la catálisis, la electrónica molecular y la ciencia de materiales.⁸⁹⁻⁹⁴ En 1964, F.A. Cotton introdujo el término "clúster" para describir

compuestos que contienen al menos un enlace directo metal-metal y que pueden incluir átomos no metálicos o ligandos alrededor de cada átomo metálico.⁹⁵ La posibilidad de modificar tanto los átomos metálicos como los ligandos que rodean el núcleo metálico permite la creación de una amplia variedad de estructuras con propiedades ajustables, lo que convierte a estos clústeres en plataformas versátiles para el diseño de nuevos materiales funcionales. De modo particular, en los últimos años, los clústeres metálicos de los grupos 5 y 6 han generado un creciente interés por sus perspectivas de aplicación en campos como la conversión de energía, catálisis, radiología y ciencia de materiales.⁹⁶

Cotton propuso que la interacción entre los orbitales d de los centros metálicos conduce a un número definido de orbitales moleculares (OM) de enlace y antienlace con una importante contribución metálica. La distribución de estos OM y sus transiciones electrónicas proporcionan propiedades electrónicas y ópticas intrínsecas de los clústeres metálicos, las cuales se encuentran a mitad camino entre un compuesto monometálico y un sólido extendido. Algunas de las unidades de clúster más conocidas se muestran en la Figura 1.6.

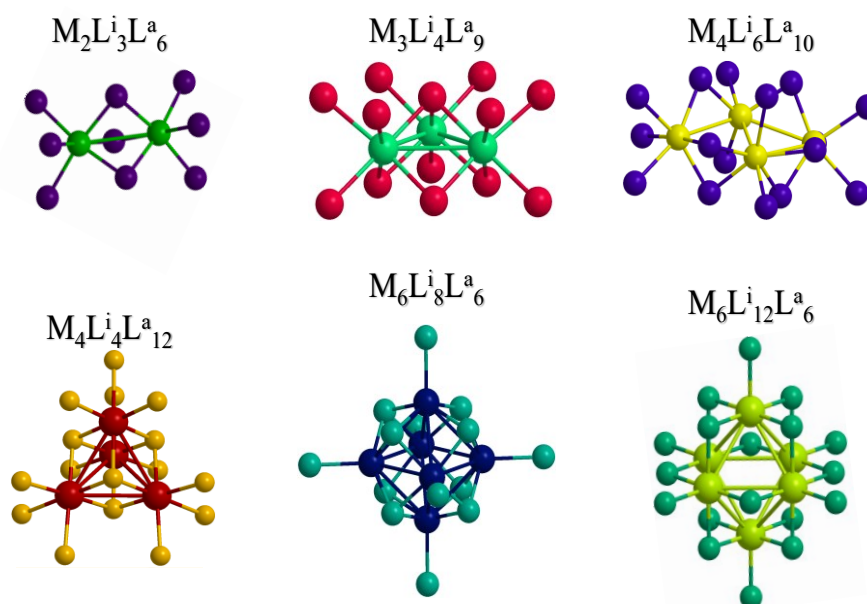


Figura 1.6. Esquemas ilustrativos de unidades de tipo clúster con geometría lineal ($M_2L_3L^a_6$), triangular ($M_3L_4L^a_9$), tetraédrica ($M_4L_6L^a_{10}$ y $M_4L_4L^a_{12}$) y octaédrica (para $M_6L_8L^a_6$ y $M_6L_{12}L^a_6$). (L^i : ligando interno; L^a : ligando apical).

En el marco de las estructuras mostradas anteriormente, los clústeres hexanucleares octaédricos han atraído un interés significativo en la química de materiales debido a su considerable estabilidad estructural, su alta simetría y sus propiedades electrónicas únicas.

En las siguientes subsecciones se detallarán sus propiedades fisicoquímicas y sus aplicaciones en estos campos.

1.4.1. Clústeres hexanucleares

El descubrimiento de la fase Chevrel $A_xMo_6Q_8$ (Q = calcógeno, A = catión) por los científicos Roger Chevrel, Marcel Sergent y Jacques Prigent, del laboratorio de Química de Minerales de la Universidad de Rennes, en 1971⁹⁷ marcó el comienzo de una nueva era en la investigación química de los clústeres de haluros y calcohaluros de M_6 (M = Nb, Ta, Mo, W y Re), los cuales se preparan mediante rutas en estado sólido a alta temperatura (> 600 °C).⁹⁸ En estos clústeres, la unidad hexametálica la conforman seis átomos metálicos dispuestos en una geometría octaédrica, que está unida covalentemente a ligandos L^i (donde "i" indica interno), que cubren las caras o forman puentes en las aristas del octaedro, y se estabiliza mediante ligandos L^a (donde "a" indica apical) en posiciones terminales del octaedro, tal y como se muestra en la Figura 1.7. Las unidades M_6 pueden encontrarse de forma discreta o de forma condensada mediante ligandos o metales, que actúan de conectores de unidades clúster y constituyen los bloques de construcción esenciales para una amplia variedad de materiales inorgánicos, híbridos inorgánicos y orgánico-inorgánicos, así como nanomateriales soportados.^{89,93,94,99,100} En particular, los clústeres octaédricos de los metales de los grupos 5 y 6 integran, en función del tipo de metal, ligandos L^i de tipo halógeno en estructuras $M_6(\mu_2-L^i)_{12}$ (M = Ta, Nb) y calcógenos en unidades $M_6(\mu_3-L^i)_8$ (M = Mo, W, Figura 1.7).

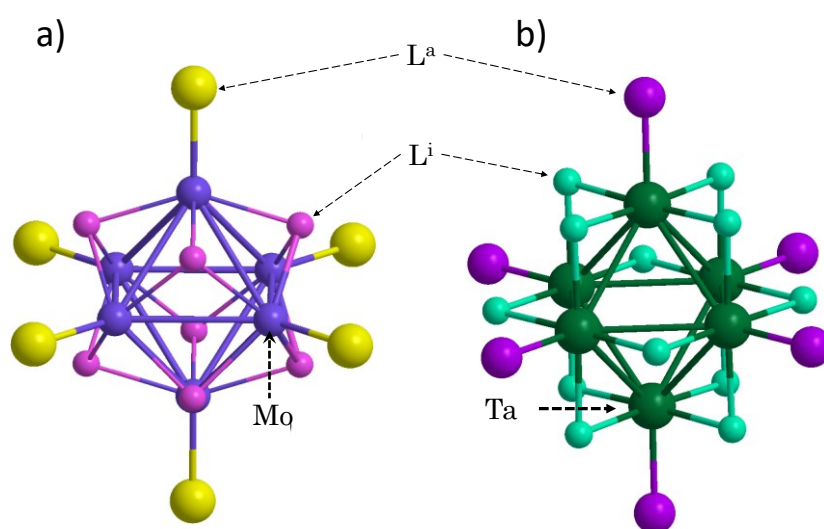


Figura 1.7. Estructuras básicas de clústeres metálicos octaédricos con halógenos (L^i). Los ligandos L^i π -dadores se coordinan en una disposición a) μ_3 en $M_6L^i_8$ y b) μ_2 en $M_6L^i_{12}$.

1.4.1.1. Clústeres octaédricos de molibdeno

La historia de los clústeres octaédricos de molibdeno halogenados comienza en 1945, cuando el químico sueco Henrik Brosset observó por primera vez estructuras metálicas complejas en soluciones de dicloruro de molibdeno, proponiendo la existencia de un núcleo de seis átomos de molibdeno dispuestos en forma octaédrica, unidos entre sí por enlaces metal-metal.¹⁰¹ En la década de 1970, se logró sintetizar el compuesto $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, estableciendo un modelo estructural fundamental para los estudios de clústeres metálicos. Posteriormente, en los años 80, se desarrollaron derivados halogenados, sustituyendo los ligandos terminales por otros halógenos como bromo o yodo, lo que amplió enormemente las posibilidades del diseño molecular.¹⁰¹ Durante las últimas 3 décadas, estos clústeres han resultado atractivos y versátiles desde el punto de vista de aplicación debido a su robustez y a sus propiedades fisicoquímicas.^{96,102,103}

Generalmente, los clústeres de fórmula general $[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-L}^i)_8\}\text{L}^a_6]^{n+/n-}$ (donde $\text{M} = \text{Mo}$ o W , $\text{L}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, $\text{L}^a =$ halógeno o ligando con átomo dador) poseen propiedades electroquímicas reductoras y generalmente procesos reversibles, muestran una ventana de absorción que abarca desde el UV hasta el visible del espectro electromagnético y presentan propiedades de fotoluminiscencia, destacándose por una emisión multicomponente que abarca desde la región visible hasta el NIR. Los compuestos moleculares basados en unidades $\{\text{Mo}_6(\mu_3\text{-L}^i)_8\}^{4+}$ son fosforescentes, con altos rendimientos cuánticos y largos tiempos de vida, que pueden llegar a durar desde algunas decenas hasta cientos de microsegundos.^{104,105} Esta fosforescencia en el rojo puede invertirse en procesos de transformación de energía, como procesos fotoelectroquímicos, la generación de oxígeno singlete, así como para aplicaciones de detección.^{106–109}

Las características fotofísicas observadas en un clúster octaédrico de Mo(II) dependen de tres factores clave: (i) la naturaleza del átomo dador en los ligandos terminales (externos), (ii) los ligandos halógenos internos que decoran la unidad clúster hexametálica, y (iii) los ligandos terminales y los sustituyentes orgánicos (que afectan tanto la electrónica como la estérica).¹¹⁰ Las propiedades ópticas y electrónicas de estos clústeres $[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-L}^i)_8\}\text{L}^a_6]^{n+/n-}$ está ligada a la composición química de los clústeres y se ha documentado una amplia variedad de complejos en los que L^a actúa como dador de oxígeno (como carboxilatos, alquinoxos, sulfonatos, nitrofenolatos, nitratos y nitritos), de nitrógeno (como CH_3CN , N_3^- , NCO^- , NCS^- , NCSe^- , y piridinas), así como de carbono, fósforo y azufre (como cianuros, alquilinos, fosfinas y tiolatos). Especialmente, los clústeres octaédricos de yoduro

de molibdeno son emisores rojos extraordinarios y mayor duración, lo que ha desencadenado posibilidades de aplicación prometedores, sobre todo en el campo de biomedicina.⁹³ Los estudios de las especies $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}^{\text{a}}_6]^{2-}$ con carboxilatos muestran una emisión más intensa y duradera en comparación con la emisión de los clústeres halogenados. Además, se ha encontrado que los complejos organometálicos $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe})^{\text{a}}_6]^{2-}$, *p*-toluenosulfonato $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)^{\text{a}}_6]^{2-}$ y los complejos nitrofenolato $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OR})^{\text{a}}_6]^{2-}$ (con R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-(NO}_2\text{)}$ o $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(NO}_2\text{)}_2$), así como los complejos inorgánicos con nitratos $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)^{\text{a}}_6]^{2-}$ y azidas $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)^{\text{a}}_6]^{2-}$, también exhiben una emisión relativamente intensa con espectros de emisión estrechos en el NIR.^{106,107,111} Los clústeres octaédricos de molibdeno estudiados en esta investigación se centran en los clústeres Mo_6I_8 funcionalizados con carboxilatos.

1.4.1.2. Clústeres octaédricos de tántalo

El trabajo iniciado por Chabrié en 1907¹¹² sobre los haluros de tántalo reducidos fue seguido por Chapin en 1910,¹¹³ quien demostró que la disolución en agua ácida del producto de la reducción de TaBr_5 y TaCl_5 mediante una amalgama de sodio produce $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En 1950 Vaughan y colaboradores identificaron la presencia de un clúster de Ta_6 rodeado por halógenos puenteando las aristas.¹¹⁴ Se observó que en disolución no se encontraban átomos pesados en las posiciones apicales, lo que sugiere que el núcleo del clúster $\{\text{Ta}_6\text{X}^{\text{i}}_{12}\}^{2+}$ (donde X se refiere a un halógeno) se estabiliza exclusivamente con moléculas de agua, formando la unidad $[\{\text{Ta}_6\text{X}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_6]^{2+}$.

En 1966 Burbank reveló, mediante difracción de rayos X de monocristal, que la estructura de $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ está basada en una unidad de clúster *trans*- $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\}\text{Cl}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]$ con orientación desordenada.¹¹⁵ Desde entonces diversos autores como B. Spreckelmeyer, H. Schäfer, N. Brničević, F. W. Koknat y colaboradores encontraron compuestos similares con la fórmula $\text{Ta}_6\text{L}_{14}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.^{116–119} Por su parte, Fleming y colaboradores sugirieron la existencia de varias especies cristalinas hidratadas con complejos $[\{\text{Ta}_6\text{L}^{\text{i}}_{12}\}\text{L}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]$, y demostraron que el contenido de agua en la celda unitaria varía según los métodos de preparación.¹²⁰ Investigadores como M. Sokolov y M. Vojnovic corroboraron que la disolución de $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ genera unidades $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_6]^{2+}$, que pueden cristalizarse con diversos cationes y aniones para formar compuestos como $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_6][\text{CuBr}_2\text{X}_2]$, $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_6](\text{SO}_4)\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Cs}[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_6]\text{Br}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.^{121,122}

En 1970, Hughes *et al.* destacaron que la cristalización de soluciones acuosas con clústeres $\{M_6L_{12}^i\}$ produce una variedad de derivados hidratados con la fórmula general $[(M_6L_{12}^i)L_{6-n}(H_2O)_n] \cdot mH_2O$.¹²³ Para $n = 4$, se han identificado al menos tres compuestos con diferentes niveles de hidratación ($m = 3, 4$ y 5), que influye significativamente en la estructura cristalina y las propiedades Raman.^{110,124}

La síntesis y aplicaciones de los clústeres de tántalo iodados, $\{Ta_6I_{12}\}^{n+}$, ha sido menos explorada. En 1939, Korösy¹²⁵ describió por primera vez la síntesis del cluster Ta_6I_{14} , que aunque en principio no se detalló su composición química, se observó que este producto producía disoluciones estables en agua que en la actualidad se asocian a la formación de clústeres con fórmula $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$. En 1965, el procedimiento de síntesis estándar para el precursor Ta_6I_{14} fue desarrollado por Schafer y su equipo y, este método consistió en la reducción de TaI_5 en presencia de Ta en una ampolla de tres secciones a temperaturas entre $575 - 635$ °C durante 1 semana.¹²⁶ Más recientemente, en 2019, Sokolov y colaboradores optimizaron este método agregando el Ta en exceso y reduciendo el tiempo de reacción a un total de 90 horas.¹²⁷ Luego, una vez obtenido el Ta_6I_{14} , fue posible obtener el $[(Ta_6I_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ tras un tratamiento con ultrasonidos y agua. Mediante metodologías similares, Wilmet y colaboradores describieron que la unidad clúster $\{Ta_6L_{12}^i\}^{2+}$ ($L = Br$) es estabilizada por moléculas de agua para formar finalmente el clúster $[(Ta_6Br_{12})Br^a_2(H_2O)_4]^{2+}$ (Figura 1.8).¹²⁴

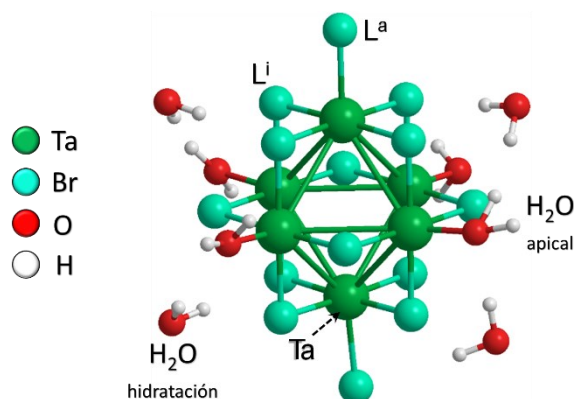


Figura 1.8. Representación de la geometría del modelo $trans-[(Ta_6L_{12})L^a_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ($L = Br$) basado en Wilmet y col.¹²⁴ L^i y L^a indican Ligando interno y Ligando apical, respectivamente.

Los clústeres octaédricos de tántalo de fórmula general $[(Ta_6L_{12})L^a_6]^{m+}$ contienen una unidad $Ta_6(\mu-L)_{12}$ ($L^i = Cl, Br, I$), en la que los haluros puentean las aristas del octaedro y cada átomo de Ta completa su esfera de coordinación con un ligando apical o terminal, L^a , que es generalmente un haluro o una molécula de disolvente (como H_2O o DMSO). De manera

general, estos clústeres presentan propiedades redox reductoras y casi-reversibles, lo que los convierte en materiales idóneos en aplicaciones electroquímicas, en la formación de sales de transferencia de carga y materiales híbridos funcionales.^{110,124,128} También exhiben la absorción de luz en la región del ultravioleta-visible.¹¹⁰

1.4.2. Aplicaciones de los clústeres octaédricos de Mo y Ta en fotosíntesis artificial

Los clústeres octaédricos son compuestos químicos interesantes que han ganado atención tanto en la investigación académica como en la industria debido a sus notables propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas. Recientemente, surgió un interés especial en desarrollar compuestos de clústeres hexanucleares de Mo con ligandos principalmente tipo carboxilato, que han mostrado los mayores rendimientos cuánticos y proporcionan estabilidad y robustez a la estructura del clúster. Además, se ha encontrado que estos clústeres exhiben propiedades catalíticas y fotocatalíticas muy interesantes.⁴⁶ Por ejemplo, se ha descrito que los clústeres $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{L}_6\}]^{2-}$ ($\text{L}^a = \text{F}, \text{OH}$) y $[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{L}^a = \text{OCOCH}_3, \text{OCOC}_2\text{F}_5, \text{OH}$) activan la molécula del agua fotocatalíticamente hacia la generación de hidrógeno en condiciones homogéneas y también soportados sobre superficies de OG y grafeno.^{109,129} Igualmente, los clústeres fotoactivos $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ han demostrado ser catalíticamente activos en la fotorreducción de CO_2 a metanol bajo irradiación de luz visible.^{48,130} En ambos casos, los compuestos de clúster Mo_6X_8 actúan también como fotosensibilizadores.

Los estudios fotocatalíticos descritos anteriormente sobre los clústeres octaédricos del grupo 5, se limitan al trabajo de Arnd Vogler y Horst Kunkely publicado en 1984, donde demostraron que el clúster de tántalo bromado, $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, es activo en la reducción fotoquímica del agua a H_2 y en presencia de HCl .¹³¹ Este descubrimiento abre nuevas posibilidades de aplicación de clústeres del grupo 5 en el campo de la fotocatalisis homogénea y en su incorporación en sólidos semiconductores dirigidos a fotosíntesis artificial.

1.5. Referencias

- (1) Organización de las Naciones Unidas - ONU. *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/> (accessed 2025-01-13).
- (2) Anastas, P. T.; Williamson, T. C. *Green Chemistry: An Overview*; 1996. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- (3) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (1), 301. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- (4) Fao, G. D.; Jiang, J. C. Theoretical Investigation of CO₂ Conversion on Corrugated g-C₃N₄ Surface Decorated by Single-Atom of Fe, Co, and Pd. *J. Mol. Catal.* **2022**, 526. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112402>.
- (5) Fan, W.; Zhang, Q.; Wang, Y. Semiconductor-Based Nanocomposites for Photocatalytic H₂ Production and CO₂ Conversion. *PCCP*. **2013**, 15 (8), 2632–2649. <https://doi.org/10.1039/c2cp43524a>.
- (6) Global Monitoring Laboratory; Lan, X.; Tans, P.; K.W. *Thoning: Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Version 2025-05*. https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/gl_data.html. <https://doi.org/https://doi.org/10.15138/9NOH-ZH07>.
- (7) The World Counts. *The World Counts*. <https://www.theworldcounts.com/about/the-project> (accessed 2025-01-13).
- (8) Dr. Xin Lan, N. and Dr. R. K. *Trends in CO₂*. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/> (accessed 2025-05-06).
- (9) Artz, J.; Müller, T. E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chem. Rev.* **2018**, 118 (2), 434. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435>.
- (10) Klankermayer, J.; Wesselbaum, S.; Beydoun, K.; Leitner, W. Selektive Katalytische Synthesen Mit Kohlendioxid Und Wasserstoff: Katalyse-Schach an Der Nahtstelle Zwischen Energie Und Chemie. *Angew. Chem.* **2016**, 128 (26), 7416. <https://doi.org/10.1002/ange.201507458>.
- (11) Seo, H.; Nguyen, L. V.; Jamison, T. F. Using Carbon Dioxide as a Building Block in Continuous Flow Synthesis. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361 (2), 247. <https://doi.org/10.1002/adsc.201801228>.
- (12) Park, J. H.; Yang, J.; Kim, D.; Gim, H.; Choi, W. Y.; Lee, J. W. Review of Recent Technologies for Transforming Carbon Dioxide to Carbon Materials. *Chemical Engineering Journal* **2022**, 427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130980>.
- (13) Alli, Y. A.; Oladoye, P. O.; Ejeromedoghene, O.; Bankole, O. M.; Alimi, O. A.; Omotola, E. O.; Olanrewaju, C. A.; Philippot, K.; Adeleye, A. S.; Ogunlaja, A. S. Nanomaterials as Catalysts for CO₂ Transformation into Value-Added Products: A Review. *Sci. Total Environ.* **2023**. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161547>.
- (14) Dey, S.; Sreenivasulu, A.; Veerendra, G. T. N.; Rao, K. V.; Babu, P. S. S. A. Renewable Energy Present Status and Future Potentials in India: An Overview. *Innov. Green Dev. Development* **2022**, 1 (1). <https://doi.org/10.1016/j.igd.2022.100006>.
- (15) Wu, C.; Zhang, X. P.; Sterling, M. Solar Power Generation Intermittency and Aggregation. *Sci. Rep.* **2022**, 12 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05247-2>.
- (16) Pourasl, H. H.; Barenji, R. V.; Khojastehnezhad, V. M. Solar Energy Status in the World: A Comprehensive Review. *Energy Rep.* **2023**, 10, 3474. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.10.022>.
- (17) Wakayama, Y.; Ariga, K. *System-Materials Nanoarchitectonics*; Naoki OHASHI, Ed.; Springer: Tsukuba, Japón, **2022**. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-56912-1>.
- (18) Wu, J.; Huang, Y.; Ye, W.; Li, Y. CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. *Adv. Sci.* **2017**, 4 (11). <https://doi.org/10.1002/advs.201700194>.
- (19) Li, X.; Wen, J.; Low, J.; Fang, Y.; Yu, J. Design and Fabrication of Semiconductor Photocatalyst for Photocatalytic Reduction of CO₂ to Solar Fuel. *Sci. China. Mater.* **2014**, 57 (1), 70. <https://doi.org/10.1007/s40843-014-0003-1>.
- (20) Kim, J. H.; Hansora, D.; Sharma, P.; Jang, J. W.; Lee, J. S. Toward Practical Solar Hydrogen Production-an Artificial Photosynthetic Leaf-to-Farm Challenge. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 1908–1971. <https://doi.org/10.1039/c8cs00699g>.

- (21) Ulmer, U.; Dingle, T.; Duchesne, P. N.; Morris, R. H.; Tavasoli, A.; Wood, T.; Ozin, G. A. Fundamentals and Applications of Photocatalytic CO₂ Methanation. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10996-2>.
- (22) Low, J.; Cheng, B.; Yu, J. Surface Modification and Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Performance of TiO₂: A Review. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *392*, 658. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>.
- (23) Huang, Q.; Yu, J.; Cao, S.; Cui, C.; Cheng, B. Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂ by Amine-Functionalized g-C₃N₄. *App. Surf. Sci.* **2015**, *358*, 350. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.082>.
- (24) Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Chorkendorff, I. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (12), 7610. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>.
- (25) Roux, Y.; Duboc, C.; Gennari, M. Molecular Catalysts for N₂ Reduction: State of the Art, Mechanism, and Challenges. *ChemPhysChem.* **2017**, *18* (19), 2606. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700665>.
- (26) Ong, W. J.; Tan, L. L.; Ng, Y. H.; Yong, S. T.; Chai, S. P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **2016**, *7159–7329*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- (27) Zhang, Y.; Heo, Y. J.; Lee, J. W.; Lee, J. H.; Bajgai, J.; Lee, K. J.; Park, S. J. Photocatalytic Hydrogen Evolution via Water Splitting: A Short Review. *Catalysts.* **2018**, *8* (12). <https://doi.org/10.3390/catal8120655>.
- (28) Arifin, K.; Majlan, E. H.; Wan Daud, W. R.; Kassim, M. B. Bimetallic Complexes in Artificial Photosynthesis for Hydrogen Production: A Review. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2012**, *37* (4), 3066. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.052>.
- (29) Wang, X.; Chen, X.; Thomas, A.; Fu, X.; Antonietti, M. Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic-Metal Hybrid Material. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (16), 1609. <https://doi.org/10.1002/adma.200802627>.
- (30) Liras, M.; Barawi, M.; De La Peña O'Shea, V. A. Hybrid Materials Based on Conjugated Polymers and Inorganic Semiconductors as Photocatalysts: From Environmental to Energy Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (22), 5454. <https://doi.org/10.1039/c9cs00377k>.
- (31) Sha, F.; Han, Z.; Tang, S.; Wang, J.; Li, C. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol over Non-Cu-Based Heterogeneous Catalysts. *ChemSusChem.* **2020**, *6160*. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002054>.
- (32) Mustafa, A.; Lougou, B. G.; Shuai, Y.; Wang, Z.; Tan, H. Current Technology Development for CO₂ Utilization into Solar Fuels and Chemicals: A Review. *J. Energy Chem.* **2020**, *96*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.01.023>.
- (33) Martin M. Halmann. Photoelectrochemical Reduction of Aqueous Carbon Dioxide on P-Type Gallium Phosphide in Liquid Junction Solar Cells. *Nature.* **1978**, *275* (5676), 115. <https://doi.org/doi.org/10.1038/275115a0>.
- (34) Tooru Inoue; Akira Fujishima; Satoshi Konishi and Kenichi Honda. Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders. *Nature.* **1979**, *277*, 637. <https://doi.org/10.1038/277637a0>.
- (35) Wang, T.; Guo, C.; Zhang, L.; Cao, X.; Niu, Y.; Li, J.; Akram, N.; Wang, J. Effect of Different CdS Morphologies on Photocatalytic Water Splitting Performance of CdS@ZIF-67 Composites. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2023**, *48* (58), 22021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.111>.
- (36) Prasad, C.; Madkhali, N.; Won, J. S.; Lee, J. E.; Sangaraju, S.; Choi, H. Y. CdS Based Heterojunction for Water Splitting: A Review. *Mater. Sci. Eng. B.* **2023**. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116413>.
- (37) Wang, W.; Yu, J. C.; Shen, Z.; Chan, D. K. L.; Gu, T. G-C₃N₄ Quantum Dots: Direct Synthesis, Upconversion Properties and Photocatalytic Application. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (70), 10148. <https://doi.org/10.1039/c4cc02543a>.
- (38) Cai, J.; Shen, J.; Zhang, X.; Ng, Y. H.; Huang, J.; Guo, W.; Lin, C.; Lai, Y. Light-Driven Sustainable Hydrogen Production Utilizing TiO₂ Nanostructures: A Review. *Small Methods.* **2019**. <https://doi.org/10.1002/smtd.201800184>.

- (39) Castañeda, C.; Tzompantzi, F.; Gómez, R.; Rojas, H. Enhanced Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and 2,4-Dichlorophenol on in Situ Phosphated Sol-Gel TiO₂. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, *91* (8), 2170. <https://doi.org/10.1002/jctb.4943>.
- (40) Liu, Y.; Miao, C.; Yang, P.; He, Y.; Feng, J.; Li, D. Synergetic Promotional Effect of Oxygen Vacancy-Rich Ultrathin TiO₂ and Photochemical Induced Highly Dispersed Pt for Photoreduction of CO₂ with H₂O. *Appl. Catal. B.* **2019**, *244*, 919. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.028>.
- (41) Bie, C.; Zhang, L.; Yu, J. 4 - Graphene Oxide-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction. In *Graphene Oxide-Metal Oxide and other Graphene Oxide-Based Composites in Photocatalysis and Electrocatalysis; Metal Oxides.* **2022**, 93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824526-2.00004-0>.
- (42) Kuang, Y.; Shang, J.; Zhu, T. Photoactivated Graphene Oxide to Enhance Photocatalytic Reduction of CO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2020**, *12* (3), 3580. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18899>.
- (43) Bhandari, D.; Lakhani, P.; Modi, C. K. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) as an Emerging Photocatalyst for Sustainable Environmental Applications: A Comprehensive Review. *RSC Sustainability.* **2023**, 265. <https://doi.org/10.1039/d3su00382e>.
- (44) Kumar, P.; Mungse, H. P.; Cordier, S.; Boukherroub, R.; Khatri, O. P.; Jain, S. L. Hexamolybdenum Clusters Supported on Graphene Oxide: Visible-Light Induced Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide into Methanol. *Carbon N Y* **2015**, *94*, 91. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.029>.
- (45) Casanova-Chafer, J.; Llobet, E.; Feliz, M. Graphene Decorated With Mo₃S₇ Clusters for Sensing CO₂. *Adv. Mater. Interfaces.* **2024**. <https://doi.org/10.1002/admi.202400590>.
- (46) Puche, M.; García-Aboal, R.; Mikhaylov, M. A.; Sokolov, M. N.; Atienzar, P.; Feliz, M. Enhanced Photocatalytic Activity and Stability in Hydrogen Evolution of Mo₆ Iodide Clusters Supported on Graphene Oxide. *Nanomaterials* **2020**, *10* (7), 1. <https://doi.org/10.3390/nano10071259>.
- (47) Kalidasan, K.; Mallapur, S.; Munirathnam, K.; Nagarajaiah, H.; Reddy, M. B. M.; Kakarla, R. R.; Raghu, A. V. Transition Metals-Doped g-C₃N₄ Nanostructures as Advanced Photocatalysts for Energy and Environmental Applications. *Chemosphere.* **2024**, 352. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141354>.
- (48) Fujishima Akira; Honda Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature.* **1972**, *238*, 37. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (49) Gupta, A.; Likozar, B.; Jana, R.; Chanu, W. C.; Singh, M. K. A Review of Hydrogen Production Processes by Photocatalytic Water Splitting – From Atomistic Catalysis Design to Optimal Reactor Engineering. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2022**, 33282. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.210>.
- (50) Nadeem, M. A.; Khan, M. A.; Ziani, A. A.; Idriss, H. An Overview of the Photocatalytic Water Splitting over Suspended Particles. *Catalysts.* **2021**, *11* (1), 1–25. <https://doi.org/10.3390/catal11010060>.
- (51) Chen, L.; Maigbay, M. A.; Li, M.; Qiu, X. Synthesis and Modification Strategies of G-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Applications. *Adv. Powder Mater.* **2024**, 100150. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100150>.
- (52) Li, J.; Wu, N. Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: A Review. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 1360. <https://doi.org/10.1039/c4cy00974f>.
- (53) Huerta-Flores, A. M.; Ruiz-Zepeda, F.; Eyovge, C.; Winczewski, J. P.; Vandichel, M.; Gaberšček, M.; Boscher, N. D.; Gardeniers, H. J. G. E.; Torres-Martínez, L. M.; Susarrey-Arce, A. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Splitting on Ta₂O₅/SrZrO₃ Heterostructures Decorated with Cu_xO/RuO₂ Cocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2022**, *14* (28), 31767. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c02520>.
- (54) Gurylev, V. A Review on the Development and Advancement of Ta₂O₅ as a Promising Photocatalyst. *Mater. Today Sustain.* **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100131>.
- (55) Patial, S.; Hasija, V.; Raizada, P.; Singh, P.; Khan Singh, A. A. P.; Asiri, A. M. Tunable Photocatalytic Activity of SrTiO₃ for Water Splitting: Strategies and Future Scenario. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8* (3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103791>.
- (56) Murthy, D. H. K.; Nandal, V.; Furube, A.; Seki, K.; Katoh, R.; Lyu, H.; Hisatomi, T.; Domen, K.; Matsuzaki, H. Origin of Enhanced Overall Water Splitting Efficiency in Aluminum-Doped SrTiO₃ Photocatalyst. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13* (40). <https://doi.org/10.1002/aenm.202302064>.

- (57) Sivula, K.; Zboril, R.; Le Formal, F.; Robert, R.; Weidenkaff, A.; Tucek, J.; Frydrych, J.; Grätzel, M. Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (21), 7436–7444. <https://doi.org/10.1021/ja101564f>.
- (58) Chen, S. H.; Jiang, Y. S.; Lin, H. Y. Easy Synthesis of BiVO₄ for Photocatalytic Overall Water Splitting. *ACS Omega*. **2020**, *5* (15), 8927. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00699>.
- (59) Pihosh, Y.; Turkevych, I.; Mawatari, K.; Uemura, J.; Kazoe, Y.; Kosar, S.; Makita, K.; Sugaya, T.; Matsui, T.; Fujita, D.; Tosa, M.; Kondo, M.; Kitamori, T. Photocatalytic Generation of Hydrogen by Core-Shell WO₃/BiVO₄ Nanorods with Ultimate Water Splitting Efficiency. *Sci Rep* **2015**, *5*. <https://doi.org/10.1038/srep11141>.
- (60) Ohno, T.; Bai, L.; Hisatomi, T.; Maeda, K.; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting Using Modified GaN:ZnO Solid Solution under Visible Light: Long-Time Operation and Regeneration of Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (19), 8254. <https://doi.org/10.1021/ja302479f>.
- (61) 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. <https://doi.org/10.1021/ja0518777>.
- (62) Jelinska, A.; Bienkowski, K.; Jadwiszczak, M.; Pisarek, M.; Strawski, M.; Kurzydowski, D.; Solarska, R.; Augustynski, J. Enhanced Photocatalytic Water Splitting on Very Thin WO₃ Films Activated by High-Temperature Annealing. *ACS Catal.* **2018**, *8* (11), 10573–10580. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03497>.
- (63) Wang, F.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. Doping of WO₃ for Photocatalytic Water Splitting: Hints from Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C*. **2012**, *116* (16), 8901. <https://doi.org/10.1021/jp300867j>.
- (64) Reli, M.; Ambrožová, N.; Valášková, M.; Edelmannová, M.; Čapek, L.; Schimpf, C.; Motylenko, M.; Rafaja, D.; Kočí, K. Photocatalytic Water Splitting over CeO₂/Fe₂O₃/Ver Photocatalysts. *Energy Convers. Manag.* **2021**, *238*. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114156>.
- (65) Qingqing Li, Lianpeng Song, Zhong Liang, Mingzi Sun, Tong Wu, Bolong Huang, Fenf Luo, Yaping Du and Chun-Hua Yan. A Review on CeO₂-Based Electrocatalyst and Photocatalyst in Energy Conversion. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2021**, *2*, 2170004. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aesr.202170004>.
- (66) Yan, X.; Xia, M.; Liu, H.; Zhang, B.; Chang, C.; Wang, L.; Yang, G. An Electron-Hole Rich Dual-Site Nickel Catalyst for Efficient Photocatalytic Overall Water Splitting. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37358-3>.
- (67) Ishikawa, A.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. Oxysulfide Sm₂Ti₂S₂O₅ as a Stable Photocatalyst for Water Oxidation and Reduction under Visible Light Irradiation ($\lambda \leq 650$ nm). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (45), 13547–13553. <https://doi.org/10.1021/ja0269643>.
- (68) Xiao, J.; Nishimae, S.; Veqizo, J. J. M.; Nakabayashi, M.; Hisatomi, T.; Li, H.; Lin, L.; Shibata, N.; Yamakata, A.; Inoue, Y.; Domen, K. Enhanced Overall Water Splitting by a Zirconium-Doped TaON-Based Photocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (17). <https://doi.org/10.1002/anie.202116573>.
- (69) Avcioglu, C.; Avcioglu, S.; Bekheet, M. F.; Gurlo, A. Photocatalytic Overall Water Splitting by SrTiO₃: Progress Report and Design Strategies. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *1134*. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03280>.
- (70) Takata, T.; Jiang, J.; Sakata, Y.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Nandal, V.; Seki, K.; Hisatomi, T.; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting with a Quantum Efficiency of Almost Unity. *Nature*. **2020**, *581* (7809), 411. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2278-9>.
- (71) Meng, A.; Zhu, B.; Zhong, B.; Zhang, L.; Cheng, B. Direct Z-Scheme TiO₂/CdS Hierarchical Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Production Activity. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *422*, 518. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.028>.
- (72) Fu, C.; Wang, G.; Huang, Y.; Chen, Y.; Yuan, H.; Ang, Y. S.; Chen, H. Two-Dimensional CdS/SnS₂ heterostructure: A Highly Efficient Direct Z-Scheme Water Splitting Photocatalyst. *PCCP*. **2022**, *24* (6), 3826. <https://doi.org/10.1039/d1cp04679a>.
- (73) Yu, J.; Qi, L.; Jaroniec, M. Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets. *J. Phys. Chem. C*. **2010**, *114* (30), 13118. <https://doi.org/10.1021/jp104488b>.
- (74) Zhang, J.; Jiang, X.; Huang, J.; Lu, W.; Zhang, Z. Plasmon-Enhanced Photocatalytic Overall Water-Splitting over Au Nanoparticle-Decorated CaNb₂O₆ Electrospun Nanofibers. *J. Mater. Chem. A*. **2022**, *10* (37), 20048. <https://doi.org/10.1039/d2ta05332b>.

- (75) Zhang, Y.; Zhang, X. G.; Yang, S.; Peng, H.; Fan, T.; Huang, Z.; Xue, F.; Yang, T.; Liu, S.; Chen, Z.; Kong, Q.; Hu, Z.; Chan, T. S.; Yi, X.; Huang, X. Strong Synergy between Pd Single Atom and Zn Vacancy Boosts Photocatalytic Pure Water Splitting. *Solar RRL*. **2024**, *8* (11). <https://doi.org/10.1002/solr.202400194>.
- (76) Fadlalla, M. I.; Babu, S. G. Role of Graphene in Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Production. In *Graphene-based Nanotechnologies for Energy and Environmental Applications*; Elsevier, **2019**, 81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815811-1.00005-3>.
- (77) Albero, J.; Mateo, D.; García, H. Graphene-Based Materials as Efficient Photocatalysts for Water Splitting. *Molecules*. MDPI AG. **2019**. <https://doi.org/10.3390/molecules24050906>.
- (78) Liu, X.; Yang, X.; Cui, J.; Wu, C.; Sun, Y.; Du, X.; Chen, J.; Ye, J.; Liu, L. Ni Coated with N-Doped Graphene Layer as Active and Stable H₂ Evolution Cocatalysts for Photocatalytic Overall Water Splitting. *ACS Catal.* **2023**, *13* (21), 14314–14323. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c03405>.
- (79) Sahani, S.; Malika Tripathi, K.; Il Lee, T.; Dubal, D. P.; Wong, C. P.; Chandra Sharma, Y.; Young Kim, T. Recent Advances in Photocatalytic Carbon-Based Materials for Enhanced Water Splitting under Visible-Light Irradiation. *Energy Convers. Manag.* **2022**, 252. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.115133>.
- (80) Bai, Y.; Hippalgaonkar, K.; Sprick, R. S. Organic Materials as Photocatalysts for Water Splitting. *J. Mater. Chem. A. Mater.* **2021**, *9* (30), 16222–16232. <https://doi.org/10.1039/d1ta03710b>.
- (81) Wang, C.; Xie, J.; Chen, N.; Chen, W.; Bai, P.; Wang, H. Non-Noble-Metal Catalyst of Cu/g-C₃N₄ for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (12), 13796. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02551>.
- (82) Ye, S.; Wang, R.; Wu, M. Z.; Yuan, Y. P. A Review on G-C₃N₄ for Photocatalytic Water Splitting and CO₂ Reduction. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 358, 15. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.173>.
- (83) Mehtab, A.; Alshehri, S. M.; Ahmad, T. Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Water Splitting by Porous G-C₃N₄ Nanosheets for Hydrogen Generation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5* (9), 12656. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c02460>.
- (84) Navalón, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Álvaro, M.; Ferrer, B.; García, H. Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Solar-Driven Overall Water Splitting. *Chem. Rev.* **2023**, 445–490. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00460>.
- (85) Chen, D.; Zheng, Y. T.; Huang, N. Y.; Xu, Q. Metal-Organic Framework Composites for Photocatalysis. *EnergyChem.* **2024**. 100115. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2023.100115>.
- (86) Sun, K.; Qian, Y.; Jiang, H. L. Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Water Splitting and CO₂ Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 135, e202217565. <https://doi.org/10.1002/anie.202217565>.
- (87) Tahir, M.; Sherryina, A.; Mansoor, R.; Khan, A. A.; Tasleem, S.; Tahir, B. Titanium Carbide MXene Nanostructures as Catalysts and Cocatalysts for Photocatalytic Fuel Production: A Review. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, 18. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c03112>.
- (88) Murali, G.; Reddy Modigunta, J. K.; Park, Y. H.; Lee, J. H.; Rawal, J.; Lee, S. Y.; In, I.; Park, S. J. A Review on MXene Synthesis, Stability, and Photocatalytic Applications. *ACS Nano.* **2022**, 13370. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c04750>.
- (89) Perrin, C. Octahedral Clusters in Transition Element Chemistry. *J. Alloys Compd.* **1997**, 262–263, 10.
- (90) Vorotnikova, N. A.; Alekseev, A. Y.; Vorotnikov, Y. A.; Evtushok, D. V.; Molard, Y.; Amela-Cortes, M.; Cordier, S.; Smolentsev, A. I.; Burton, C. G.; Kozhin, P. M.; Zhu, P.; Topham, P. D.; Mironov, Y. V.; Bradley, M.; Efremova, O. A.; Shestopalov, M. A. Octahedral Molybdenum Cluster as a Photoactive Antimicrobial Additive to a Fluoroplastic. *Mater. Sci. Eng. C.* **2019**, *105*, 110150. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110150>.
- (91) Efremova, O. A.; Vorotnikov, Y. A.; Brylev, K. A.; Vorotnikova, N. A.; Novozhilov, I. N.; Kuratieva, N. V.; Edeleva, M. V.; Benoit, D. M.; Kitamura, N.; Mironov, Y. V.; Shestopalov, M. A.; Sutherland, A. J. Octahedral Molybdenum Cluster Complexes with Aromatic Sulfonate Ligands. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (39), 15427. <https://doi.org/10.1039/c6dt02863b>.
- (92) Hay, D. N. T.; Messerle, L. Low-Temperature, High Yield Synthesis, and Convenient Isolation of the High-Electron-Density Cluster Compound Ta₆Br₁₄*8H₂O for Use in Biomacromolecular Crystallographic Phase Determination. *J. Struct. Biol.* **2002**, 139, 147. [https://doi.org/10.1016/S1047-8477\(02\)00501-4](https://doi.org/10.1016/S1047-8477(02)00501-4).

- (93) Mikhaylov, M. A.; Sokolov, M. N. Molybdenum Iodides – from Obscurity to Bright Luminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4181. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900630>.
- (94) Cordier, S.; Dorson, F.; Grasset, F.; Molard, Y.; Fabre, B.; Haneda, H.; Sasaki, T.; Mortier, M.; Ababou-Girard, S.; Perrin, C. Novel Nanomaterials Based on Inorganic Molybdenum Octahedral Clusters. *J. Clust. Sci.* **2009**, 20, 9. <https://doi.org/10.1007/s10876-008-0224-3>.
- (95) Cotton F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorg. Chem.* **1964**, 3 (9), 1217.
- (96) Nguyen, N. T. K.; Lebastard, C.; Wilmet, M.; Dumait, N.; Renaud, A.; Cordier, S.; Ohashi, N.; Uchikoshi, T.; Grasset, F. A Review on Functional Nanoarchitectonics Nanocomposites Based on Octahedral Metal Atom Clusters (Nb₆, Mo₆, Ta₆, W₆, Re₆): Inorganic 0D and 2D Powders and Films. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2022**, 547. <https://doi.org/10.1080/14686996.2022.2119101>.
- (97) Chevrel, R.; Sergent, M.; Prigent, J. Sur de Nouvelles Phases SulfurCes Ternaires Du MolybdCne. *J. Solid. State. Chem.* **1971**, 3, 515.
- (98) Perrin, A.; Perrin, C. The Molybdenum and Rhenium Octahedral Cluster Chalcogenides in Solid State Chemistry: From Condensed to Discrete Cluster Units. *C. R. Chim.* **2012**, 15 (9), 815. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.07.004>.
- (99) BAKER GREGORY L; GHOSH RUBY N; OSBORN D. J.III. Sol-Gel Encapsulated Hexanuclear Clusters for Oxygen Sensing by Optical Techniques. **2010**. <http://www.solgel.com/articles/June>.
- (100) Ramirez-Tagle, R.; Arratia-Pérez, R. Electronic Structure and Molecular Properties of the [Mo₆X₈L₆]²⁻; X = Cl, Br, I; L = F, Cl, Br, I Clusters. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 460 (4–6), 438. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.035>.
- (101) Perrin, C.; Perrin, A.; Fenske, D. New Molecular Architectures Built from Metallic Nanoclusters. *C. R. Chim.* **2005**, 8 (11–12), 1709. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.06.004>.
- (102) Kamiguchi, S.; Nagashima, S.; Chihara, T. Characterization of Catalytically Active Octahedral Metal Halide Cluster Complexes. *Metals (Basel)*. **2014**, 4 (2), 84. <https://doi.org/10.3390/met4020084>.
- (103) Naumov, N. G.; Brylev, K. A.; Mironov, Y. V.; Cordier, S.; Fedorov, V. E. Octahedral Clusters with Mixed Inner Ligand Environment: Self-Assembly, Modification and Isomerism. *J. Struct. Chem.* **2014**, 55 (8), 1371. <https://doi.org/10.1134/S0022476614080010>.
- (104) Vorotnikova, N. A.; Vorotnikov, Y. A.; Novozhilov, I. N.; Syrovashin, M. M.; Nadolinny, V. A.; Kuratieva, N. V.; Benoit, D. M.; Mironov, Y. V.; Walton, R. I.; Clarkson, G. J.; Kitamura, N.; Sutherland, A. J.; Shestopalov, M. A.; Efremova, O. A. 23-Electron Octahedral Molybdenum Cluster Complex [{Mo₆I₈}Cl₆]⁻. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (2), 811. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02760>.
- (105) Cordier, S.; Grasset, F.; Molard, Y.; Amela-Cortes, M.; Boukherroub, R.; Ravaine, S.; Mortier, M.; Ohashi, N.; Saito, N.; Haneda, H. Inorganic Molybdenum Octahedral Nanosized Cluster Units, Versatile Functional Building Block for Nanoarchitectonics. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2015**, 25 (2), 189. <https://doi.org/10.1007/s10904-014-0112-2>.
- (106) Mikhailov, M. A.; Brylev, K. A.; Abramov, P. A.; Sakuda, E.; Akagi, S.; Ito, A.; Kitamura, N.; Sokolov, M. N. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of {Mo₆I₈}⁴⁺ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (17), 8437. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01042>.
- (107) Szczepura, L. F.; Edwards, J. A.; Cedeño, D. L. Luminescent Properties of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Clusters Containing Thiolate Ligands. *J. Clust. Sci.* **2009**, 20, 105. <https://doi.org/10.1007/s10876-008-0214-5>.
- (108) Ghosh, R. N.; Baker, G. L.; Ruud, C.; Nocera, D. G. Fiber-Optic Oxygen Sensor Using Molybdenum Chloride Cluster Luminescence. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 2885. <https://doi.org/10.1063/1.125180>.
- (109) Feliz, M.; Puche, M.; Atienzar, P.; Concepción, P.; Cordier, S.; Molard, Y. In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem*. **2016**, 9 (15), 1963. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600381>.
- (110) Shamshurin, M. V.; Martynova, S. A.; Sokolov, M. N.; Benassi, E. Niobium and Tantalum Octahedral Halides: Vibrational Properties and Intra-Cluster Interactions. *Polyhedron*. **2022**, 226. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116107>.

- (111) Szczepura, L. F.; Ketcham, K. A.; Ooro, B. A.; Edwards, J. A.; Templeton, J. N.; Cedeño, D. L.; Jircitano, A. J. Synthesis and Study of Hexanuclear Molybdenum Clusters Containing Thiolate Ligands. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (16), 7271. <https://doi.org/10.1021/ic800613d>.
- (112) M C Chabrière. CHIMIE MINÉRALE - Sur un nouveau chlorure de tantale. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1907**, 144, 804.
- (113) William H Chapin. Halide Bases of Tantalum. *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, 323.
- (114) Philip Vaughan, B. 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**, 9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01168a028>.
- (115) R D Burbank. Crystallographic Evidence for Nonequivalent Ligand Fields in Tantalum Subchloride. *Inorg. Chem.* **1966**, 5 (9), 1491. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic50043a005>.
- (116) 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 (1), 1699. <https://doi.org/10.1021/ic50137a032>
- (117) Spreckelmey Er, V. B. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 84LXVI1) Wasserhaltige Verbindungen Mit $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ -Gruppen (Me = Nb, Ta; X = Cl, Br). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 147. <https://doi.org/10.1002/zaac.19723920103>.
- (118) Barth, J. A.; Nevenka R N I, V. B.; Schafer, H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 87 [1–3] Die Reaktion der Komplexe $[\text{M}_6\text{X}_{12}]\text{X}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) mit Natronlauge. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441, 219. <https://doi.org/10.1002/zaac.19784410125>.
- (119) Harald Schäfer; Brigitte Plautz; Hartmut Plautz Beiträge Zur Chemie Der Elemente Niob Und Tantal. 84⁺ Die Niob- und Tantal Komplexe $[\text{Me}_6\text{X}'_{12}]\text{X}^a_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit Me = Nb, Ta; X' = Cl, Br; X^a = Cl, Br, J). *Z Anorg Allg Chem.* **1972**, 392 (1), 10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/zaac.19723920103>.
- (120) Peter B. Fleming; John Louis Meyer; W. K. Grindstaff; Robert E. McCarley. Chemistry of Polynuclear Metal Halides. VIII. Infrared Spectra of Some $\text{Nb}_6\text{X}_{12}^{n+}$ and $\text{Ta}_6\text{X}_{12}^{n+}$ Derivatives. *Inorg. Chem.* **1970**, 9 (1), 1769. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic50089a033>.
- (121) Vojnović, M.; Jozić, D.; Giester, G.; Perić, B.; Planinić, P.; Brničević, N. Bis(Tetramethylammonium) Hexa-Aquadodeca- μ -Bromo-Octahydrohexatantalum Tetrabromide Dihydrate. *Acta Crystallogr. C.* **2002**, 58 (4), m219. <https://doi.org/10.1107/S0108270102001841>.
- (122) Sokolov, M. N.; Abramov, P. A.; Mikhailov, M. A.; Peresypkina, E. V.; Virovets, A. V.; Fedin, V. P. Simplified Synthesis and Structural Study of $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}$ Clusters. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636 (8), 1543. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000030>.
- (123) Hughes, B. G.; Meyer, J. L.; Fleming, P. B.; Mccarley, R. E. Chemistry of Polynuclear Metal Halides. III. Synthesis of Some Niobium and Tantalum $\text{M}_6\text{X}_{12}^{n+}$ Cluster Derivatives. *Inorg. Chem.* **1970**, 9 (6), 1343. <https://doi.org/10.1021/ic50088a010>
- (124) 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. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (23), 8002. <https://doi.org/10.1039/d0dt04200e>.
- (125) F. Korösy. Reaction of Tantalum, Columbium and Vanadium with Iodine. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61 (4), 838. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01873a018>.
- (126) Dietrich Bauer; Hans Georg Schnering; Harald Schäfer. BEITRAGE ZUR CHEMIE DER ELEMENTE NIOB UND TANTAL. *J. Less-Common Met.* **1965**, 8 (6), 388. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5088\(65\)90079-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5088(65)90079-2).
- (127) 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. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00364>.
- (128) Lemoine P.; Halet J. F.; Cordier S. Inorganic Niobium and Tantalum Octahedral Cluster Halide Compounds with Three-Dimensional Frameworks: A Review on Their Crystallographic and Electronic Structures. In

- Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry.*; Halet J. F., Ed.; Springer, Cham, **2019**; 180. https://doi.org/doi.org/10.1007/430_2019_39.
- (129) 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. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02529>.
- (130) Kumar, P.; Kumar, S.; Cordier, S.; Paofai, S.; Boukherroub, R.; Jain, S. L. Photoreduction of CO₂ to Methanol with Hexanuclear Molybdenum [Mo₆Br₁₄]²⁻ Cluster Units under Visible Light Irradiation. *RSC Adv.* **2014**, *4* (20), 10420. <https://doi.org/10.1039/c3ra47255h>.
- (131) Vogler, A.; Kunkely, H. Photolysis of the Tantalum Cluster Ta₆Br₁₂²⁺ in Aqueous Acidic Solution. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1460. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic00178a012>.

2. Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

2.2. Objetivos específicos

“La investigación es lo que estoy haciendo cuando no sé lo que estoy haciendo.”

Wernher von Braun

El desarrollo de esta tesis doctoral involucra el diseño y preparación de catalizadores altamente selectivos que puedan llevar a cabo transformaciones de fotosíntesis artificial para la obtención efectiva de combustibles limpios y otros productos de alto valor añadido, teniendo en cuenta los principios de la química verde.

2.1. Objetivo General

El objetivo principal de la investigación fue preparar catalizadores moleculares basados en clústeres hexanucleares tipo $\text{Mo}_6\text{L}_8^{\text{I}}\text{L}_6^{\text{A}}$ y $\text{Ta}_6\text{L}_{12}^{\text{I}}\text{L}_6^{\text{A}}$ de tamaño nanométrico ($\text{L}^{\text{I}} = \text{I}$ o Br y $\text{L}^{\text{A}} =$ ligando apical), así como sus derivados nanoestructurados con óxido de grafeno (OG) y nitruro de carbono ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), para su utilización en la transformación, promovida por luz solar, de las moléculas de CO_2 y H_2O en productos de interés industrial y energético.

2.2. Objetivos Específicos

- Diseñar y sintetizar nanomateriales híbridos, tanto moleculares como soportados, basados en clústeres octaédricos de Mo_6 y Ta_6 con halógenos.
- Identificar las propiedades ópticas y luminiscentes de los nanomateriales híbridos, tanto moleculares como soportados, así como su caracterización estructural y textural, mediante técnicas espectrométricas, espectroscópicas y de rayos X.
- Determinar y optimizar las condiciones fotocatalíticas de reacción para la transformación selectiva de CO_2 y H_2O en productos de valor añadido, considerando los resultados obtenidos de los estudios fotofísicos, espectroscópicos y de reactividad química, así como estudiar el mecanismo y el potencial catalítico de los sistemas propuestos en fotosíntesis artificial.

3. Sección Experimental

3. Sección experimental

3.1. Productos Químicos

3.2. Procedimientos de síntesis de materiales

3.2.1. Síntesis de los clústeres octaédricos de molibdeno y tántalo

3.2.2. Síntesis de los soportes: nitruro de carbono y óxido de grafeno

3.2.3. Síntesis de los materiales híbridos

3.3. Técnicas de caracterización

3.4. Metodologías de estudio de los materiales en procesos de fotosíntesis artificial

3.5. Técnicas de seguimiento de las reacciones fotocatalíticas

3.6. Diseño de experimentos

3.7. Referencias

En la presente tesis doctoral se planteó una investigación experimental, cualitativa y cuantitativa, orientada a la obtención de clústeres octaédricos de molibdeno y tántalo con halógenos soportados en nitruro de carbono ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) y óxido de grafeno (OG), respectivamente, con propiedades fotocatalíticas altamente eficientes para la transformación de CO_2 en productos de valor agregado y la generación de H_2 proveniente de la reducción de la molécula del agua. El presente capítulo describe los métodos de síntesis, las técnicas de caracterización fisicoquímicas y el diseño experimental empleados para el análisis de los materiales obtenidos. De igual forma, se incluye la descripción en detalle de los procedimientos utilizados en el estudio de la actividad fotocatalítica de estos materiales en los procesos de fotosíntesis artificial, específicamente en la transformación de CO_2 y en la generación de H_2 , así como los equipos empleados para la identificación y cuantificación de estos. Es importante comentar que la presente tesis de doctorado surge de estudios previos adelantados en nuestro grupo de investigación, los cuales permitieron establecer que los clústeres octaédricos y los soportes seleccionados son activos en diferentes reacciones fotocatalíticas, donde se emplearon como catalizadores o fotocatalizadores en reacciones similares a las evaluadas en esta investigación.

3.1. Productos Químicos.

El bromuro de estaño (II) (SnBr_2 , reactivo ACS 99%), ácido bromhídrico (HBr, reactivo ACS 48%), el bromuro de tántalo (V) (TaBr_5 , reactivo ACS $\geq 99\%$), el bromuro de potasio (KBr, pureza $\geq 99\%$, reactivo ACS), los gránulos de galio (Ga, pureza $\geq 99\%$), el yoduro de cesio (CsI, reactivo ACS 100%), el molibdeno en polvo (Mo, reactivo ACS 99.95%), el yodo (I_2 , reactivo ACS 99.9%), el yoduro de tetrabutilamonio ($(\text{Et}_4\text{N})\text{I}$, reactivo ACS 98%), el nitrato de plata (AgNO_3 , reactivo ACS 99.9%), el acetato de sodio (CH_3COONa , reactivo ACS 99%), el cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, reactivo ACS 97%), el yoduro de cesio (CsI, Reactivo ACS 99.9%) y la trietanolamina (TEOA, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, reactivo ACS $> 99\%$) se obtuvieron por medios comerciales (Sigma Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania). La 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, 99% Acros Organics - Melamina) se obtuvo de la casa comercial Scharlab.

Los solventes tales como metanol (CH_3OH , reactivo ACS, $> 99.8\%$), acetonitrilo (CH_3CN , reactivo ACS $\geq 99\%$), diclorometano (CH_2Cl_2 , reactivo ACS $> 99.8\%$), acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, reactivo ACS $\geq 99\%$) y el éter etílico ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, reactivo ACS 98%) se obtuvieron de recursos comerciales (Sigma-Aldrich). El tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, CHROMASOLV™ Plus, libre de inhibidores, para HPLC, $\geq 99.9\%$, Honeywell Riedel-de Haën) se secó y desoxigenó a

través de columnas comerciales empaquetadas con un catalizador de CuO – alúmina y tamices moleculares e integradas en un sistema de purificación de disolventes (SPS) modelo MBraun y en atmósfera de nitrógeno. El agua ultrapura se obtuvo mediante el sistema de purificación de agua tipo 1 Milli-Q® EQ 7000.

3.2. Procedimientos de síntesis de materiales

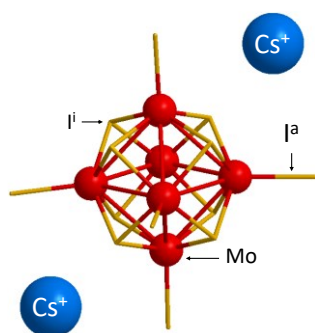
La metodología general de síntesis en estado sólido consistió en introducir los reactivos en ampollas de cuarzo y en caja seca (modelo MBraun) y, una vez en campana extractora, realizar ciclos de vacío y llenado de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido para, finalmente, sellar la ampolla a vacío e introducirla en un horno tubular a la temperatura programada y durante el tiempo establecido.

Las reacciones en disolución se realizaron en atmósfera inerte de nitrógeno utilizando las técnicas estándar de Schlenk, a menos que se indique lo contrario. Todos los materiales fueron caracterizados estructural, textural, morfológica y espectroscópicamente mediante las técnicas que se describen en la sección 3.3 y los resultados se presentan en los capítulos 4, 5 y 6.

3.2.1. Síntesis de los clústeres octaédricos de molibdeno y tántalo

La síntesis de los complejos clúster detallados en esta tesis doctoral requiere la preparación de sus precursores. Todos los materiales se han elaborado siguiendo los procedimientos experimentales ya establecidos y documentados en la literatura, los cuales se describen a continuación.

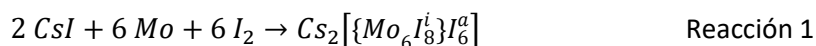
$Cs_2[Mo_6I_{14}]$ (fórmula extendida: **$Cs_2[Mo_6I_8]I_6$**)



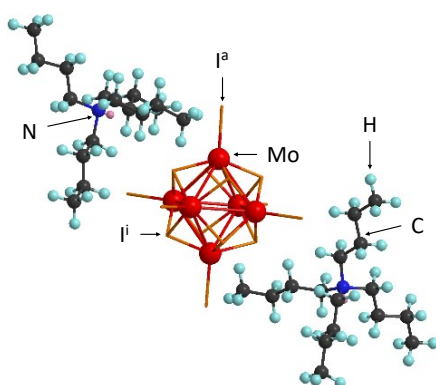
La síntesis de este material se realizó a partir del procedimiento descrito por Meyer y col.¹ En un procedimiento típico, se agregaron el CsI (395.6 mg, 1.52 mmol), Mo (441.0 mg, 4.60 mmol) y I₂ (1168.0 mg, 4.60 mmol) en un mortero con una relación estequiométrica de 2:6:12 y se trituran en la caja seca bajo atmósfera de N₂ (masa total 2004.6 mg). La mezcla se transfirió al reactor de cuarzo y se selló al vacío bajo refrigeración con N₂ líquido.

La ampolla se colocó en un horno horizontal, se calentó a 700 °C (5 °C·min⁻¹) y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agitó suavemente para homogeneizar el producto. Los

procedimientos de calentamiento y homogeneización se repitieron tres veces. Seguidamente, la ampolla se abrió al aire, se trituró el producto en un mortero y se obtuvieron 1948 mg (rendimiento: 97%) de un producto de color rojo identificado como $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$. Finalmente, el material se almacenó en desecador. La ecuación química que describe el procedimiento de síntesis se describe a continuación:

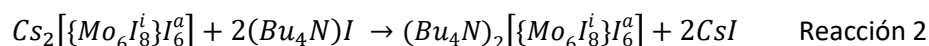


$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (fórmula extendida: **$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8^{\text{I}}\}\text{I}_6^{\text{a}}]$**)

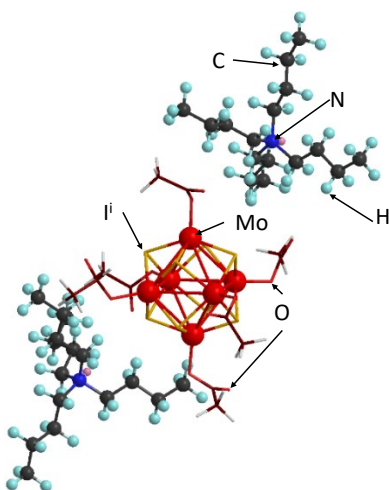


La preparación de este sólido se realizó mediante la metodología descrita por Kiracki y col.² En un balón de fondo redondo se agregó $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ (1000.0 mg, 0.382 mmol), y $(\text{Bu}_4\text{N})\text{I}$ (500.0 mg, 1.35 mmol) a una mezcla de diclorometano y agua (1:1; 40 mL). Este sistema se mantuvo en agitación constante a 30 °C durante 24 horas. A continuación, la mezcla se separó en un embudo de decantación y se recuperó

la fase orgánica (disolución coloreada), se evaporó el disolvente con evaporador rotativo convencional y se obtuvieron 980.6 mg de un sólido cristalino de color rojizo que corresponde al clúster $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (rendimiento: 90%). La ecuación química que describe el procedimiento de síntesis se describe a continuación:

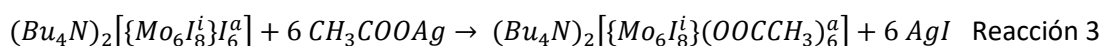


$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8^{\text{I}}\}(\text{OOCCH}_3)^{\text{a}}_6]$

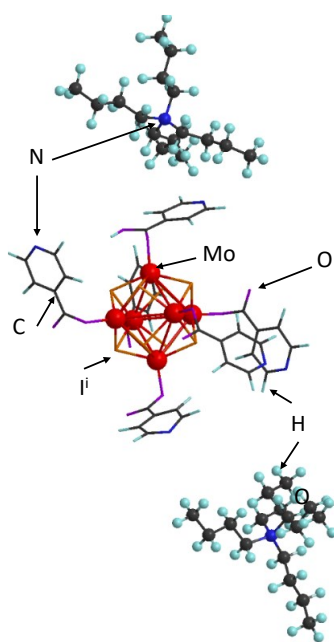


La síntesis de este sólido requirió la preparación previa de acetato de plata (CH_3COOAg), según el procedimiento reportado por Stromnova y col.³ En una primera etapa de síntesis, a una solución saturada de AgNO_3 (2550.0 mg, 15 mmol) en agua acidificada con ácido acético (200 μL) se añadió una solución acuosa saturada de acetato de sodio (1470.0 mg, 18 mmol). El sólido blanco que rápidamente se formó se filtró, se lavó con agua Milli-Q, metanol y éter etílico (en este orden) y se secó al vacío. El rendimiento de obtención

del CH_3COOAg fue del 90-95%. En una segunda etapa, se realizó un intercambio de ligandos apicales en $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6^a]$, siguiendo los procedimientos reportados por Sokolov y col.^{4,5} En un balón de fondo redondo se agregó CH_3COOAg (70.0 mg, 0.42 mmol) a 10 mL de una disolución de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (200.0 mg, 0.07 mmol) en CH_2Cl_2 . La suspensión resultante se agitó durante 1 día en un matraz cubierto con papel de aluminio para evitar la oxidación del CH_3COOAg por acción de la luz y luego se filtró; el disolvente se eliminó al vacío para dejar un residuo aceitoso rojo. Al aceite se le agregó una pequeña cantidad de CH_2Cl_2 (3 mL) seguido de éter etílico en frío hasta la formación de una suspensión. Finalmente, mediante la difusión lenta de los vapores se obtuvieron 104 mg de un sólido cristalino de color naranja que corresponde al $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6^a]$ (rendimiento: 61 %). La ecuación química que describe el procedimiento de síntesis se describe a continuación:

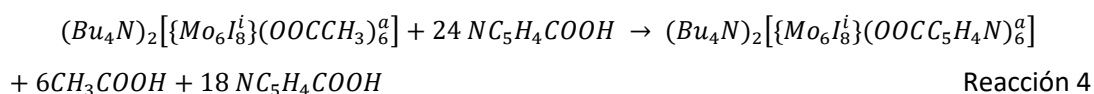


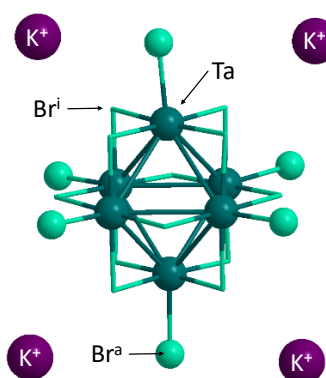
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6^a] (\text{Mo}_6)$



El compuesto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6^a]$ se obtuvo siguiendo los procedimientos reportados por Sokolov y col.⁴⁻⁶ En una síntesis típica, se disolvió $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (250 mg, 0.102 mmol) en CH_3CN y se añadió ácido isonicotínico en exceso ($\text{NC}_5\text{H}_4\text{COOH}$, 302 mg, 2.448 mmol). El sistema se mantuvo en reflujo durante 2 días; luego, la suspensión resultante se filtró a través de un papel de filtro de nailon (47 mm, 0.22 μm , Merck) y posteriormente, el filtrado se evaporó con evaporador rotativo convencional hasta obtener un aceite naranja. El aceite se disolvió nuevamente en aproximadamente 1 mL de CH_2Cl_2 y, con la adición de éter etílico en frío y gota a gota, apareció un precipitado. Finalmente, el producto se secó al

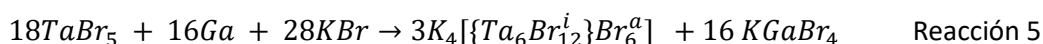
vacío y se repitió el último procedimiento para obtener 180 mg de un sólido cristalino de color naranja-ámbar identificado como Mo_6 (rendimiento: 72%).



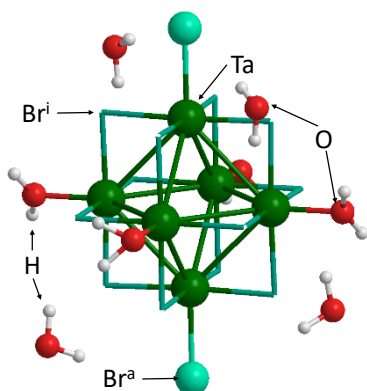
$K_4[\{Ta_6Br_{12}^i\}Br_6^a]$ 

La preparación de este material se realizó según lo descrito por Messerle y col. con modificaciones menores.⁷ En una ampolla de cuarzo se agregó una mezcla de $TaBr_5$ (1280.0 mg, 2.20 mmol), KBr (410.1 mg, 3.4 mmol) y gránulos de Ga (140.0 mg, 2 mmol), se evacuó y se colocó en un horno precalentado a 260 °C durante 45 min. Durante este paso, la ampolla se sacó cada 15 min y se agitó vigorosamente (se requiere protección para las manos para evitar quemaduras

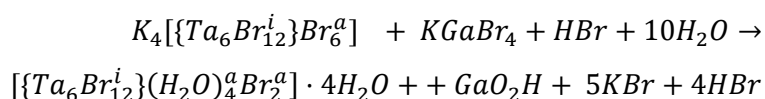
térmicas) por tres veces en total, para distribuir uniformemente el galio fundido. Luego, la ampolla se calentó a 300 °C (5 °C·min⁻¹) y se mantuvo a esta temperatura durante 12 h. Después de este procedimiento, la ampolla se agitó para homogeneizar los reactivos y se devolvió a la cámara del horno. La temperatura se elevó a 400 °C (3 °C·min⁻¹) y se mantuvo a esta temperatura durante 24 h. La ampolla se retiró, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se extrajeron 915.0 mg de un sólido de color verde oscuro. A continuación, el sólido recuperado se homogenizó en un mortero rápidamente pues la exposición prolongada al aire produce un material pegajoso por la absorción del agua. El sólido verde oscuro obtenido se transfirió rápidamente a un recipiente de vidrio, se almacenó en caja seca y se caracterizó como $K_4[\{Ta_6Br_{12}^i\}Br_6^a]$ (rendimiento: 93%). La ecuación química que describe el procedimiento de síntesis se describe a continuación:

 **$[\{Ta_6Br_{12}^i\}Br_6^a] \cdot 2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O (Ta_6)$**

Se agregaron 1000 mg de $K_4[\{Ta_6Br_{12}^i\}Br_6^a]$ en un cartucho de extracción Soxhlet (3x94 mm de celulosa, Scharlau), seguido de 200 mL de agua Milli-Q y la disolución se desgasificó mediante burbujeo con N_2 durante 30 minutos a temperatura ambiente. Luego, el sistema Soxhlet fue evacuado y purgado 3 veces con N_2 mediante una línea Schlenk. Enseguida, se conectó el matraz al extractor/condensador y se mantuvo la extracción a 120 °C durante 1 día hasta que el cartucho y el sólido quedaron sin color verde esmeralda. El extracto se filtró al vacío para separar un polvo blanco que corresponde a hidróxidos de Ga . Para evitar la oxidación del clúster en condiciones ambientales estándar, el filtrado de color verde oscuro se trató con una pequeña porción de $SnBr_2$ (aprox. 400 mg) seguido de HBr (250 mL). La solución se mantuvo a 4 °C durante 20 h y se obtuvo un precipitado verde oscuro. El sobrenadante translúcido se retiró cuidadosamente por decantación, el sólido se lavó con



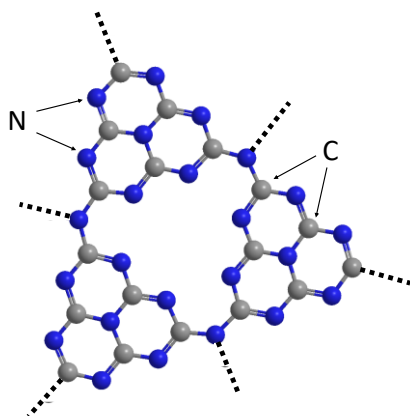
éter dietílico y se secó por evaporación rotatoria a 60 °C durante 3 h para obtener 622.1 mg de un material microcristalino verde oscuro identificado como $[\{Ta_6Br_{12}^i\}Br_2^a(H_2O)_4]^{\cdot} \cdot 4H_2O$ (rendimiento: 71 %). La ecuación química que describe el procedimiento de síntesis se ilustra a continuación:



Reacción 6

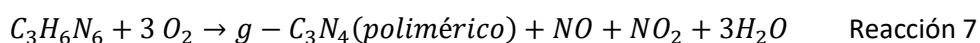
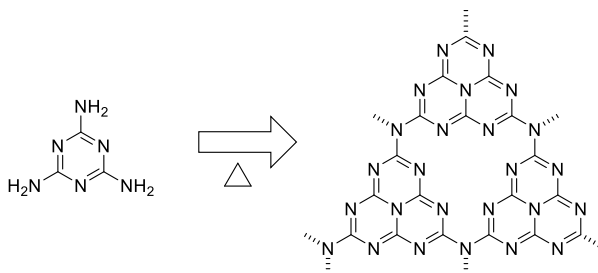
3.2.2. Síntesis de los soportes: nitruro de carbono y óxido de grafeno

Nitruro de carbono ($g-C_3N_4$)

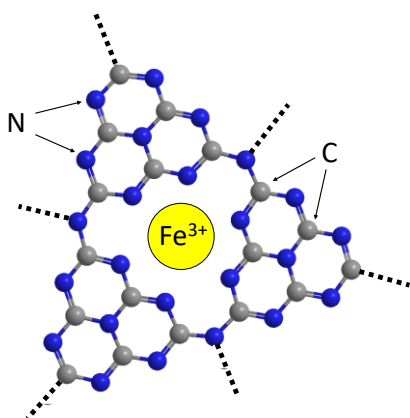


El $g-C_3N_4$ se preparó por policondensación térmica de melamina (2000.0 mg) en un crisol (50 mL). El sólido se calentó a 550 °C durante 3 h (5 °C·min⁻¹) en atmósfera de aire. Con el fin de mejorar la superficie específica, el material prístino se exfolió siguiendo los procedimientos reportados por Todorova y col.,⁸ donde se utilizó toda la masa del producto obtenido en cada una de las etapas consecutivas de

exfoliación. Este postratamiento térmico consistió en repetir el proceso de calentamiento descrito anteriormente; esto con el fin de mejorar la superficie específica del $g-C_3N_4$. Las cantidades de producto que se obtuvieron fueron las siguientes: $g-C_3N_4$ prístino: 860.1 mg; 1ª exfoliación: 490.0 mg; 2ª exfoliación: 260.3 mg; 3ª exfoliación: 119.8 mg). El esquema y la ecuación química de policondensación térmica se representan a continuación:

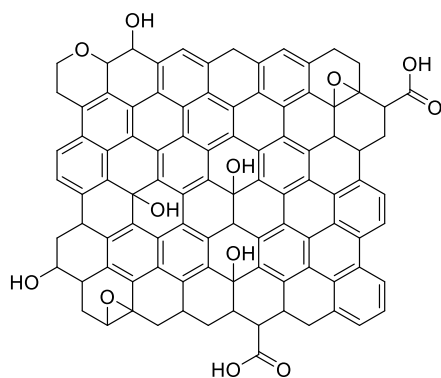


Reacción 7

g-C₃N₄ dopado con Fe (Fe-g-C₃N₄)

Para la preparación del nitruro de carbono dopado con hierro se siguió el método reportado por Nguyen y col.⁹ En un matraz de fondo redondo, se dispersaron 200.0 mg de g-C₃N₄ en 50 mL de agua Milli-Q con agitación magnética durante 30 min y luego se dispuso el matraz en un baño de ultrasonidos durante 1 h, para proporcionar una suspensión homogénea del material precursor. Se agregó una cantidad de

FeCl₃·6H₂O (14.5, 29.0 y 67.8 mg) correspondiente al 1.5 %, 3.0 % y 7.0 % m/m de Fe atómico a la solución anterior y la mezcla resultante se agitó durante la noche a 90 °C. Finalmente, la suspensión se enfrió naturalmente, se filtró mediante un filtro de nailon (tamaño de poro: 0.22 µm, Merck), se lavó primero con agua Milli-Q, a continuación, con metanol y finalmente se secó a 80 °C durante al menos 6 h. El material se almacenó en un desecador y se etiquetó como Fe-g-C₃N₄-1, Fe-g-C₃N₄-3 y Fe-g-C₃N₄-7 en relación con la cantidad de Fe añadido.

Óxido de grafeno (OG)

El OG fue preparado por la Dra. Marta Puche en el ITQ mediante los procedimientos optimizados de los descritos por Hummers y Offeman.¹⁰⁻¹² Se agregaron 400 mL de una mezcla de H₂SO₄/H₃PO₄ concentrados (9:1) a una mezcla de grafito (3 g) y KMnO₄ (18 g) para producir una reacción exotérmica a 35–40 °C. La mezcla se calentó a 50 °C con agitación constante durante 13 h. Luego, se enfrió a temperatura

ambiente y se vertió sobre 400 mL de hielo con H₂O₂ al 30% v/v (3 mL). Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la suspensión resultante se filtró y lavó con una solución acuosa de HCl concentrado (1:10) y seguidamente con agua destilada hasta que el pH alcanzó un valor de 7. El sólido resultante se suspendió en agua destilada (400 mL) y se sometió a ultrasonidos durante 30 minutos. A continuación, la suspensión se centrifugó a 4000 rpm durante 4 h y se retiró el sólido. La suspensión líquida se centrifugó nuevamente a 15000 rpm durante 1 h y el sólido resultante se secó a 60 °C para obtener aproximadamente 1 g de un material marrón oscuro identificado como OG.

3.2.3. Síntesis de los materiales híbridos

Inmovilización del clúster Mo_6 sobre el $Fe-g-C_3N_4$

En un balón de fondo redondo se añadió 50.0 mg del compuesto Mo_6 a 150 mg de una suspensión de $Fe-g-C_3N_4$ en 150 mL de tetrahidrofurano previamente sometido a un baño de ultrasonidos por 1 h. Este sistema se mantuvo a 40 °C toda la noche y en agitación constante. Posteriormente el material se recuperó por filtración, se lavó añadiendo etanol seguido de éter etílico y se secó en horno de calefacción por al menos 6 horas a 80 °C. Al final del proceso se obtuvieron 92.0 mg del material híbrido, que se almacenó en desecador y se identificó como $Mo_6/Fe-g-C_3N_4-X$, donde X indica el porcentaje de hierro del soporte.

Inmovilización del clúster de Ta_6 sobre el OG

Estos materiales se prepararon mediante la adición del clúster $[Ta_6Br^{12}]Br^a_2(H_2O)^a_4 \cdot 4H_2O$ (10.0 mg) a una suspensión de OG (40.0 mg en 100 mL de THF), previamente dispersada en baño de ultrasonidos durante 1 h y en un matraz de fondo redondo. La mezcla resultante se agitó magnéticamente a 40 °C durante 2 ó 16 h. A continuación, para cada reacción, el sólido se separó por filtración al vacío y se lavó con tetrahidrofurano bajo atmósfera inerte. Los productos resultantes se secaron al vacío para proporcionar sólidos de color negro etiquetados como $\{Ta_6Br^{12}\}@OG-20S$ (42.1 mg) y $\{Ta_6Br^{12}\}@OG-20L$ (44.2 mg), donde "20" se refiere al porcentaje en masa (m/m) del clúster respecto al OG y "S" y "L" a los tiempos de reacción más cortos (2 h) y más largos (16 h), respectivamente. Este procedimiento sintético se extendió a $\{Ta_6Br^{12}\}@OG-5L$ (5% m/m) y $\{Ta_6Br^{12}\}@OG-40L$ (40% m/m) y las cantidades del sólido obtenidas fueron de 40.9 mg y 37.9 mg, respectivamente. Estos materiales se almacenaron bajo atmósfera de N_2 en caja seca (modelo MBraun).

3.3. Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados y estudiados fueron caracterizados textural, estructural, morfológica y espectroscópicamente con el fin de correlacionar las propiedades fisicoquímicas con su actividad fotocatalítica. La caracterización de todos los materiales se realizó en el Instituto de Tecnología Química y en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia. Una descripción sucinta de las técnicas y del equipamiento utilizado para este fin se detalla a continuación.

Difracción de rayos X en polvo (DRXP)

La difracción de rayos X es una técnica empleada para analizar la estructura atómica y molecular de las fases cristalinas. Durante este proceso, un haz de rayos X incidente se dispersa al interactuar con los electrones de los átomos de la fase cristalina. En términos generales, el haz colisiona con la superficie del cristalito formando un ángulo θ ; parte de él se dispersa al encontrarse con la capa de átomos de la superficie, mientras que la porción restante penetra en la siguiente capa de átomos.¹³ Aquí, nuevamente, una fracción del haz se dispersa y la otra continúa hacia la tercera capa de átomos. La dispersión de la radiación incidente sucede en todas las direcciones, y en algunas de ellas, los rayos dispersados estarán completamente en fase, generando los rayos difractados. Esta interferencia constructiva ocurre siempre que los haces dispersados por las capas sucesivas de átomos estén desplazados un múltiplo entero de longitudes de onda, cumpliendo así con la ley de difracción de Bragg.¹³ La Figura 3.1 muestra de forma gráfica la explicación anterior.

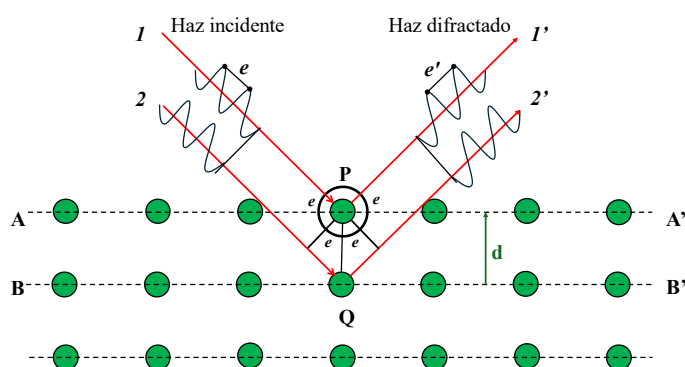


Figura 3.1. Diagrama gráfico de reflexión de un haz de rayos X en un plano. Adaptado de M.I Delgado y col.¹⁴

En esta tesis doctoral, se empleó esta metodología para examinar la composición de las fases cristalinas y evaluar el nivel de cristalinidad de los fotocatalizadores producidos. Se utilizó un difractómetro PANalytical Cubix-Pro equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Este instrumento utilizó radiación de rayos X monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($L1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $L2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I2/I = 0.5$) y una tensión de tubo e intensidad de 45 kV y 40 mA, respectivamente.

Espectrofotometría UV-Vis de líquidos

La espectrofotometría UV-Vis de líquidos es una técnica empleada para medir la absorbancia y transmitancia de muestras en el rango de longitudes de onda ultravioleta-visible (UV-Vis). Esto permite determinar la concentración de especies químicas presentes en la muestra, así como estudiar su estructura molecular y realizar análisis cualitativos y

cuantitativos. Es una técnica comúnmente empleada en diversas áreas, como la química, la bioquímica, la farmacología, la ciencia de los materiales y la ingeniería, entre otras.

La espectrofotometría UV-Vis se fundamenta en la capacidad de las moléculas para absorber radiación, en este caso, aquella dentro del espectro UV-Vis. La capacidad de absorción y las longitudes de onda específicas dependen de la estructura atómica y las condiciones del entorno (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica), lo que convierte a esta técnica en una herramienta valiosa para la determinación y caracterización de moléculas. La Figura 3.2 muestra un diagrama de niveles de energía en una molécula.¹⁵

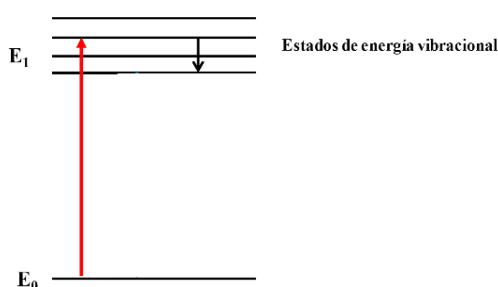


Figura 3.2. Diagrama de niveles de energía en una molécula.

Cuando la luz es absorbida por una molécula, se absorbe la energía necesaria para cada transición electrónica permitida, desde el estado basal o fundamental, E_0 , a un estado excitado, E_1 . Cada molécula tiene estados excitados (o bandas) distinguibles, lo que se traduce en la absorción selectiva de energía en función de la longitud de onda de la luz incidente.¹⁵ En UV-Vis, la transmitancia (T) es un concepto fundamental, refiriéndose a la proporción de radiación que atraviesa las muestras y que no es absorbida y que proporciona un espectro de absorción característico. En otras palabras, el color de la muestra se corresponde con el color complementario de la luz absorbida por la muestra. Según la ley de Lambert-Beer (Ecuación 3.1), la absorbancia se define como el logaritmo negativo de la transmitancia ($A = -\log T$) y guarda una relación lineal con la concentración de la muestra.¹⁵

$$A = \epsilon * b * C \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde ϵ corresponde al coeficiente de absortividad molar, b es el tamaño de la celda (longitud atravesada por la luz) y C la concentración de la muestra. El espectro obtenido representa la absorbancia de la muestra en un intervalo de longitudes de onda (nm). El análisis espectrofotométrico UV-Vis para muestras en solución se realizó utilizando un analizador UV-Vis Varian Cary 50 de Agilent equipado con una lámpara de xenón como

fuelle de luz y un monocromador de haz dual modelo Czerny-Turner con cubetas de cuarzo de 10 × 10 mm.

Espectrofotometría UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

La espectrofotometría UV-Vis de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) es una técnica donde se estudia la interacción de la luz UV-Vis con materiales (generalmente sólidos) y como se dispersa y se propaga por el material; igualmente se emplea para analizar el comportamiento electrónico dentro de la estructura de un sólido. Los espectros de absorción obtenidos mediante esta técnica proporcionan detalles sobre las transiciones electrónicas que ocurren en los orbitales del material. Utilizando estos espectros, es posible calcular el ancho de la banda prohibida de un semiconductor. Uno de los enfoques más comúnmente utilizados para estimar estos valores de la energía de banda prohibida (E_g) es la aplicación del método Kubelka-Munk,^{16,17} descrito por la ecuación 3.2.

$$F(R) = \frac{(1-R^2)}{2R} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

En esta ecuación, R representa la reflectancia y F(R) indica el coeficiente de extinción. No obstante, resulta más práctico emplear la función de Kubelka-Munk modificada (Ecuación 3.3), la cual se obtiene al multiplicar F(R) por la energía del fotón. Esta modificación es preferible porque incorpora el coeficiente n, relacionado con las transiciones electrónicas del semiconductor.¹⁸

$$(F(R) * h\nu)^{\frac{1}{n}} = \frac{(1-R^2)}{2R} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Para diferentes tipos de transiciones electrónicas en el semiconductor, se asignan valores específicos al coeficiente n; n = 2 para transiciones indirectas permitidas, n = 3 para transiciones indirectas prohibidas, n = 1/2 para transiciones directas permitidas y n = 3/2 para transiciones directas prohibidas. Se recolectaron los datos de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) en el rango de 200 a 2000 nm utilizando un espectrofotómetro Varian Cary 5000.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se emplea comúnmente para identificar los grupos funcionales en materiales (gaseosos, líquidos y sólidos) mediante el uso de radiación infrarroja. Un espectroscopio FTIR registra la absorción de esta radiación por cada enlace en la molécula, generando un espectro de % de transmitancia frente al número de onda (cm^{-1}). La región infrarroja tiene

una energía menor y una longitud de onda mayor que la luz UV-Vis, pero mayor energía o longitud de onda más corta que las microondas. Para que una molécula sea activa en IR, debe tener un momento dipolar. Cuando la radiación IR interactúa con enlaces covalentes que poseen un dipolo eléctrico, la molécula absorbe energía y los enlaces comienzan a oscilar. Por lo tanto, esta oscilación, que altera el momento dipolar neto de la molécula, es la que absorbe las radiaciones IR. Los átomos individuales no absorben IR ya que carecen de enlaces químicos y las moléculas simétricas con momento dipolar nulo tampoco lo hacen.¹⁹

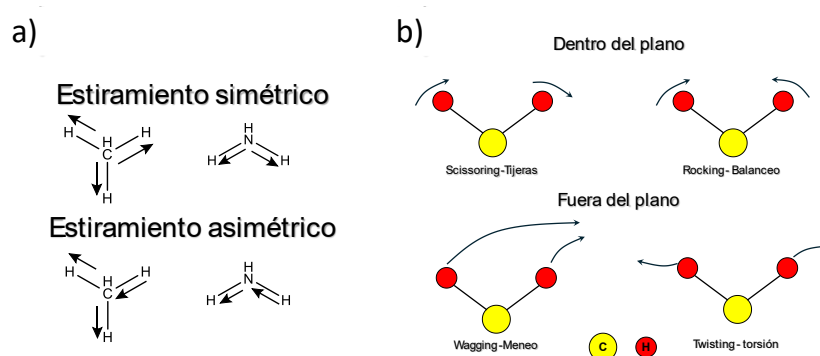


Figura 3.3. a) Estiramiento simétrico y estiramiento asimétrico de CH_4 y NH_3 . b) Modos de vibración de flexión en el grupo metileno (CH_2). Los modos en el plano incluyen las vibraciones de tijera y balanceo, mientras que las vibraciones de flexión fuera del plano consisten en meneo y torsión. Adaptado de Khan y col.¹⁹

Cuando se expone una muestra a radiación infrarroja, esta absorbe la luz y genera múltiples modos de vibración, lo cual está estrechamente ligado a la estructura de los enlaces en la molécula. Los intervalos de frecuencia se suelen expresar como números de onda en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} . La medida del espectro FTIR se realiza en números de onda debido a su relación directa con la energía y la frecuencia, facilitando así la interpretación del espectro. Antes del análisis de la muestra, se registra el fondo para evitar interferencias por contaminación atmosférica y vapor de agua. La relación entre el fondo y el espectro de la muestra guarda una estrecha relación con el espectro de absorción de esta. El espectro de absorción revela las diversas vibraciones de los enlaces presentes en la molécula de la muestra y la presencia de distintos modos vibratorios es resultado de las variaciones en los enlaces. De esta manera, se puede identificar con facilidad los grupos funcionales en una molécula.¹⁹ Las mediciones realizadas en esta investigación se realizaron en un espectrofotometro Nicolet 8700 Thermo (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA).

Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis que se emplea para examinar la vibración molecular, rotación y otros modos de excitación en diversas muestras, ya sean sólidas, líquidas o gaseosas. Su fundamento radica en el fenómeno Raman, descrito por Sir C.V. Raman en 1928. Cuando un rayo de luz de una sola longitud de onda, usualmente un láser, alcanza una muestra, una pequeña porción de la luz se dispersa de forma inelástica. Esto implica que la luz dispersada tiene una frecuencia diferente a la del rayo incidente. Este cambio en la frecuencia ocurre debido a la interacción entre los fotones del rayo incidente y las moléculas de la muestra.²⁰

La dispersión Raman resulta de tres procesos principales. El primero de ellos es la dispersión Rayleigh que se fundamenta en que la mayoría de los fotones dispersados mantienen la misma energía y, por lo tanto, la misma frecuencia que el haz incidente. El segundo es la dispersión Stokes, que indica que algunos fotones dispersados pierden energía en la interacción con las moléculas y emergen con menor energía y, por ello, menor frecuencia que el haz incidente. Esta diferencia en energía corresponde a la energía de una vibración molecular específica. Y la tercera es la dispersión Anti-Stokes, que indica que algunos fotones dispersados ganan energía en la interacción con las moléculas y emergen con mayor energía, es decir, mayor frecuencia que el haz incidente, por lo tanto, estos fotones dispersados corresponden a estados de energía más altos de las vibraciones moleculares.²¹ Los espectros Raman se midieron con un espectrómetro "Reflex" de Renishaw (Wotton-under-Edge, Reino Unido), equipado con un microscopio óptico de Olympus.

Espectroscopía de fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia es una técnica empleada para estudiar las características ópticas de una variedad de materiales, desde semiconductores hasta moléculas, nanoestructuras, materiales biológicos y polímeros. Implica la emisión de luz por parte del material después de ser activado por la absorción de fotones. Su principio fundamental consiste en la estimulación de los electrones del material a niveles energéticos superiores mediante la absorción de fotones con energía específica.²² Cuando estos electrones regresan a su estado energético original, liberan la energía absorbida en forma de luz (emisión), en un proceso denominado fotoluminiscencia. La fotoluminiscencia puede involucrar procesos de fluorescencia y fosforescencia, además, la intensidad y el tipo de emisión depende del material y la longitud de onda del láser que se esté usando durante el

estudio. La fluorescencia y la fosforescencia son procesos de emisión de luz causados por la absorción de energía, pero difieren en la duración del estado excitado de los electrones y en la relación temporal entre la absorción de energía y la emisión de luz.²² La Figura 3.4 corresponde a un diagrama de energía que muestra la absorción de la luz y los procesos relacionados en la emisión de luz.

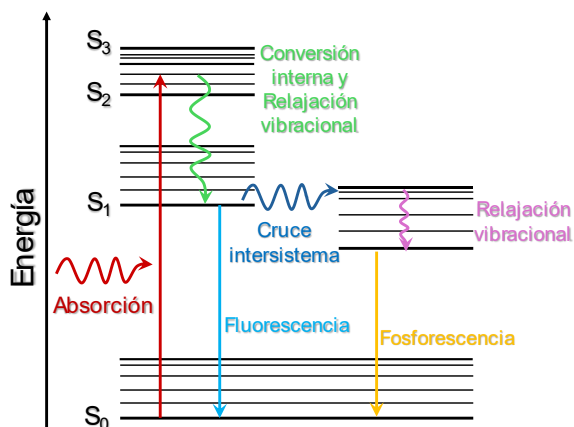


Figura 3.4. Diagrama de Jablonski que ilustra diferentes transiciones entre los estados de energía de una molécula.

La luz emitida puede abarcar distintos intervalos del espectro electromagnético, dependiendo de factores como la estructura y composición química del material, así como las condiciones de activación. Al medir la intensidad y longitud de onda de esta luz, se puede obtener información detallada sobre las propiedades ópticas y estructurales del material, así como sobre los procesos de excitación y relajación de los electrones.²² Las mediciones de fotoluminiscencia en estado estacionario se registraron en un espectrofluorímetro FLS1100 de Edinburgh Instruments utilizando una lámpara de xenón de 450 W equipada con un doble monocromador para excitación y emisión acoplado a un detector de InGaAs. Las mediciones de tiempo de vida se realizaron con el mismo equipo equipado con un LED pulsado como fuente de excitación (405 nm) y un Conteo de Fotones Únicos Correlacionados en Tiempo (TCSPC, por sus siglas en inglés) como detector. Los experimentos de fotólisis flash con láser se llevaron a cabo utilizando el tercer armónico (355 nm) de un láser Nd: YAG con conmutación Q (Spectron Laser Systems, Reino Unido; ancho de pulso aproximadamente 9 ns y 35 mJ por pulso). La señal del sistema de detección monocromador/fotomultiplicador fue capturada por un digitalizador Tektronix TDS640A y transferida a una PC que controlaba el experimento y proporcionaba capacidades de procesamiento y almacenamiento de datos adecuadas.

Fisiorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno en la superficie de un sólido y a temperaturas muy bajas, conocida como fisiorción de nitrógeno, se emplea ampliamente en la evaluación de la estructura superficial de diversos materiales porosos como carbones activados, sólidos porosos y zeolitas. El método de fisiorción de nitrógeno utilizado para estimar el área superficial (S_{BET}) se basa en la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller o ecuación BET,^{23,24} que da nombre al método y que se presenta a continuación:

$$\frac{P/P_0}{n_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} * P/P_0 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

En donde: P/P_0 representa la presión relativa de equilibrio, n_a denota el número de moles de gas adsorbido en 1 gramo de adsorbente ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), n_m es la capacidad específica de una monocapa de adsorbato, es decir, la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir completamente la superficie con una monocapa de moléculas ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), y C es un parámetro que indica la fuerza de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. La ecuación BET permite representar $P/V_a \cdot (P_0 - P)$ en función de P/P_0 (Figura 3.5), donde V_a es el volumen de gas adsorbido y V_m es la capacidad de una monocapa expresada en términos de volumen, que debería mostrar una tendencia lineal dentro del rango de presión relativa entre $P/P_0 = 0.05$ y 0.03 . El valor de la intersección en el eje y, 'a', debe ser positivo y corresponde a $1/V_m C$. Tanto el punto de intersección como la pendiente $\tan\phi = (C-1)/V_m C$ pueden determinarse gráficamente o mediante regresión lineal.

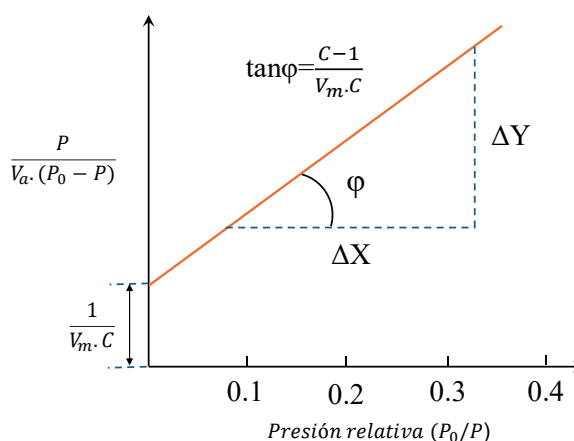


Figura 3.5. Representación gráfica de la ecuación BET en su forma lineal.

A partir de estos dos valores, es posible determinar la capacidad de una monocapa y el parámetro C del modelo BET. Si se define la línea recta matemáticamente como $y=a+bx$. Las

ecuaciones 3.5 y 3.6 corresponden a las expresiones matemáticas para el cálculo de la capacidad o volumen de monocapa (V_m) y el parámetro C , respectivamente.

$$V_m = \frac{1}{a+b} = \frac{1}{(V_m \cdot C) + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C}\right)} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

$$C = \frac{b}{a} + 1 = \left[\frac{\frac{C-1}{V_m \cdot C}}{V_m \cdot C} \right] + 1 \quad \text{Ecuación 3.6}$$

El método BET carece de validez si no se genera una línea recta o si se observa una intersección negativa. Este gráfico puede ser representado de igual manera en términos de volúmenes (volumen de monocapa (V_m) y volumen adsorbido (V_a)) o en términos de número de moles, resultando en parámetros equivalentes. En última instancia, es factible calcular la superficie específica de la muestra basándose en el área ocupada por una sola molécula de adsorbato, asumiendo una compactación completa en la superficie, utilizando la ecuación 3.7.

$$a_s = n_m \cdot a_m \cdot L \quad \text{Ecuación 3.7}$$

En donde, a_s representa el área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), n_m indica la capacidad específica de una monocapa de adsorbato, a_m denota el área molecular transversal ocupada por una molécula adsorbida en una monocapa completa (nm^2) y L corresponde a la constante de Avogadro, que es igual a $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. La literatura científica no está de acuerdo en cuanto a la superficie ocupada por una molécula adsorbida, principalmente debido a que el área del adsorbato varía según la estructura del sólido. Para el nitrógeno a 77 K, se sugiere emplear un área transversal de $a_m = 0.162 \text{ nm}^2 = 16.2 \text{ \AA}^2$, mientras que, para el kriptón a la misma temperatura, es de $21.0 \text{ \AA}^2$. Para el argón, se estima en $14.2 \text{ \AA}^2$ y para el CO_2 en $17.0 \text{ \AA}^2$. Por lo tanto, la Ecuación 3.7 experimenta una transformación como lo indica la ecuación 3.8.

$$a_s = (9.76 \cdot 10^4) n_m \quad \text{Ecuación. 3.8}$$

En esta investigación se empleó un equipo Micromeritics ASAP 2020 para determinar el área superficial de los soportes y materiales híbridos.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es altamente específica para la superficie de los sólidos debido a la limitada distancia que recorren los fotoelectrones excitados desde este. Las energías de los fotoelectrones que

emergen de la muestra se miden utilizando un analizador hemisférico concéntrico, generando un espectro con varios picos de fotoelectrones. La energía de enlace (BE, por sus siglas en inglés) de estos picos es característica de cada elemento. Las áreas de los picos pueden utilizarse para determinar la composición de la superficie del material. Tanto la forma de cada pico como la energía de enlace pueden verse ligeramente afectadas por el estado químico del átomo emisor, lo que permite a los análisis de XPS proporcionar información sobre los enlaces químicos. Sin embargo, con esta técnica no es posible detectar hidrógeno o helio, pero puede identificar todos los demás elementos en condiciones de ultra alto vacío.²⁵

El proceso de fotoemisión en una muestra sólida ocurre cuando un fotón de alta energía interactúa con la materia, provocando que un electrón sea expulsado de un orbital atómico o de una banda para alcanzar el nivel vacío, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.6. La energía de excitación debe ser lo suficientemente alta para que los electrones superen la función de trabajo del sólido. Este proceso se ha descrito tradicionalmente en tres etapas: (1) excitación óptica; (2) transporte a la superficie; (3) escape al nivel vacío.^{25,26} Cuando un átomo o molécula absorbe un fotón de rayos X, puede eyectarse un electrón. La energía cinética del electrón depende de la energía del fotón ($h\nu$) y de la energía de enlace del electrón (es decir, la energía necesaria para extraer el electrón de la superficie).

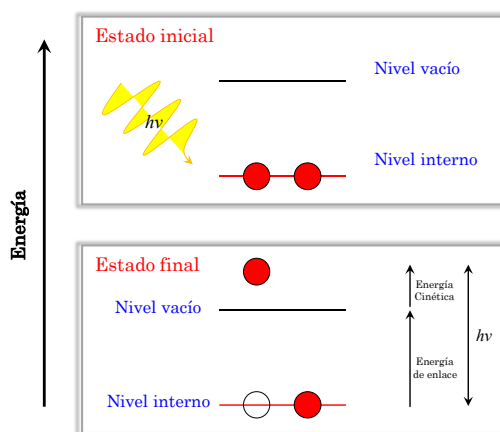


Figura 3.6. El proceso de fotoemisión en el análisis de XPS. Los círculos rojos representan los electrones y las líneas horizontales representan los niveles de energía dentro del material que se está analizando. Adaptado de Aziz M. & Ismail A.²⁵

La energía de un fotón de cualquier tipo de radiación electromagnética se describe mediante la relación de Einstein:

$$E = h\nu$$

Ecuación 3.9

Donde h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} J. s) y ν es la frecuencia (Hz) de la radiación. La espectroscopia de fotoelectrones utiliza fuentes monocromáticas de radiación, es decir, fotones de energía fija. La distribución de la energía cinética (KE, por sus siglas en inglés) de los fotoelectrones emitidos (es decir, el número de fotoelectrones emitidos en función de su KE) puede medirse utilizando cualquier analizador de energía de electrones adecuado, lo que permite registrar un espectro de fotoelectrones.²⁵ El proceso de fotoionización puede describirse de varias maneras, una de las cuales es el proceso general:



La conservación de la energía requiere que

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Dado que la energía del electrón está presente únicamente como KE, esto puede reorganizarse para obtener la siguiente expresión para la KE del fotoelectrón:

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad \text{Ecuación 3.12}$$

El término final entre paréntesis, que representa la diferencia de energía entre los átomos ionizados y neutros, se llama generalmente BE del electrón; esto lleva a la siguiente ecuación comúnmente citada:

$$KE = h\nu - BE \quad \text{Ecuación 3.13}$$

La BE se considera una medida directa de la energía requerida para remover el electrón de su nivel inicial al nivel de vacío. Así, la KE del fotoelectrón se expresa nuevamente como lo representa la ecuación anterior. Es importante señalar que las BE de los niveles de energía en los sólidos se miden convencionalmente con respecto al nivel de Fermi del sólido, en lugar del nivel de vacío. Esto requiere una pequeña corrección a la ecuación anterior para tener en cuenta la función de trabajo (ϕ) del sólido. La ecuación corregida es:

$$KE = h\nu - (BE + \phi) \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Midiendo la KE de los electrones emitidos, es posible determinar qué elementos están cerca de la superficie de un material, sus estados químicos y la BE del electrón. De este modo, las energías de enlace dependen de varios factores, entre los que se incluye, el elemento del cual se emite el electrón, el orbital del cual se expulsa el electrón y el entorno químico del átomo del cual se emite el electrón.^{25,26} El equipo utilizado en esta investigación fue un espectrómetro SPECS con un detector Phoibos 150 MCD-9 y una fuente de rayos X Al K α monocromática (1486.6 eV). Los espectros fueron obtenidos con una energía de paso del

analizador de 50 eV, una potencia de rayos X de 100 W y una presión operativa de 10^{-9} mbar. El análisis de los espectros se realizó con el software CASA. En todos los casos, las energías de enlace se calibraron respecto al C 1s a 284.5 eV.

La espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

La espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, por sus siglas en inglés) es, actualmente, la técnica de análisis más utilizada en la espectrometría de emisión. También se le denomina espectrometría de emisión óptica (ICP-OES). El plasma de argón es adecuado para aerosoles acuosos y proporciona una energía alta suficiente para secar, disociar, atomizar y ionizar los analitos. La temperatura que alcanza un ICP de argón, entre 5500 y 6500 K, es suficientemente elevada para romper en gran medida los enlaces moleculares y ionizar numerosos elementos. Este alto grado de excitación produce un alto rendimiento de atomización, resultando en una gran sensibilidad.²⁷ La Figura 3.7. muestra la configuración típica de un ICP. Esta incluye un nebulizador neumático para crear aerosoles y una cámara de pulverización que actúa como filtro y selecciona gotas con un diámetro máximo específico.

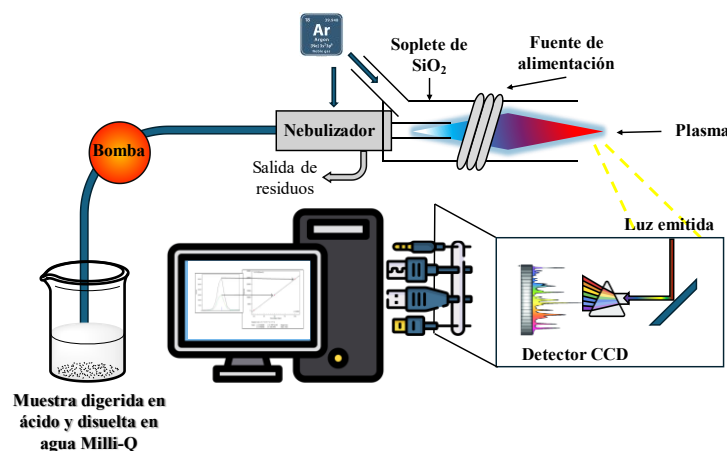


Figura 3.7. Representación esquemática de un equipo de ICP-AES.

La luz emitida por los átomos al pasar de un estado excitado a uno de menor energía se descompone en un espectro de líneas mediante un policromador o un monocromador, según el equipo utilizado. La longitud de onda es específica de cada átomo y la intensidad está relacionada con su concentración. El análisis ICP-AES para la determinación de los metales presentes en los materiales sólidos se realizó después de una digestión con agua regia a 180 °C durante 24 horas en reflujo, y las soluciones resultantes se midieron en un espectrómetro Varian 715 (Palo Alto, CA, EE. UU.).

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es un método no destructivo y no invasivo que utiliza las propiedades magnéticas del núcleo para analizar su entorno químico en una estructura molecular. La RMN puede funcionar tanto en estado líquido como sólido y permite realizar experimentos en una, dos y múltiples dimensiones (1D, 2D y nD). Esta técnica ofrece información detallada sobre la estructura, composición, pureza, peso molecular, dinámica y propiedades de difusión de los nanomateriales.^{28,29} La espectroscopía de resonancia magnética nuclear se fundamenta en la interacción entre la radiación electromagnética de radiofrecuencia (MHz) y los núcleos de átomos ubicados en un campo magnético intenso. La premisa principal de esta técnica radica en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos. Las partículas subatómicas, como los electrones, protones y neutrones, pueden visualizarse girando sobre sus propios ejes. Este giro del núcleo, que tiene una carga positiva, actúa como un pequeño imán de barra, generando un dipolo magnético en la dirección del eje de rotación. Los núcleos con una masa impar o un número atómico impar poseen un número cuántico de espín nuclear m (similar al espín de los electrones). Por ejemplo, ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{29}Si tienen un número de espín $I = 1/2$ y se alinean como dipolos a lo largo del eje de un campo magnético aplicado (Figura 3.8a), mientras que los núcleos con masa atómica par y número atómico par (como ^{12}C y ^{16}O) tienen un espín nuclear $I = 0$, lo que los hace inactivos en RMN.²⁸⁻³⁰

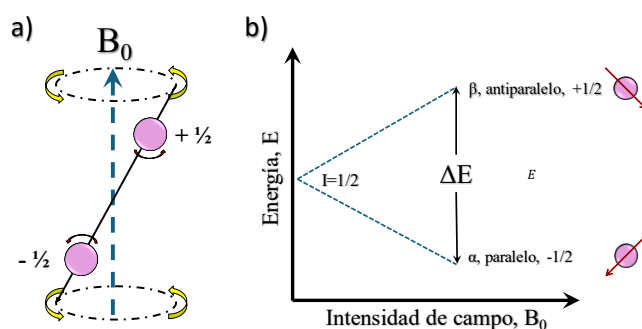


Figura 3.8. a) Precesión de protones alineados a un campo magnético (B_0) y b) niveles de energía representados en un núcleo de espín de $I=1/2$. Adaptado de Tognarelli y col.³⁰

Cuando los núcleos con espín son colocados en un campo magnético constante, estos pueden ser excitados y, además, la energía del momento magnético está directamente relacionada con la orientación del núcleo respecto a dicho campo. Luego, al aplicar radiación electromagnética con una frecuencia específica, es posible provocar transiciones entre estados de energía alta y baja lo que permite detectar la energía absorbida³⁰. En presencia

de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los núcleos se alinean de diversas formas, determinadas por el número cuántico de espín nuclear.

Existen dos orientaciones posibles de los momentos magnéticos respecto al campo aplicado: paralela y antiparalela. Estas dos orientaciones poseen niveles energéticos distintos, siendo el nivel paralelo de menor energía que el antiparalelo (Figura 3.8b). La diferencia en energía entre ambos niveles, representada por ΔE , depende de la intensidad del campo magnético aplicado, B_0 , como lo indica la ecuación de 2.16. Por lo tanto, teniendo en cuenta la expresión $\Delta E = h\nu$, se sigue que la frecuencia de resonancia ν es proporcional a la intensidad del campo B_0 .

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \chi B_0 \quad \text{Ecuación 3.15}$$

Así, por ejemplo, la radiación electromagnética en el rango de radiofrecuencia provoca transiciones entre los dos niveles de energía del núcleo de H, lo que da la posibilidad de obtener espectros de RMN de ^1H . El equipo utilizado en esta investigación fue un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker Ascend 400 MHz.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite observar la superficie de una muestra al utilizar la interacción entre los electrones y la muestra para generar imágenes topográficas. Con una amplificación superior a la del microscopio óptico, como lo muestra la Figura 3.9., esta técnica ha posibilitado a los investigadores visualizar la materia con un detalle más preciso que lo que permite el ojo humano.³¹

En SEM, se genera un haz de electrones altamente concentrado y energético que explora la muestra en un patrón de exploración de ráster. Esta interacción entre el haz de electrones y los electrones en la muestra produce varios efectos, algunos de los cuales implican cambios en la dirección y energía de los electrones. Aunque una parte del haz de electrones no se dispersa, la mayoría interactúa con la muestra, causando tanto dispersión inelástica como elástica. Los efectos secundarios, como la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos, son detectados fuera de la muestra. Por ejemplo, los electrones secundarios se generan cuando un electrón incidente cambia su trayectoria y transfiere parte de su energía a un átomo en la muestra antes de abandonarla con una energía muy baja.

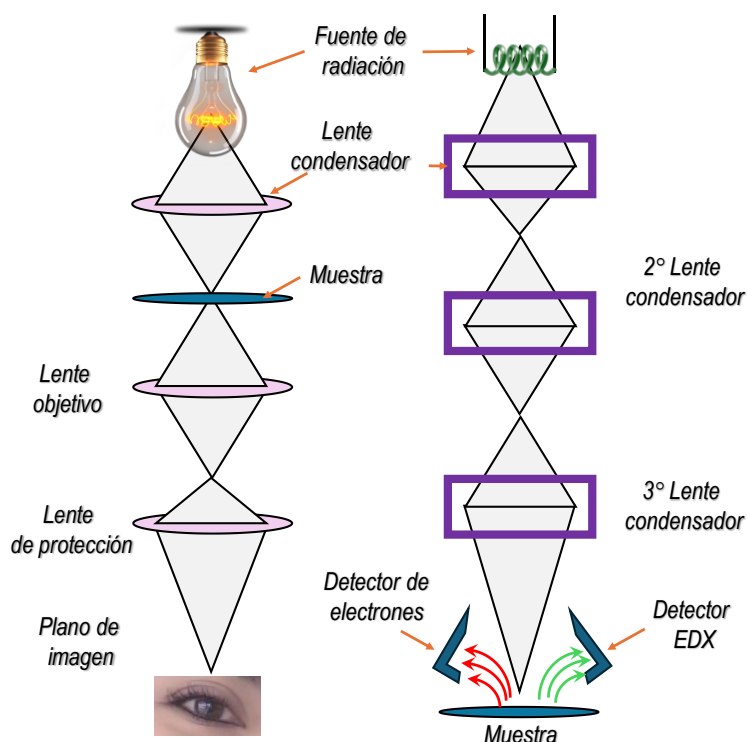


Figura 3.9. Diagrama que muestra los sistemas ópticos para microscopía óptica convencional y SEM. Adaptado de Girão y col.³²

La producción de electrones retrodispersados está relacionada con el número atómico de los elementos presentes: cuanto mayor sea el número atómico, más notable será esta dispersión. La emisión de rayos X ocurre cuando un átomo en la muestra se libera energía después de la producción de un electrón secundario.³² En la microscopía electrónica de barrido, las imágenes se realizan utilizando la emisión de electrones secundarios (topografía) y electrones retrodispersados (número atómico).

Por otra parte, para entender el funcionamiento de la espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX, por sus siglas en inglés) en los análisis realizados, es importante conocer que los rayos X son partículas de alta energía que se generan cuando un haz de electrones acelerados incide en un sólido objetivo, lo que provoca transiciones electrónicas en los átomos de dicho sólido. Por lo general, cuando un electrón incidente choca con un átomo de la muestra, expulsa un electrón de la capa K del metal, creando una vacancia en esa capa. Si un electrón de otra capa llena esa vacancia, se emiten rayos X. Estas transiciones electrónicas a las capas K, L y M se conocen como rayos X K, L y M, respectivamente, son características de cada elemento químico.³² Esta propiedad es fundamental para el desarrollo de sistemas de detección EDX en microscopía electrónica, lo que ha ampliado su uso en la caracterización microestructural de materiales. Estas señales analíticas,

representadas por los rayos X característicos, se emplean en la microscopía electrónica para analizar la composición química. El análisis del espectro de rayos X emitido por la muestra permite determinar tanto la presencia cualitativa como la cantidad cuantitativa de los elementos presentes en ella.³² En esta investigación los análisis de SEM-EDX han sido cruciales para identificar condiciones de superficie, detectar la morfología, analizar la distribución y composición elemental, así como para determinar la densidad de capas en los fotocatalizadores. Se utilizó un microscopio de SEM modelo ZEISS ULTRA55 FESEM acoplado a un detector de rayos X dispersivos de energía (EDX) de Oxford Instruments.

Espectrometría de masas con ionización por electrospray (ESI-MS)

La espectrometría de masas con ionización por electrospray (ESI-MS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica utilizada para determinar la masa de un analito específico en una muestra, ya sea pura o una mezcla compleja. Durante una medición convencional, las moléculas del analito se introducen en una fuente de ionización, donde se ionizan obteniendo cargas positivas o negativas (Figura 3.10).³³ Los iones generados se dirigen al analizador de masas. Luego, dependiendo del tipo de espectrómetro de masas, los iones pueden ser separados según su relación masa/carga (m/z) utilizando diferentes métodos, ya sean campos eléctricos o magnéticos y, a continuación, los iones que han sido separados llegan al detector (en este caso, el espectrómetro tiene un detector de tiempo de vuelo; ToF, por sus siglas en inglés: Time of Flight), para generar una señal que se registra por un sistema informático. El resultado se presenta como un espectro de masas, donde la intensidad de la señal se representa en función de la relación m/z de los iones.

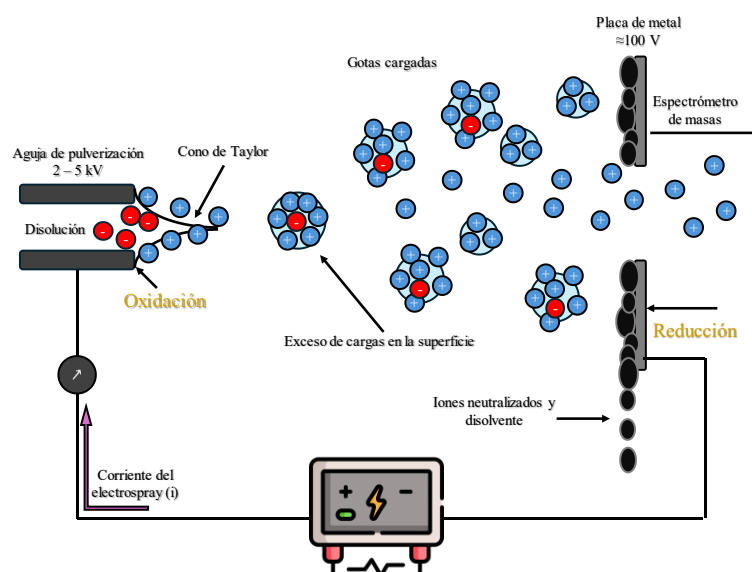


Figura 3.10. Esquema del proceso ESI. Adaptado de Nadja Cech y Christie Enke.³³

En la figura anterior se observa como la penetración del campo eléctrico impuesto en el líquido provoca un enriquecimiento de iones positivos cerca del menisco de la solución, desestabilizando el menisco y formando un cono y un flujo cargado con exceso de iones positivos. Este flujo se divide en gotas también cargadas positivamente. A medida que las gotas se evaporan, las cargas se acercan más, aumentando la repulsión coulombica y desestabilizando las gotas. Esto lleva a la emisión de flujos de gotas inicialmente cargadas. La evaporación continua de estas gotas resulta en la formación de nuevas generaciones de gotas cargadas, hasta que finalmente se forman iones en fase gaseosa.³⁴ El equipo de ESI-MS utilizado en esta investigación fue un instrumento Waters modelo Xevo QTof, cuyo espectrómetro contiene un sistema de varios cuadrupolos y un detector ToF. El voltaje del cono se ajustó entre 5 y 30 V para identificar las especies más estables. La composición de los picos con la mayor relación m/z se asignó mediante la comparación de la distribución isotópica experimental con la teórica, la cual se obtiene utilizando el paquete de software MassLynx NT.

Voltametría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica que se utiliza comúnmente para investigar los procesos de oxido-reducción de especies moleculares. La CV también es invaluable para estudiar reacciones químicas iniciadas por transferencia de electrones como la fotocátalisis. La técnica se fundamenta en la aplicación de un potencial eléctrico a un electrodo, mientras se mide la corriente generada como resultado de las reacciones redox que ocurren en la superficie del mismo. Los experimentos generalmente se realizan en una celda electroquímica que contiene tres electrodos: un electrodo de trabajo, donde se produce la reacción del analito; un electrodo de referencia, que mantiene un potencial constante y conocido; y un electrodo auxiliar o contraelectrodo, que permite el paso de corriente en el sistema.

En un experimento de CV, el potencial se aplica desde un valor inicial hacia un valor límite en una sola dirección (potenciales oxidativos o anódicos (positivos) o reductores o catódicos (negativos)) y luego se cambia el sentido del barrido, regresando al punto de partida. A lo largo de la medición, se registra la corriente que circula como respuesta a los cambios de potencial aplicado. El resultado se representa en un gráfico de corriente vs potencial, denominado voltamograma cíclico (Figura 3.11). Este gráfico muestra picos característicos que demuestran la existencia de procesos de oxidación (cuando una especie pierde electrones) o de reducción (cuando gana electrones).

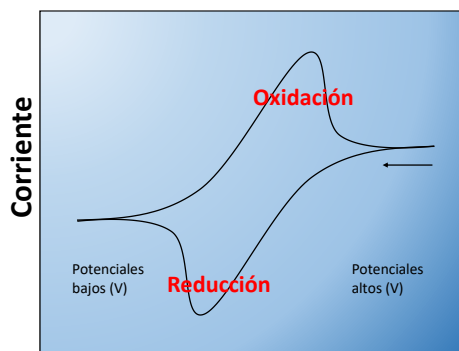


Figura 3.11. Representación de un voltamograma cíclico.

Los experimentos de CV de los clústeres Ta₆ se realizaron usando un potenciostato Solartron 1284 con software de adquisición CorrWare. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en una celda electroquímica cilíndrica estanca de cuarzo equipada con un medidor de presión, una válvula de purga y una ventana plana de 1 cm de diámetro. El sistema de medición se constituye de 3 electrodos: un electrodo de trabajo 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 1M.

3.4. Metodologías de estudio de los materiales en procesos de fotosíntesis artificial

Todas las manipulaciones que se describen a continuación se realizaron bajo una atmósfera de argón y utilizando técnicas de Schlenk. Para las reacciones de fotorreactividad y fotocátalisis, las mezclas acuosas y orgánicas se desoxigenaron previamente burbujeando argón seco durante al menos media hora. Los ensayos de catálisis bajo radiación UV-Vis se realizaron con una lámpara Hamamatsu Lightnincure (modelo LC8, 800–200 nm, 150 W) y equipada con una guía de luz de fibra óptica con un extremo de 1.0 cm de diámetro. El equipo de ultrasonido utilizado para la dispersión y la disolución de los compuestos fue un Elmasonic S15H (95 W). La toma de muestra para análisis se realizó cada 5 minutos durante la primera hora de reacción y luego cada 30 minutos.

Sistema de reacción empleado para la transformación de CO₂

Los experimentos de transformación de CO₂ se llevaron a cabo según el siguiente procedimiento general: el reactor seleccionado fue un reactor cilíndrico de cuarzo de 55 mL y 144 mm de diámetro, equipado con una válvula acoplada a un manómetro para determinar la presión dentro del reactor (Figura 3.12) y una línea de entrada de gas. Se disolvió o suspendió el material seleccionado en 20 mL de una disolución de acetonitrilo

puro o la mezcla elegida (presencia de TEOA y/o agua). Para ello, se emplearon 10, 5 y 1 mg del material fotocatalítico. Seguidamente, el sistema se purgó burbujando argón durante 30 minutos y se presurizó con CO₂ a una presión de 0.5 bar. Para asegurar que el material se suspendiera o disolviera adecuadamente, el reactor se sometió en un baño de ultrasonidos durante 3 minutos. La temperatura del reactor (25, 50 y 75 °C) se controló mediante una cinta calefactora y la homogeneidad de la solución se mantuvo estable con agitación magnética constante. A continuación, el recipiente se irradió con la lámpara de xenón con un haz de luz colocado a una distancia de 1 cm por encima de la superficie del reactor. Las muestras de la fase gaseosa (500 µL) se recogieron con una jeringa Hamilton y se inyectaron en dos espectrofotómetros de cromatografía gaseosa acoplada a un detector de conductividad térmica (GC-TCD, de sus siglas en inglés), cuyas especificaciones y condiciones de medida se explicarán en detalle en la siguiente sección. La cuantificación se realizó a partir de los cromatogramas obtenidos, las curvas de calibrado y la ley de los gases ideales ($n = PV/RT$). Los experimentos de reutilización del catalizador se llevaron a cabo por tres ciclos, en las mismas condiciones descritas anteriormente. Para llevar a cabo los reúsos, la mezcla al final de la reacción se eliminó y el material se recuperó por filtración; a continuación, se añadió al reactor una disolución mezcla de reacción fresca y se realizó una purga por 30 minutos para desoxigenar el sistema. Este procedimiento se repitió para cada ciclo de reutilización. El porcentaje de la cantidad de los productos formados se calculó con respecto al valor de monóxido de carbono obtenido en el primer uso.

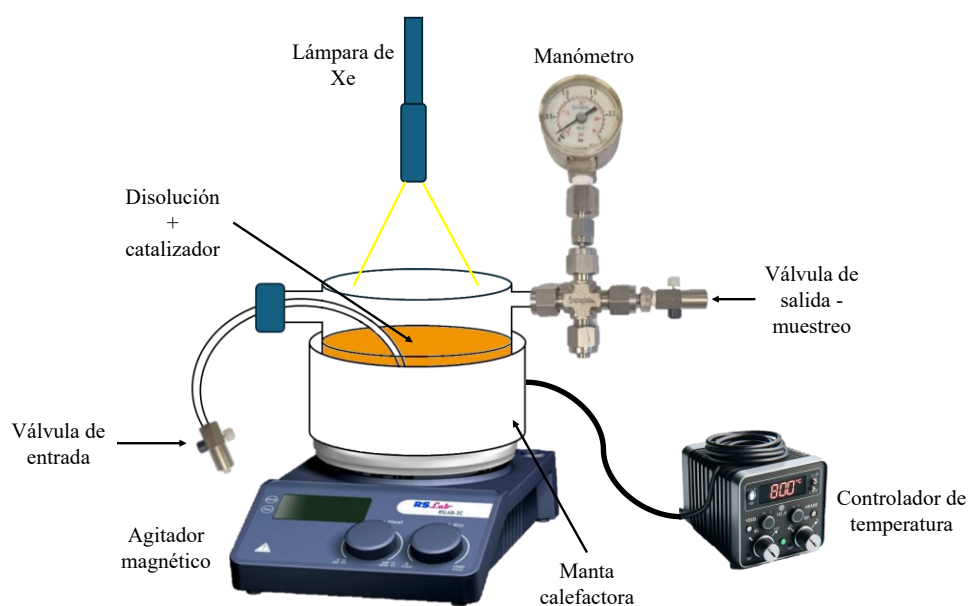


Figura 3.12. Configuración experimental dirigida a la transformación fotocatalítica de CO₂.

Sistema de reacción empleado para la generación de H_2 en fase homogénea

Los experimentos de evolución de hidrógeno dirigidos a la cuantificación de hidrógeno molecular se llevaron a cabo bajo una atmósfera de Ar y según el siguiente procedimiento general: el reactor elegido fue un reactor cilíndrico de cuarzo de 55 mL y 144 mm de diámetro, equipado con una válvula acoplada a un manómetro para determinar la presión dentro del reactor (Figura 3.13). Para las pruebas de optimización, se disolvieron 7.7 μmol del clúster (18 mg de $[\{Ta_6Br_{12}^I\}Br_2^a(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$) en 15 mL de agua pura o la mezcla acuosa elegida para obtener soluciones con una concentración de 5×10^{-4} M. Para optimizar las propiedades catalíticas, se emplearon 10, 5 y 1 mg del compuesto clúster. Luego, el sistema se purgó burbujeando argón y se presurizó a una presión entre 0.25 - 0.3 bar. Para asegurar que el clúster se disolviera completamente, el reactor se sometió a un baño de ultrasonidos durante 3 minutos. La temperatura del reactor se estableció a 25 °C mediante un sistema de enfriamiento y la homogeneidad de la solución se mantuvo estable con agitación magnética constante. A continuación, el recipiente se irradió con la lámpara de xenón con un haz de luz colocado a una distancia de 5 cm por encima de la superficie del reactor. Las muestras de la fase gaseosa (500 μL) se recogieron con una jeringa Hamilton y se inyectaron en el espectrofotómetro GC-TCD.

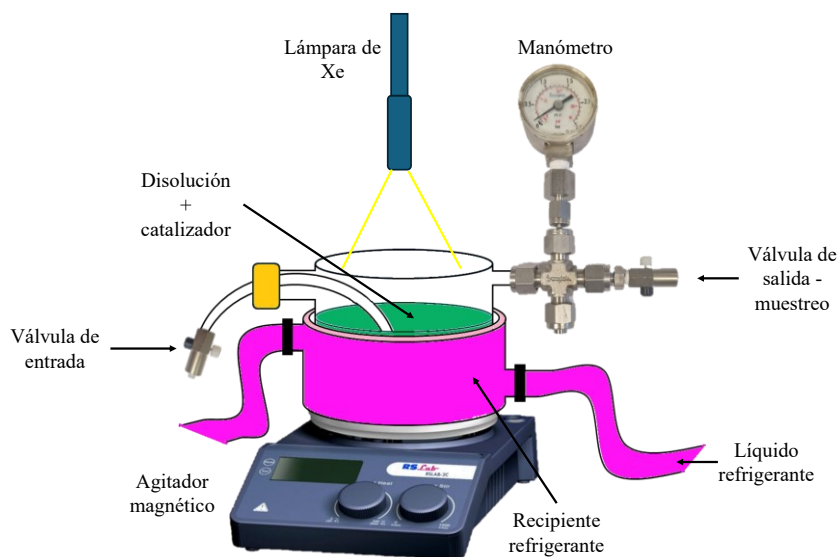


Figura 3.13. Configuración experimental para la producción fotocatalítica de H_2 en condiciones homogéneas.

Los espectros de absorción y el pH de la solución catalítica se analizaron antes y después de la reacción. Se empleó ESI-MS para la identificación de posibles especies de clúster

durante la HER en mezclas de metanol/agua. Para evaluar la estabilidad de los materiales, se realizaron pruebas de reutilización durante cuatro ciclos en las mismas condiciones que los experimentos iniciales. El material de clúster se recuperó mediante precipitación con HBr y, después de una decantación cuidadosa, el sólido verde resultante se aisló y secó a 50 °C durante la noche. El H₂ producido se expresa como un porcentaje con respecto al valor de hidrógeno obtenido en el primer uso.

Los experimentos de fotorreactividad realizados para el monitoreo *in situ/in operando* mediante UV-Vis se llevaron a cabo en una cubeta de cuarzo UV-Vis y bajo una atmósfera de argón. Se utilizó la lámpara de xenón como fuente de radiación, con su haz de luz posicionado perpendicularmente a 1.5 cm de la pared de la cubeta.

Sistema de reacción empleado para la generación de H₂ en fase heterogénea

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en presencia de mezclas acuosas en fase vapor y bajo atmósfera de argón. El fotorreactor utilizado consistió en un reactor cilíndrico doble de cuarzo (con un volumen total de 110 mL) en el que los dos recipientes (1 y 2) estaban conectados con un puente de cuarzo (de 2 cm de longitud). La Figura 3.14 ilustra el diseño experimental para la fotorreducción de vapor de agua. En el primer recipiente se adicionó 30 mL de agua MilliQ, HBr 0.7 M y metanol como dador de electrones (agente de sacrificio, 19.85% v/v) y se purgó con argón durante 30 minutos. Los fotocatalizadores (5 mg de {Ta₆Br₁₂}@OG o materiales [{Ta₆Br₁₂}Br^a₂(H₂O)^a₄]}·4H₂O) se dispersaron en metanol (0.2 mL) y se depositaron cuidadosamente en el recipiente del reactor (2) gota a gota, a continuación, se dejó evaporar lentamente bajo una corriente de Ar, hasta obtener una película delgada. El reactor se selló y se presurizó con argón hasta 0.3–0.5 bar y se conectó a una cinta calefactora eléctrica, la cual permitió calentar el recipiente del reactor (1) a 80 °C para lograr la evaporación de la mezcla de reacción. El recipiente (2) se irradió durante 24 horas (tiempo estándar de irradiación) con la lámpara de xenón con el extremo de su fibra óptica situada a una distancia de 5 cm por encima de la superficie del reactor. Las muestras en fase gaseosa (500 µL) se recogieron con una jeringa Hamilton y se inyectaron en el espectrómetro GC-TCD.

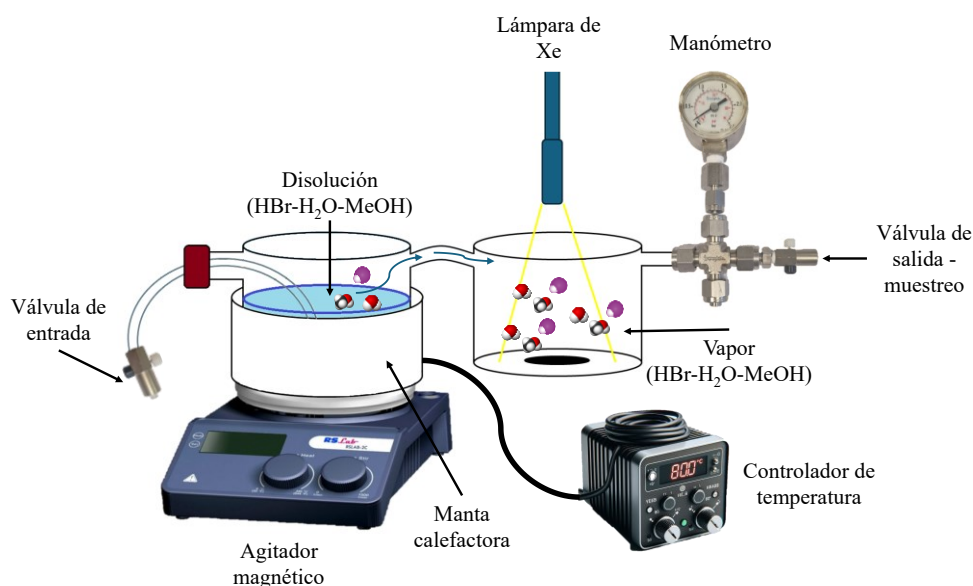


Figura 3.14. Configuración experimental para la producción fotocatalítica de H_2 en condiciones heterogéneas.

La cuantificación de la cantidad de H_2 se determinó mediante GC-TCD tras 24 horas de irradiación. Se realizaron experimentos de control para el material $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ y se confirmó la menor cantidad de producción de gas obtenida. Todos los experimentos mostraron la detección exclusiva de H_2 y los gases atmosféricos.

Los experimentos de reutilización se llevaron a cabo por tres ciclos bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. La mezcla acuosa al final de la reacción se eliminó primero y, a continuación, el reactor catalítico con los materiales híbridos con clústeres se purgó con una corriente de argón durante 1 hora. Después, se puso una solución fresca de $H_2O/MeOH/HBr$ en el reactor 1 y se realizó un segundo paso de purga para desoxigenar el sistema. Este procedimiento se repitió para cada ciclo de reutilización. El porcentaje de la cantidad de H_2 producida se calculó con respecto al valor de hidrógeno obtenido en el primer uso.

3.5. Técnicas de seguimiento de las reacciones fotocatalíticas

Los productos derivados de las transformaciones fotocatalíticas descritas en la sección anterior y contenidos en muestras gaseosas se cuantificaron mediante cromatografía de gases (GC-TCD). En algunos de los casos, los productos de reacción se identificaron mediante cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas (GC-MS). Las condiciones de análisis y características de los equipos utilizados se encuentran detallados a continuación.

Cromatografía de gases (GC)

La cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) se utiliza para separar y analizar los distintos componentes de mezclas. Esta técnica es comparable a la cromatografía en columna, pero a diferencia de esta, en la GC el analito en fase gaseosa es transportado a través de un adsorbente fijo (la columna) por un gas portador (fase móvil), que puede ser He, N₂ o H₂.³⁵ La cromatografía de gases puede ser de dos tipos, la primera corresponde a cromatografía gas-líquido (GLC, de sus siglas en inglés) en donde la separación de los componentes se consigue al distribuir la muestra entre una fase móvil de gas y una fina capa de líquido no volátil que cubre partículas sólidas inertes. La segunda corresponde a la cromatografía gas-sólido que se basa en la adsorción selectiva de los componentes de la muestra sobre un sólido de gran superficie que actúa como fase estacionaria.³⁶

Cuando una mezcla de sustancias volátiles se desplaza por una columna mediante un gas portador, que puede contener una fase sólida adsorbente o, más frecuentemente, una fase líquida absorbente sobre un soporte sólido, cada componente volátil se reparte entre el gas portador y la fase sólida o líquida. Los componentes volátiles emergen de la columna en momentos distintos, dependiendo de su tiempo de retención y son identificados por un detector apropiado. Si las condiciones de medida son constantes, el tiempo de retención (es decir, el tiempo necesario para que cada componente de la mezcla atravesase la columna) será constante para cada componente.^{35,36}

De forma general, el tiempo de retención tiene una relación lineal con el punto de ebullición del analito y es una característica propia de este en condiciones específicas de medición para una columna determinada. Por lo tanto, es posible identificar un compuesto a partir de su tiempo de retención característico en una columna y condiciones específicas, además, la cuantificación del analito se puede realizar evaluando el área del pico registrada por el sistema de detección y registro. El esquema general de un cromatógrafo de gases se ilustra en la Figura 3.15.

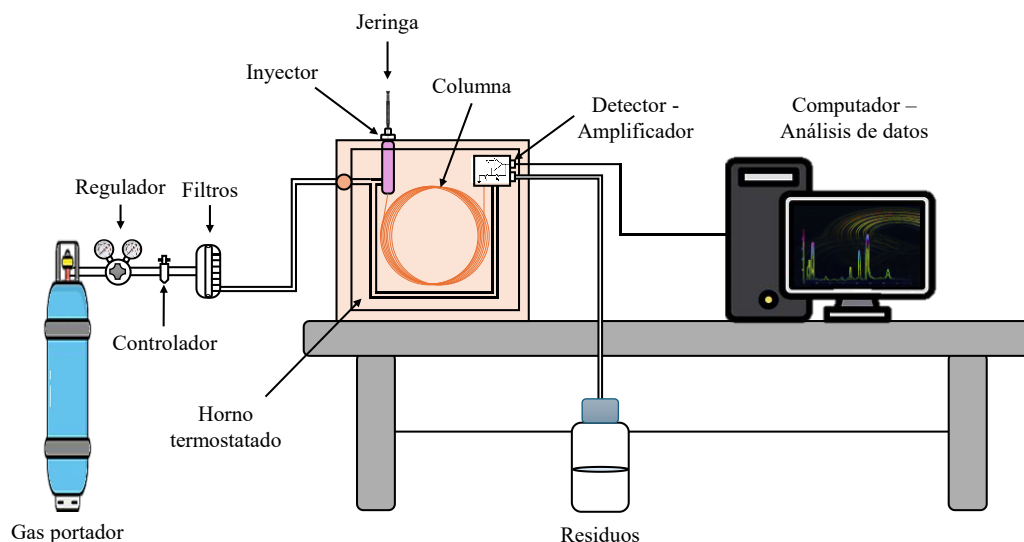


Figura 3.15. Esquema general de un equipo GC-TCD.

Un equipo de cromatografía de gases está constituido de un tubo de en promedio 4 mm de diámetro y entre 120 cm a varios metros de longitud, elaborado en acero inoxidable o vidrio. Este dispositivo, a menudo doblado para optimizar espacio, está empaquetado con partículas adsorbentes o, en el caso de GLC, con un líquido no volátil sobre un soporte sólido. Los gases que se utilizan como fase móvil usualmente son el argón, helio, nitrógeno y en ocasiones hidrógeno, sin embargo, este último es menos utilizado debido a su riesgo de incendio. En la última década se han utilizado columnas capilares de 0.25 mm de diámetro y 50 m de longitud, que son más eficientes en la separación de componentes en comparación con las columnas empaquetadas.

En GC, el flujo del gas portador se controla mediante un medidor y un dispositivo de ajuste, además, las muestras se introducen en una cámara calentada a través de una partición de silicona, donde se evaporan sin riesgo de descomposición. Es importante tener en cuenta que las muestras sólidas deben disolverse en un solvente, mientras que las gaseosas requieren válvulas especiales para su introducción. Una vez realizada la inyección de la muestra, los componentes separados se detectan al salir de la columna mediante detectores de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés), ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés) o captura de electrones (ECD, por sus siglas en inglés). Aunque estos detectores resultan útiles en la mayoría de los laboratorios de investigación, frecuentemente se suele utilizar la espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases pues permite valorar una muestra cuantitativa y cualitativamente. Actualmente, la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) está muy consolidada y se emplea usualmente en diversas aplicaciones industriales para analizar

materiales volátiles y semivolátiles. Los esfuerzos innovadores de Gohlke y McClafferty en la década de 1950 en The Dow Chemical Company (Dow) jugaron un papel fundamental en su desarrollo inicial.^{37,38}

La técnica GC-MS mide la relación entre la masa de una partícula (Da) y el número de cargas electrostáticas (z) que esta partícula posee. Este cociente m/z se expresa en unidades de Da/e. El GC-MS emplea comúnmente técnicas como el impacto electrónico y la ionización química. Entre sus principales ventajas se incluyen la mejora en la detección de iones moleculares, una mayor precisión en la identificación de muestras, un rango ampliado para analizar compuestos térmicamente lábiles y de baja volatilidad, tiempos de análisis más rápidos y una sensibilidad mejorada, especialmente para compuestos difíciles de analizar. Estas características y otras opciones hacen que el GC-MS sea una herramienta esencial en una amplia variedad de campos.³⁹

En esta investigación, la cantidad de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y metano se monitoreó mediante cromatografía de gases (GC) en el sistema Agilent 490 Micro GC, equipado con una columna recubierta con un tamiz molecular de zeolita (CP-Molsieve 5Å, Agilent J&W) y un TCD. Se utilizó argón como gas portador, y la tasa de flujo se estableció en 5 mL·min⁻¹. Las temperaturas del inyector y del detector en la corrida de GC fueron de 110 °C y 220 °C, respectivamente, y el perfil de temperatura isoterma del horno se fijó a 62 °C con una presión inicial de la columna de 15 psi. Por otra parte, para la determinación del CO se utilizó un sistema de cromatografía Agilent 7890A GC, equipado con una columna capilar Carboxen®-1010 PLOT y un TCD. Se seleccionó helio como gas portador, con una tasa de flujo de 3.3 mL·min⁻¹. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 228 °C y 230 °C, respectivamente. La rampa de calentamiento comenzó a 35 °C, se mantuvo durante 8 minutos y luego se incrementó a 225 °C a una velocidad de 30 °C·min⁻¹, manteniéndose durante 20 minutos. El área del pico de hidrógeno se calculó en función de la concentración correspondiente usando la curva de calibración estándar como referencia. Los moles de hidrógeno producidos se calcularon considerando la ley de los gases ideales ($n = PV/RT$) y las cuantificaciones se determinaron considerando $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ como fotocatalizador.

Para la verificación y cuantificación de los productos de transformación de CO₂ se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890N equipado con una columna capilar HP5-M5 (30 m x 250 μm) y acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N. Se utilizó He como gas portador con un flujo constante de 1.2 mL·min⁻¹. La temperatura en columna para los análisis

comenzó en 50 °C durante 2 minutos, luego se elevó hasta 280 °C con una rampa de calentamiento de 30 °C·min⁻¹ y se mantuvo durante 15 minutos. Simultáneamente, para identificar los productos formados en disolución, se empleó un cromatógrafo Varian CP-3800 con un inyector automático Varian CP-8400 y una columna Suprawax. El procedimiento comenzó con una temperatura de inyección de 50 °C. Después de mantener esta temperatura durante 1 minuto, la columna se calentó a 240 °C a una velocidad de 20 °C·min⁻¹ y se mantuvo a esta temperatura durante 3.5 minutos. Para analizar las muestras en la fase líquida por cromatografía de gases, se tomó una alícuota de 200 µL de la muestra, se diluyó con 800 µL de isopropanol y se añadió 0.1 mmol de dodecano como estándar.

3.6. Diseño de experimentos

Diseño de experimentos utilizado para la transformación de CO₂

El diseño experimental adoptado para la transformación fotocatalítica de CO₂ es un diseño por bloques con 2 variables respuesta principales (cantidad de CO y CH₄ producidos por g de catalizador). El diseño por bloques se utiliza para controlar la variabilidad entre los experimentos, asegurando que los resultados obtenidos sean precisos y confiables.⁴⁰ En el contexto de la investigación, este diseño ayuda a optimizar factores que podrían influir en la reacción y afectar los resultados, como la pureza de los reactivos, la temperatura ambiente, la humedad, la cantidad de catalizador, entre otros. Por ello, se decidió utilizar siempre los mismos reactivos y se establecieron como variables constantes: la temperatura de reacción, la cantidad de catalizador, la intensidad de radiación, el volumen de disolvente y la velocidad de agitación. En este diseño por bloques se asignan los tratamientos aleatoriamente a las unidades experimentales dentro de cada bloque, en este caso solo se tuvo un tratamiento que fue el catalizador. La variable respuesta o variable dependiente, se define como lo que se mide en un experimento para evaluar el efecto de una o más variables independientes (o tratamientos), es decir, que es la variable que se espera que cambie como resultado de las manipulaciones realizadas en el experimento.⁴⁰

Para la transformación fotocatalítica de CO₂ se evaluaron los materiales basados en clústeres octaédricos de molibdeno soportados en nitruro de carbono, empleando 7 niveles de fotocatalizadores y 1 nivel control (reacción en ausencia de catalizador), como se muestra en la tabla 3.1. Es importante mencionar que los experimentos se realizaron por duplicado para garantizar la fiabilidad de los resultados (se indica en la tabla como 1º y 2º).

Tabla 3.1. Diseño de experimentos utilizado en la transformación de CO₂.

Test/material	CO; CH ₄ (μmol·g ⁻¹)	
	1º	2º
Ausencia de catalizador		
g-C ₃ N ₄		
Fe-g-C ₃ N ₄ -1		
Fe-g-C ₃ N ₄ -3		
Fe-g-C ₃ N ₄ -7		
Mo ₆ /Fe-g-C ₃ N ₄ -1		
Mo ₆ /Fe-g-C ₃ N ₄ -3		
Mo ₆ /Fe-g-C ₃ N ₄ -7		

Diseño de experimentos utilizado para la generación de H₂

A continuación, se describe el diseño utilizado para llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno a partir de agua tanto en condiciones homogéneas como en heterogéneas. Es de mencionar que el diseño adoptado para definir las condiciones de reacción parte de estudios previamente realizados en el laboratorio con este tipo de materiales. De esta forma, inicialmente se evaluó la efectividad catalítica del clúster $[\{Ta_6Br_{12}^I\}Br_2^a(H_2O)^3_4].4H_2O$ en la generación de hidrógeno y para ello se planteó un diseño mediante Metodología de Superficies de Respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) con el fin de encontrar las condiciones óptimas de reacción que llevasen a mejorar la eficiencia de los materiales fotocatalíticos.^{41,42}

La RSM se utiliza ampliamente en la industria y la investigación para el diseño de experimentos, la mejora de procesos y la optimización de productos. Es particularmente útil cuando se buscan condiciones óptimas para un proceso o cuando se desea entender cómo los factores interactúan entre sí y afectan la respuesta. El primer paso en RSM es diseñar un experimento que permita recoger datos relevantes. Los diseños experimentales comunes incluyen diseños factoriales completos, diseños factoriales fraccionados y diseños centrales compuesto.⁴⁰ Estos diseños ayudan a seleccionar las combinaciones de niveles de los factores que maximizarán la información obtenida del experimento. En esta investigación se optó por un diseño central compuesto (DCC) que consiste en un factorial o factorial fraccionado 2^k , donde los factores son codificados de tal manera que el centro sea (0,0,...,0), aumentado por 2^k puntos axiales ($\pm a, 0, 0, \dots, 0$), ($0, \pm a, 0, \dots, 0$), ($0, 0, \pm a, \dots, 0$), ($0, 0, 0, \dots, \pm a$), y n_c puntos centrales (0, 0, ..., 0).⁴⁰ En otras palabras, este diseño se emplea para

construir un modelo de segundo orden (cuadrático) sin necesidad de utilizar un diseño factorial completo, lo que lo hace más eficiente en términos de recursos y tiempo. El DCC se compone de tres tipos de puntos experimentales: puntos factoriales, puntos axiales y un punto central. Los puntos factoriales se distribuyen a lo largo de las combinaciones de los niveles de los factores, mientras que los puntos axiales se sitúan a lo largo de los ejes de los factores a cierta distancia del centro. El punto central es el punto en el que todos los factores toman sus niveles medios. En el caso de esta investigación estos puntos centrales se definieron a partir de estudios previos realizados en nuestro laboratorio.

Una vez que se han recopilado los datos, se ajusta un modelo de regresión para describir la relación entre las variables independientes y la variable respuesta. El modelo más comúnmente utilizado es un polinomio de segundo orden, ya que puede capturar tanto los efectos lineales como los efectos cuadráticos y las interacciones entre los factores.⁴⁰ Así, se planteó un diseño factorial 2^2 donde se evaluó la concentración del sacrificante ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y la concentración de ácido ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). El modelo estadístico de un diseño central compuesto para un diseño factorial 2^k se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\hat{Y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{Ecuación 3.15}$$

Para permitir la estimación de los términos cuadráticos es necesario adicionar (2^k) puntos axiales y n_c puntos centrales. Estos puntos axiales y centrales permiten corridas con tres niveles para cada variable independiente. Estos niveles son $-\alpha$, 0, α (donde α es la distancia del origen al punto axial en unidades codificadas). De esta manera se pueden estimar los coeficientes cuadráticos. El valor de $\alpha = \sqrt[4]{nf}$ donde nf es el número de puntos en el diseño factorial.⁴⁰

Con los resultados obtenidos de esta primera parte y con las condiciones optimizadas para la reacción de generación de hidrógeno, se procedió a evaluar la primera serie de fotocatalizadores con un diseño por bloques, que consistió en clústeres octaédricos de tantalato ($[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) soportados en OG. Para esta serie de materiales se evaluaron 6 niveles de material fotocatalítico (fotocatalizadores) y 1 nivel control (reacción en ausencia de fotocatalizador). En esta parte se realizaron 2 bloques de 7 experimentos, tal como se indica en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Diseño de experimentos utilizado para la evaluación de la primera serie de fotocatalizadores en la generación de H_2 .

Test/material	H ₂ producido ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) - 24h	
	1º	2º
Fotólisis (Ausencia de catalizador)		
[{Ta ₆ Br ₁₂ ⁱ }Br ₂ ^a (H ₂ O) ^a ₄]		
OG		
[{Ta ₆ Br ₁₂ ⁱ }-OG-5L		
[{Ta ₆ Br ₁₂ ⁱ }-OG-20S		
[{Ta ₆ Br ₁₂ ⁱ }-OG-20L		
[{Ta ₆ Br ₁₂ ⁱ }-OG-40L		

3.7. Referencias

- (1) Fuhrmann, A. D.; Pachel, F.; Ströbele, M.; Enseling, D.; Jüstel, T.; Meyer, H. J. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescence of Metal Iodide Cluster Compounds $(\text{NBu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{NCO})_6]$ with $\text{M} = \text{Mo}$, W . *Z Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646 (19), 1650. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000209>.
- (2) Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. Synthesis and Characterization of $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$ ($\text{X} = \text{Br}$ or I) Hexamolybdenum Cluster Halides: Efficient Mo_6 Cluster Precursors for Solution Chemistry Syntheses. *Z Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631 (2–3), 411. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400281>.
- (3) Stromnova, T. A.; Paschenko, D. V.; Boganova, L. I.; Daineko, M. V.; Katser, S. B.; Churakov, A. V.; Kuz'mina, L. G.; Howard, J. A. K. Palladium Nitrosyl Carboxylate Complexes X-Ray Structures of $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-OCOCMe}_3)_6$. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 350, 283. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01575-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01575-X).
- (4) Mikhailov, M. A.; Brylev, K. A.; Abramov, P. A.; Sakuda, E.; Akagi, S.; Ito, A.; Kitamura, N.; Sokolov, M. N. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (17), 8437. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01042>.
- (5) Mikhaylov, M. A.; Sokolov, M. N. Molybdenum Iodides – from Obscurity to Bright Luminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4181. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900630>.
- (6) Volostnykh, M. V.; Mikhaylov, M. A.; Sinelshchikova, A. A.; Kirakosyan, G. A.; Martynov, A. G.; Grigoriev, M. S.; Piryazev, D. A.; Tsivadze, A. Y.; Sokolov, M. N.; Gorbunova, Y. G. Hybrid Organic-Inorganic Supramolecular Systems Based on a Pyridine End-Decorated Molybdenum(II) Halide Cluster and Zinc(II) Porphyrinate. *Dalton Trans.* **2019**, 48 (5), 1835–1842. <https://doi.org/10.1039/c8dt04452j>.
- (7) Hay, D. N. T.; Messerle, L. Low-Temperature, High Yield Synthesis, and Convenient Isolation of the High-Electron-Density Cluster Compound $\text{Ta}_6\text{Br}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ for Use in Biomacromolecular Crystallographic Phase Determination. *J Struct. Biol.* **2002**, 139, 147. [https://doi.org/10.1016/S1047-8477\(02\)00501-4](https://doi.org/10.1016/S1047-8477(02)00501-4).
- (8) Todorova, N.; Papailias, I.; Giannakopoulou, T.; Ioannidis, N.; Boukos, N.; Dallas, P.; Edelmannová, M.; Reli, M.; Kočí, K.; Trapalis, C. Photocatalytic H_2 Evolution, CO_2 Reduction, and NO_x Oxidation by Highly Exfoliated $\text{g-C}_3\text{N}_4$. *Catalysts* **2020**, 10 (10), 1. <https://doi.org/10.3390/catal10101147>.
- (9) Van, M. N.; Mai, O. L. T.; Do, C. P.; Thi, H. L.; Manh, C. P.; Manh, H. N.; Thi, D. P.; Danh, B. Do. Fe-Doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$: High-Performance Photocatalysts in Rhodamine b Decomposition. *Polymers (Basel)* **2020**, 12 (9), 1. <https://doi.org/10.3390/polym12091963>.
- (10) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- (11) Latorre-Sánchez, M.; Lavorato, C.; Puche, M.; Fornés, V.; Molinari, R.; Garcia, H. Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Generation by Using Dye-Sensitized Graphene Oxide as a Photocatalyst. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18 (52), 16774. <https://doi.org/10.1002/chem.201202372>.
- (12) Felip-León, C.; Puche, M.; Miravet, J. F.; Galindo, F.; Feliz, M. A Spectroscopic Study to Assess the Photogeneration of Singlet Oxygen by Graphene Oxide. *Mater. Lett.* **2019**, 251, 45. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.001>.
- (13) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography*; **2011**; Vol. 1. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.
- (14) Manuel Delgado del Valle. *La difracción de Rayos X*. <https://cienciayrestauracion.blogspot.com/2013/10/la-difraccion-de-rayos-x-drx.html> (accessed 2025-02-06).
- (15) Royal Society of Chemistry. *Introduction to Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV)*; **2009**. <http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisiblenu.html#top>.
- (16) Workman, Jerry.; Springsteen, A. W. *Applied Spectroscopy: A Compact Reference for Practitioners*; Academic Press, 1998. <https://doi.org/10.1016/B978-012764070-9/50008-1>.
- (17) Curtis Marcott. *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy: Techniques in Analytical Chemistry*; American Chemical Society (ACS), **1999**, 121. <https://doi.org/10.1021/ja9856710>.

- (18) López, R.; Gómez, R. Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol-Gel and Commercial TiO₂: A Comparative Study. *J. Solgel. Sci. Technol.* **2012**, *61* (1), 1. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- (19) Khan S.A.; Khan S.B.; Khan L.U.; Farooq A.; Akhtar K.; Asiri A.M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization*; Surender Kumar Sharma, Ed.; **2018**; Vol. 1, 317. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9.
- (20) Smith, Ewen.; Dent, Geoffrey. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*; J. Wiley, **2005**. <https://doi.org/10.1002/0470011831.ch1>.
- (21) Matousek, P.; Draper, E. R. C.; Goodship, A. E.; Clark, I. P.; Ronayne, K. L.; Parker, A. W.; Royal, A. W. P. Noninvasive Raman Spectroscopy of Human Tissue In Vivo. *Appl. Spectrosc.* **2006**, *60* (7), 758. <https://doi.org/10.1366/00037020677886955>.
- (22) Krishna, R.; Yadaw, P. K.; Dubey, V.; Kumar Swamy, N. Instrumentation Techniques for Radiation Dosimetry by Using Luminescence Spectroscopy Techniques. In *Rare-Earth-Activated Phosphors: Chemistry and Applications*; Elsevier, **2022**, 43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89856-0.00014-6>.
- (23) Baldovino-Medrano, V. G.; Niño-Celis, V.; Isaacs Giraldo, R. Systematic Analysis of the Nitrogen Adsorption-Desorption Isotherms Recorded for a Series of Materials Based on Microporous-Mesoporous Amorphous Aluminosilicates Using Classical Methods. *J. Chem. Eng. Data.* **2023**, *68* (9), 2512. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00257>.
- (24) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- (25) Aziz, M.; Ismail, A. F. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In *Membrane Characterization*; Elsevier Inc., 2017; pp 81–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00005-X>.
- (26) Baer, D. R.; Artyushkova, K.; Richard Brundle, C.; Castle, J. E.; Engelhard, M. H.; Gaskell, K. J.; Grant, J. T.; Haasch, R. T.; Linford, M. R.; Powell, C. J.; Shard, A. G.; Sherwood, P. M. A.; Smentkowski, V. S. Practical Guides for X-Ray Photoelectron Spectroscopy: First Steps in Planning, Conducting, and Reporting XPS Measurements. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **2019**, *37* (3). <https://doi.org/10.1116/1.5065501>.
- (27) Smith, D. R.; Nordberg, M. General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation. In *Handbook on the Toxicology of Metals*; Elsevier, **2014**, 15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00002-0>.
- (28) Agarwal, N.; Nair, M. S.; Mazumder, A.; Poluri, K. M. Characterization of Nanomaterials Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*; Elsevier, **2018**, 61. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00003-1>.
- (29) Kaliva, M.; Vamvakaki, M. Nanomaterials Characterization. In *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*; Elsevier, **2020**, 401. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00017-0>.
- (30) Tognarelli, J. M.; Dawood, M.; Shariff, M. I. F.; Grover, V. P. B.; Crossey, M. M. E.; Cox, I. J.; Taylor-Robinson, S. D.; McPhail, M. J. W. Magnetic Resonance Spectroscopy: Principles and Techniques: Lessons for Clinicians. *J. Clin. Exp. Hepatol.* **2015**, 320. <https://doi.org/10.1016/j.jceh.2015.10.006>.
- (31) Abd Mutalib, M.; Rahman, M. A.; Othman, M. H. D.; Ismail, A. F.; Jaafar, J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*; Elsevier Inc., **2017**, 161. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.
- (32) Girão, A. V.; Caputo, G.; Ferro, M. C. Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Compr. Anal. Chem.* **2017**, *75*, 153. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002>.
- (33) Cech, N. B.; Enke, C. G. Practical Implications of Some Recent Studies in Electrospray Ionization Fundamentals. *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, *20* (6), 362. <https://doi.org/10.1002/mas.10008>.
- (34) Kebarle, P.; Verkcerk, U. H. Electrospray: From Ions in Solution to Ions in the Gas Phase, What We Know Now. *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28* (6), 898. <https://doi.org/10.1002/mas.20247>.

- (35) Wang, Q.; Shi, A.; Liu, H.; Liu, L.; Zhang, Y.; Li, N.; Gong, K.; Yu, M.; Zheng, L. Peanut By-Products Utilization Technology. In *Peanuts: Processing Technology and Product Development*; Elsevier Inc., **2016**, 211. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809595-9.00005-3>.
- (36) Sudhakar, P.; Latha, P.; Reddy, P. V. Analytical Techniques. In *Phenotyping Crop Plants for Physiological and Biochemical Traits*; Elsevier, **2016**, 137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804073-7.00017-X>.
- (37) Gohlke, R. S.; McLafferty, F. W. Early Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4* (5), 367. [https://doi.org/10.1016/1044-0305\(93\)85001-E](https://doi.org/10.1016/1044-0305(93)85001-E).
- (38) Gilbert, J. R.; McCaskill, D.; Fishman, V. N.; Brzak, K.; Markham, D.; Bartels, M. J.; Winniford, B.; Bano Mohsin, S.; Godbey, J.; Akinbo, O.; Lewer, P. Industrial Applications of High-Resolution GC/MS. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Elsevier B.V., **2013**, 61, 403. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62623-3.00017-4>.
- (39) Chauhan, A. GC-MS Technique and Its Analytical Applications in Science and Technology. *J. Anal. Bioanal. Tech.* **2014**, *5* (6). <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000222>.
- (40) Douglas C. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments*, 8th ed.; John Wiley & Sons, Inc, 2013.
- (41) Ossman, M. E.; Abdelfattah, M.; Farouq, R. Photocatalytic Degradation of Red Dye: Optimisation Using RSM. *J. Environ. Eng. Sci.* **2016**, *11* (4), 96. <https://doi.org/10.1680/jenes.16.00016>.
- (42) Abdullah, A. H.; Moey, H. J. M.; Yusof, N. A. Response Surface Methodology Analysis of the Photocatalytic Removal of Methylene Blue Using Bismuth Vanadate Prepared via Polyol Route. *J. Environ. Sci.* **2012**, *24* (9), 1694. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60966-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60966-2).

4. Clústeres octaédricos yodados de Mo_6 soportados en Fe-g- C_3N_4 para la fotorreducción selectiva de CO_2 a CO

4. Clústeres octaédricos yodados de Mo_6 soportados en $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ para la fotorreducción selectiva de CO_2 a CO

4.1. Introducción

4.2. Síntesis y caracterización

4.3. Reducción fotocatalítica de CO_2

4.4. Determinación de las propiedades fotofísicas

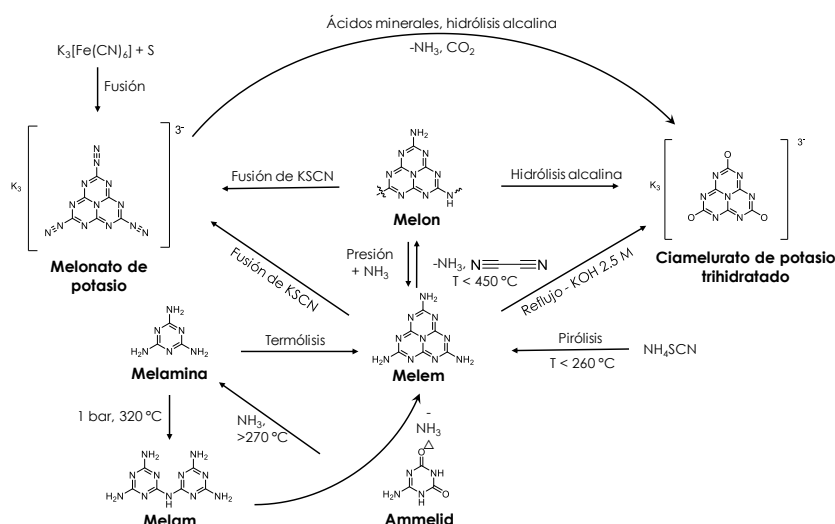
4.5. Conclusiones

4.6. Referencias

4.1. Introducción

Es evidente que, con el avance de la sociedad, la contaminación ambiental y la escasez de energía se han vuelto problemas cruciales. El aprovechamiento del CO_2 para la obtención de combustibles es una opción prometedora para almacenar energía solar y cubrir la creciente demanda de energía limpia. En este sentido, el diseño y desarrollo de fotocatalizadores eficientes dirigidos en la conversión de CO_2 bajo luz visible persiste como un gran desafío.

El nitruro de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) es considerado un material bidimensional (2D) conjugado que se considera idóneo para su aplicación en fotosíntesis artificial, debido a la simplicidad de su síntesis y la abundancia en la Tierra de los elementos de partida, su elevada actividad y estabilidad fotoelectroquímicas.^{1,2} Aunque este material es uno de los polímeros artificiales más antiguos, su historia se remonta a 1834, cuando Berzelius a partir de combustión de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ obtuvo H_2S , HCN y un residuo amarillo pálido que, más adelante, Liebig denominó "melon" y definió su estructura como $(\text{C}_2\text{N}_3\text{H})_n$.³ Estos estudios y los realizados por Gmelin condujeron al descubrimiento de la melamina, el ácido cianúrico y el cloruro cianúrico y sus correspondientes derivados s-heptazina como el melem, ácido ciamelúrico y cloruro ciamelúrico. Sin embargo, las estructuras de estos compuestos no fueron bien definidas hasta después de casi 100 años cuando Pauling y Sturdivant descubren los primeros derivados de s-heptazina sugiriendo correctamente la estructura planar tricíclica (Esquema 4.1) mediante cristalografía de rayos X, demostrando que el núcleo de esa molécula consiste en tres anillos fusionados de 1,3,5-triazina.⁴ Aunque Pauling no publicó sobre tri-s-triazinas se encontró interesado en esta clase de compuestos. Después de su muerte, en la pizarra de su oficina se encontró una estructura molecular entre otras anotaciones, que más tarde fue descrita como la llamada "molécula misteriosa", que consistía en una unidad de tri-s-triazina con 2 sustituyentes OH y un N_2 .³ Desde entonces, se han descrito numerosos procedimientos de síntesis de varios derivados de s-heptazina en la literatura científica, así como patentes en el campo de la formación de oligómeros y polímeros, especialmente nitruros de carbono ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Este campo comprende tanto compuestos binarios de C/N , como de polímeros más complejos que contienen cantidades estequiométricas de hidrógeno (y, en algunos casos, otros elementos, como oxígeno).³ Estos últimos compuestos suelen basarse en el motivo estructural de la s-heptazina, ya que se sintetizan a temperaturas elevadas, entre 350 y 650 °C. El $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se fabrica fácilmente mediante la polimerización térmica de precursores ricos en nitrógeno, como melamina, diciandiamida, cianamida, urea, tiourea y tiocianato de amonio.^{1,5}



Esquema 4.1. Resumen de los procesos de formación y reacciones del melem. Adaptado de Schwarzer A. y col.³

Desde que Wang, Fu y su equipo identificaron al $g-C_3N_4$ como un prometedor fotocatalizador para la evolución de H_2 con luz visible,² se han realizado numerosos esfuerzos en optimizar la síntesis de este material mediante tratamiento térmico de precursores ricos en nitrógeno. Uno de los más usados en la actualidad es la cianamida que, mediante reacciones de poliadición y policondensación, proporciona $g-C_3N_4$ (Figura 4.1). A lo largo de este proceso, se forma en primer lugar dicianamida y melamina a temperaturas de 203 y $234^\circ C$; seguidamente, a $335^\circ C$, se obtienen compuestos basados en melamina que, al alcanzar los $390^\circ C$, se reorganizan en unidades de tri-s-triazina para proporcionar $g-C_3N_4$ a $520-550^\circ C$.¹ Cabe señalar que el $g-C_3N_4$ se vuelve inestable a temperaturas superiores a $600^\circ C$ y desaparece completamente a más de $700^\circ C$ para generar fragmentos de nitrógeno y ciano.¹

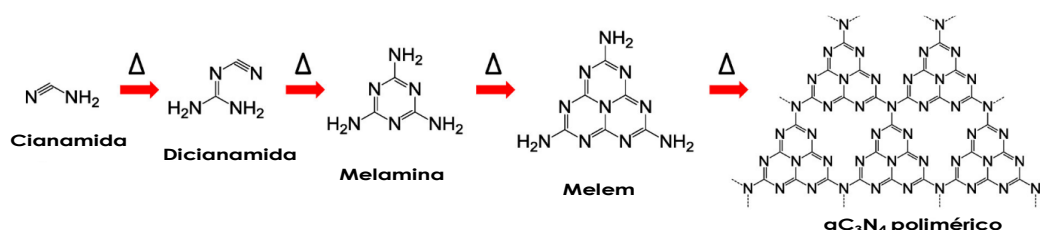


Figura 4.1. Ruta de reacción para la obtención de $g-C_3N_4$ a partir de cianamida. Adaptado de Ong y col.¹

El $g-C_3N_4$, con su alto grado de condensación y la estructura de anillo de heptazina, ofrece ventajas significativas como una alta estabilidad físicoquímica, además de una estructura de bandas única. Este material laminar tiene una proporción C/N cercana a 0.75, que se puede ajustar mediante la selección de precursores ricos en nitrógeno y métodos de

condensación, como se puede observar en el esquema 4.1, donde dependiendo del método de síntesis del polímero se puede obtener Melem o Melam partiendo de la melamina.

El uso de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en catálisis heterogénea comenzó en 2006 y, en 2009, Wang *et al.* lo identificaron como un fotocatalizador semiconductor conjugado sin metales para la producción de hidrógeno. Este hallazgo marcó un cambio en la investigación de fotocatalizadores, pasando de los semiconductores inorgánicos a los orgánicos poliméricos conjugados.^{1,6-9} En los últimos años se han implementado diversas estrategias para mejorar el rendimiento fotocatalítico del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, entre las que se incluyen el ajuste del pH,¹⁰ el control de la morfología,⁹⁻¹² el dopaje con heteroátomos o metales,¹¹⁻¹³ la adición de co-catalizadores,^{14,15} la sensibilización con colorantes¹⁶ y la creación de heterouniones.¹⁷⁻¹⁹ Estas estrategias suelen modificar la carga superficial del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, incrementar los sitios activos y acortar la ruta de transporte de los portadores, además de optimizar la absorción de luz y disminuir la recombinación de electrones y huecos fotogenerados.

El dopaje de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con metales de transición, tales como Fe, Cu, Zn y Ni, se ha utilizado como una estrategia eficiente para mejorar las propiedades ópticas y electrónicas del $\text{g-C}_3\text{N}_4$.²⁰⁻²⁷ La incorporación de metales acelera la movilidad de carga y prolonga la vida útil de las especies fotogeneradas, factores clave para una mayor actividad fotocatalítica. En la estructura del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Los puentes formados por nitrógeno entre anillos de triazina crean sitios de coordinación que son idóneos para incluir iones metálicos mediante interacción supramolecular. Estas interacciones entre los cationes y los átomos de nitrógeno cargados negativamente permiten capturar eficientemente los cationes metálicos, como se muestra en la Figura 4.2.^{1,24,26,28,29}

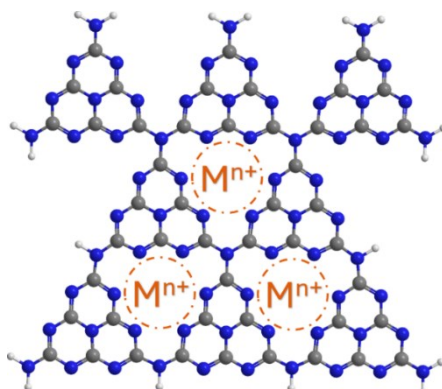


Figura 4.2. Ilustración esquemática de la estructura del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con la inclusión de un ion metálico (M^{n+}) a través de una ruta de coordinación iónica. Las esferas grises y azules representan átomos de C y N, respectivamente. Adaptado de Ong y col.¹

La primera investigación que involucra la inclusión de metales, tales como Zn^{2+} y Fe^{3+} , en la estructura del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, fue descrita por Wang y col. Estos autores demostraron que el aumento de concentración de metal amplía el intervalo de absorción de luz del material y desplaza la brecha de banda hacia longitudes de onda más largas, y que todo ello es indicativo de una interacción entre el metal y el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mediante enlaces M-N.²⁴ Ding *et al.* incorporaron Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} y Mn^{3+} en el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sin alterar su estructura,²³ lo que mejoró la absorción de luz y redujo la recombinación de cargas. Sin embargo, encontraron que el exceso de metal puede reducir la actividad fotocatalítica de los materiales. Además, consideraron que la distribución asimétrica del dopaje es el factor causante de la formación de defectos que, a su vez, favorece la recombinación de pares electrón-hueco.^{1,30}

Con todo lo anterior, el uso de los catalizadores de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopados con metales (M- $\text{g-C}_3\text{N}_4$) en procesos fotosíntesis artificial todavía es incipiente. Hasta la fecha, los materiales M- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se han utilizado principalmente en la fotodegradación de contaminantes orgánicos y su reactividad depende de la naturaleza del dopante. Así, mientras que los materiales Fe- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ han demostrado ser activos en procesos de oxidación, aún no se conoce una funcionalización efectiva que permita su uso en procesos de reducción de forma eficiente. El desarrollo de fotocatalizadores dopados con propiedades mejoradas se plantea como una alternativa sostenible dirigida a mitigar el impacto del CO_2 en el cambio climático. De entre los metales de transición más sugerentes para el dopaje, el uso de metales no críticos, con baja toxicidad y económicos conlleva un desafío ambiental urgente. De entre los candidatos, el hierro se presenta como la mejor opción, ya que interviene en un gran número de procesos biológicos y es el metal de transición más abundante de la corteza terrestre. Recientemente, se ha descrito el uso de catalizadores de Fe- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en la fotorreducción de CO_2 en CO , CH_4 , CH_3OH , entre otros, y su aplicación a una escala industrial es prometedor.³¹⁻³³ La incorporación de un tercer componente en el sistema Fe- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dirigida a mejorar la eficiencia y promover la selectividad en la transformación de CO_2 se plantea como un reto atractivo en el marco de la descontaminación ambiental.

Los clústeres hexanucleares de molibdeno con haluros se presentan como agentes fotoactivos idóneos para su incorporación al sistema gráfico Fe- $\text{g-C}_3\text{N}_4$, debido a su capacidad de integración en materiales grafénicos, que se aproximan a los gráficos, sus demostradas eficiencias fotocatalíticas, asociadas a sus propiedades fotoelectrónicas, y a la robustez de la unidad hexametálica.³⁴⁻³⁷ Estos materiales (fórmula general $[\text{Mo}_6\text{L}_8\text{L}^a_6]^{n+/n-}$) contienen una unidad Mo_6 octaédrica decorada con ligandos haluro internos (L^i) y ligandos apicales (o terminales, L^a) de naturaleza orgánica o inorgánica.³⁴ Los L^a contienen

generalmente un átomo dador de electrones (O, N, C, S) coordinado al átomo de Mo y pueden contener otras funcionalidades (grupos piridino, fosfino, etc.) dirigidas a la interacción con otras moléculas o con superficies. Recientemente, Sokolov y col. describieron la interacción coordinativa entre los átomos de N de los grupos piridino terminales de clústeres de Mo₆I₈ y los átomos de Zn integrados en porfirinatos o de Ru en porfirinas.^{38,39} Los átomos de Fe integrados en g-C₃N₄, que se disponen en un entorno similar al que plantean las porfirinas, son candidatos idóneos para incorporación de este tipo de clústeres metálicos por medio de interacciones supramoleculares. Además, la capacidad de los clústeres de hexamolibdeno con halógenos en la fotorreducción de CO₂ ha quedado de manifiesto en condiciones homogéneas y heterogéneas.^{40,41} Concretamente, se ha descrito que la inclusión de clústeres octaédricos de molibdeno en la superficie del óxido de grafeno (OG) mejora la eficiencia fotocatalítica en la reducción de CO₂ a metanol en presencia de agua.⁴⁰ Hasta donde sabemos, la interacción del clúster con soportes modificados con dopantes metálicos, así como sus propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas, no ha sido estudiada. Si bien es sabido que el entorno químico de un fotocatalizador afecta directamente a la selectividad de la fotorreducción de CO₂,⁴² la simbiosis entre un clúster de Mo y el Fe-g-C₃N₄ se plantea como una alternativa eficiente y prometedora desde el punto de vista de selectividad del proceso de fotorreducción.

En este capítulo se aborda la inmovilización del clúster de molibdeno con la fórmula (Bu₄N)₂[Mo₆I₈(OOCCH₃CH₂N)₆]^a (Mo₆) sobre Fe-g-C₃N₄ para obtener los nanomateriales híbridos estructurados Mo₆/Fe-g-C₃N₄ y, con ello, evaluar su actividad catalítica promovida por luz en la reacción de reducción de CO₂ a productos de interés industrial y en química sostenible.

4.2. Síntesis y caracterización

Los materiales Mo₆ y Fe-g-C₃N₄, empleados en la construcción de Mo₆/Fe-g-C₃N₄, se prepararon a partir de sus precursores mediante adaptación de procesos descritos en la literatura. El soporte se preparó utilizando el método de la policondensación de melamina y enseguida se incorporó el Fe por impregnación húmeda utilizando FeCl₃·6H₂O a 90 °C durante 18 h. Posteriormente, el material nanoestructurado se obtuvo mediante la impregnación del clúster Mo₆ (obtenido con rendimientos moderados a partir de Cs₂[Mo₆I₁₄] mediante 3 etapas de reacción consistentes en un intercambio iónico y 2 intercambios secuenciales de ligandos apicales, todo en disolución) sobre el Fe-g-C₃N₄-X en THF, donde X corresponde a la concentración del metal en el material, tal como se describe en detalle en

la sección 3.2. Los materiales nanoestructurados obtenidos se caracterizaron y evaluaron en la reacción de fotorreducción de CO_2 . En el proceso de preparación del soporte gráfico, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, llevado a cabo mediante policondensación de melamina, se replanteó el aumento de su área superficial (Tabla 4.1). El $\text{g-C}_3\text{N}_4$ prístino tiene el inconveniente de su baja área superficial ($\sim 10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),^{23,26,29,43} que es uno de los factores limitantes de su eficiencia fotocatalítica. En efecto, el área superficial obtenida en nuestro laboratorio fue de $11.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y, tras dos etapas de exfoliación térmica, se logró aumentar en 10 veces este valor ($118 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Aunque varios autores han descrito el aumento en el área superficial al incorporar metales en la estructura del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, en nuestro caso, el valor de área para los materiales $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ no presentó cambios significativos ($114 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ en promedio). Este resultado puede estar asociado a que los materiales modificados presentan la misma morfología y tamaño de láminas respecto del material prístino. Al incorporar el clúster Mo_6 en la superficie del soporte de $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$, se observó una pequeña disminución en la superficie específica de los materiales híbridos ($-9.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ en promedio), que se atribuye principalmente al taponamiento de los poros en el soporte o a un reapilamiento de las láminas. Esto se puede corroborar considerando la disminución en el tamaño calculado de los poros para los materiales $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ respecto de los $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Superficie específica y cantidad de metal de los materiales.

	Superficie ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Contenido de metal (% m/m)		Tamaño de poro por desorción - BJH (Å)
g-C₃N₄ inicial	11.5	-		117
g-C₃N₄ exfoliado	118.1	-		117
Fe-g-C₃N₄-1	112.7	Fe: 1.0		132
Fe-g-C₃N₄-3	114.9	Fe: 2.6		129
Fe-g-C₃N₄-7	112.6	Fe: 7.5		136
Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1	101.8	Fe: 0.9	Mo: 0.2	124
Mo₆/Fe-g-C₃N₄-3	109.7	Fe: 2.3	Mo: 0.16	122
Mo₆/Fe-g-C₃N₄-7	100.2	Fe: 7.4	Mo: 0.18	128

El contenido de metal en los compuestos gráficos se determinó mediante espectroscopía de ICP. Se confirmó el contenido de hierro en los materiales $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ -1, $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ -3 y $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ -7, lo que indica que el método utilizado para el dopaje metálico de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ fue efectivo. El contenido de molibdeno en los tres nanomateriales $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$

correspondientes es cercano al 0.2 % en todos los casos (este valor se corresponde aproximadamente a un 0.8 % de clúster). Además, tras el proceso de inmovilización del clúster, la concentración de Fe en los materiales se mantuvo invariable. Se realizaron, al menos, cinco intentos con distintas cantidades de clúster (5, 10, 20, 30, 50 mg) y diferentes tiempos de reacción (2, 6 y 24 h) para aumentar la concentración de Mo en los materiales, pero ninguno tuvo éxito. Estos resultados sugieren que, independientemente de la concentración de Fe integrado en el material gráfico, solo una proporción de los átomos de Fe son accesibles para el anclaje coordinativo de Mo₆.

En promedio, los materiales gráficos modificados con hierro y el clúster de molibdeno mostraron características similares en el resto de identificaciones. A continuación, se presentan los resultados de caracterización de los materiales Fe-g-C₃N₄-1 y Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1 con el fin de evitar una extensión excesiva de los resultados. Los espectros UV-Vis del clúster Mo₆ (Figura 4.3a) muestran principalmente dos bandas de absorción: la primera ubicada en 420 nm, que se asocia con una transición de transferencia de carga de metal a metal (¹MMCT) dentro de la unidad {Mo₆I₈}⁴⁺, y la segunda localizada en 380 nm característica de las transiciones del clúster molibdeno-ligando, como ha sido reportado para sistemas similares.³⁷ Estas transiciones están vinculadas al estado fundamental singlete (S₀) del complejo del clúster, según comparaciones con cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT) descritos en la literatura.^{34,37,44} La identificación de las bandas de absorción mediante UV-Vis DRS del material Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1 muestran un ligero desplazamiento hacia el rojo (Figura 4.3b), lo que confirma la presencia de las unidades de clúster, tal como se ha descrito para sistemas similares con interacciones metal-clúster de hexamolibdeno.^{38,39}

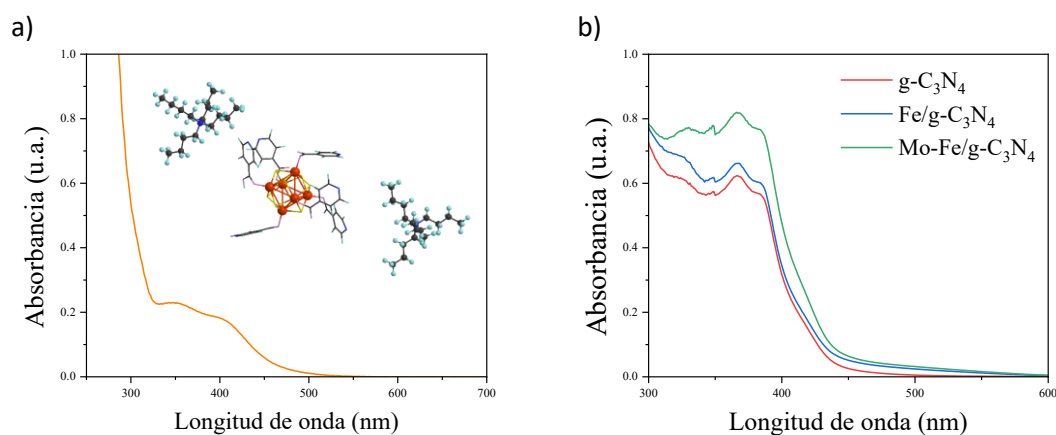


Figura 4.3. Espectro de espectroscopía a) UV-Vis registrado en acetonitrilo y b) DRS del clúster Mo₆.

La energía de banda prohibida (E_g) se calculó a partir de los espectros DRS mediante el método de Tauc, que representa la raíz cuadrada del producto del coeficiente de absorción y la energía del fotón $(\alpha h\nu)^{1/2}$, en función de la energía de la luz absorbida ($h\nu$). Considerando las transiciones directas permitidas del nitruro de carbono, los valores obtenidos para $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ y $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ fueron 2.67, 2.62 y 2.61 eV, respectivamente. Esto indica que el dopaje con Fe y la inmovilización del clúster Mo_6 permiten una ligera reducción de la energía de banda prohibida, lo que mejora la capacidad de absorción de luz.⁴⁵

Los patrones de DRXP del fotocatalizador $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ se midieron y compararon con los materiales puros y los resultados se ilustran en la Figura 4.4. El patrón experimental de difracción del Mo_6 (Figuras 4.4a, b) exhibe picos característicos del material y una buena correspondencia con el patrón simulado descrito por Sokolov y *col.*³⁹ Estos picos se corresponden con el grupo espacial P-1 del sistema cristalino triclinico.

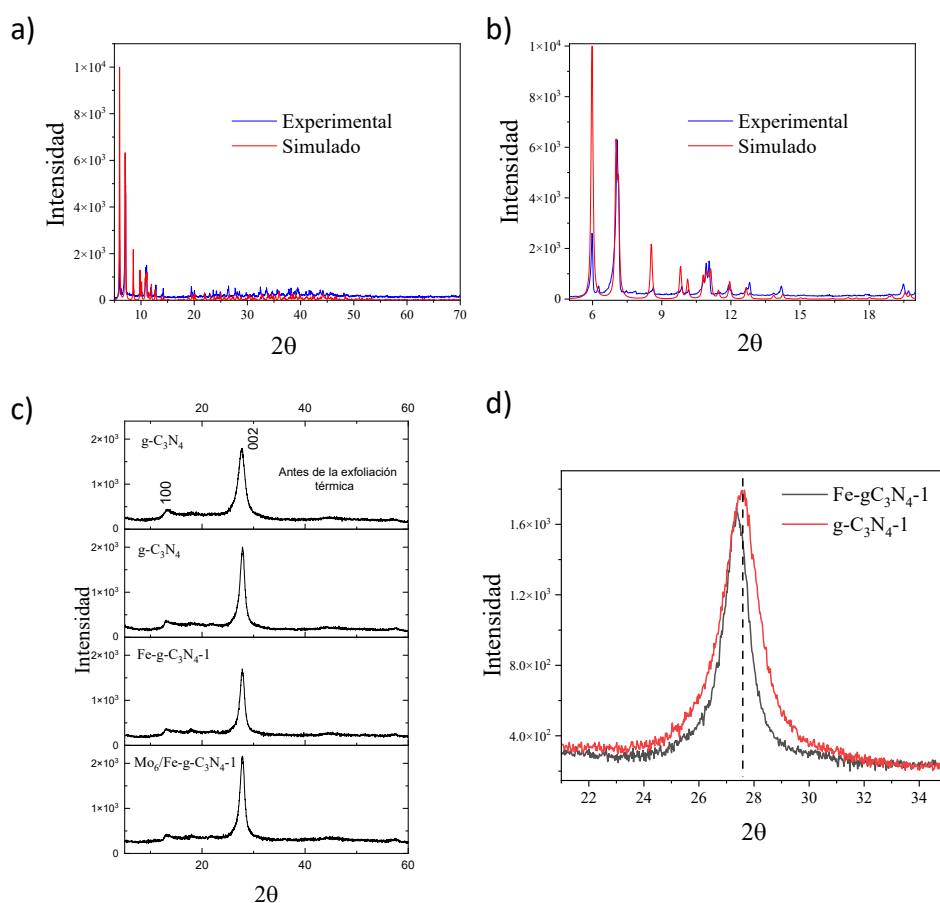


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X del clúster Mo_6 (a, estándar y b, ampliado) y de los materiales basados en $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (c y d).

En lo referente al difractograma de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 4.4c), es posible observar dos picos característicos: la primera, ubicada a 12.4° (2θ), corresponde al plano (100) y se debe a la

repetición de los anillos de heptazina, mientras que el segundo, a 27.7°, corresponde al plano (002) y se debe al apilamiento del sistema aromático conjugado, como en el grafito.⁹

Para los sistemas dopados con Fe, también se puede apreciar (Figura 4.4c) el pico del plano (002) y un ligero desplazamiento hacia la izquierda con respecto al material prístino (Figura 4.4d), lo que revela un cierto desorden reticular en el g-C₃N₄ debido a la presencia de Fe, generando un empaquetamiento menos denso en la red cristalina.²⁸ Este cambio puede deberse a la posición intersticial de los iones Fe en el nitruro de carbono, al coordinarse químicamente con los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno presentes en su estructura.²⁸ En los difractogramas de Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1 (Figura 4.4c) no es posible observar los picos de difracción asociados con las señales típicas de Mo₆, debido a la baja concentración de este clúster en la superficie de Fe-g-C₃N₄-1 (> 0.2 % m/m).

La Figura 4.5 muestra los espectros de absorción FTIR del clúster molecular y de los materiales híbridos. El espectro de infrarrojo de Mo₆ (Figura 4.5.a) muestra varias bandas intensas. La localizada a 1642 cm⁻¹ se debe al estiramiento del doble enlace carbono-carbono, mientras que la banda a 3079 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento del enlace σ entre los carbonos de hibridación sp² y sus hidrógenos adheridos. Las bandas de estiramiento C-H con hibridación sp³ aparecen aproximadamente entre 2800-3000 cm⁻¹. La banda a 1050 cm⁻¹ corresponde al enlace N-C, como se espera para los contraiones de tetrabutilamonio. Las cuatro bandas ubicadas en 1450, 1490, 1560 y 1590 cm⁻¹ corresponden a los enlaces aromáticos C=C de los ligandos apicales (carboxilato isonicotínico), mientras que la banda a 1616 cm⁻¹ se atribuye a la interacción de los clústeres hexametálicos con las funcionalidades carboxilato.³⁵ La banda profunda entre 3700 cm⁻¹ y 3000 cm⁻¹ pertenece al modo vibracional de los enlaces N-H asociados con los grupos amino en los materiales y los enlaces O-H de moléculas de agua adsorbidas. El pico que aparece a 1638 cm⁻¹ está asociado con los modos vibracionales de estiramiento del enlace C-N, mientras que las señales en 1572, 1406, 1320 y 1240 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de estiramiento aromático C-N. El pico a 890 cm⁻¹ corresponde al modo de deformación entrecruzada de N-H, y el pico observado cerca de 810 cm⁻¹ se asigna al modo de respiración del anillo de triazina.

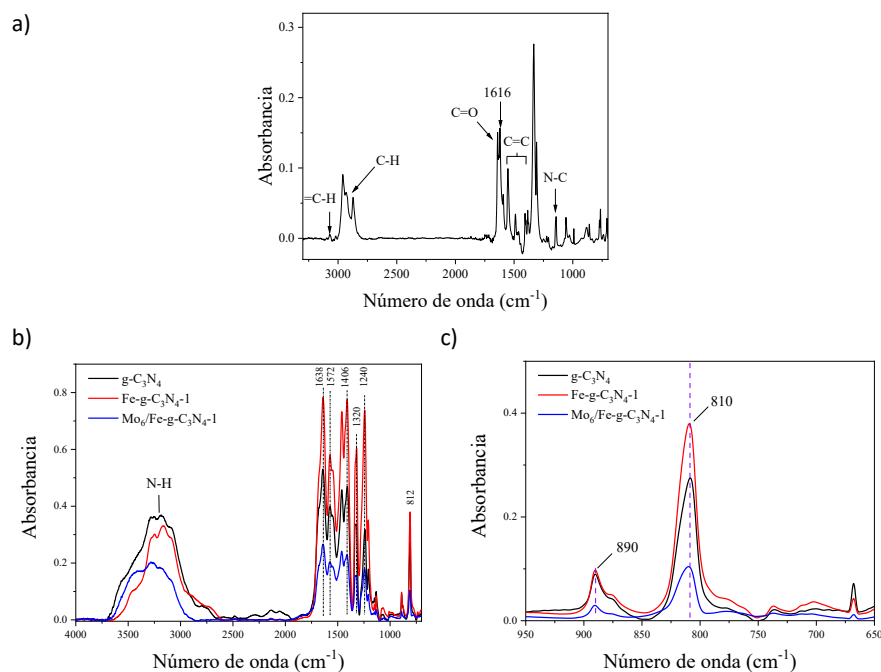


Figura 4.5. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de a) Mo_6 , b) los materiales híbridos y c) la aproximación a la señal a 810 cm^{-1} .

Como se puede observar, en los materiales con menor contenido de Fe no hay desplazamiento respecto a la señal de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, lo que indica que no hay cambios significativos en la estructura de los materiales híbridos. Estos resultados sugieren que los materiales modificados y el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mantienen la misma estructura. La Figura 4.6 muestra bandas intensas con desplazamientos Raman a 155 , 198 , 255 , 310 y 420 cm^{-1} , asociadas con los enlaces específicos del clúster Mo-Mo , Mo-I y Mo-O , como se ha descrito previamente para clústeres análogos de yoduro de hexamolibdeno.^{35,36,46}

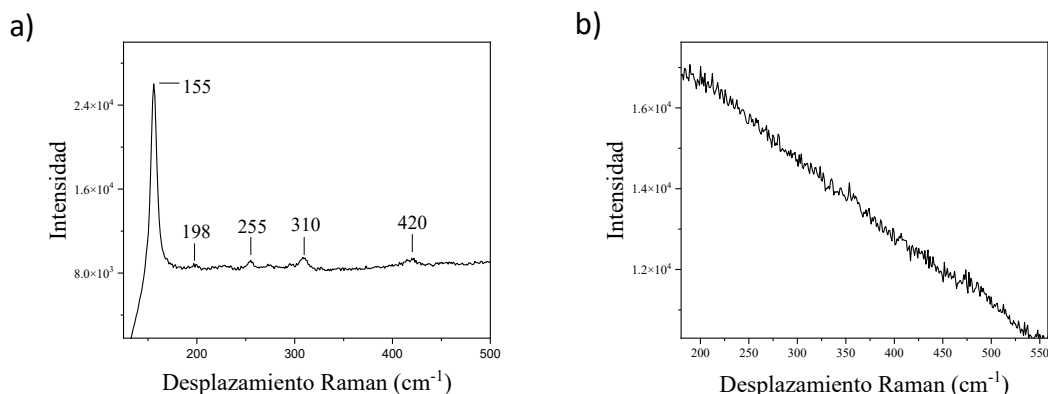


Figura 4.6. a) Espectro Raman del clúster Mo_6 . Las señales identificadas a bajos desplazamientos Raman son bandas características de la unidad $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$; b) región Raman de la muestra $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ medida. Los espectros fueron adquiridos con excitación a 785 nm .

Desafortunadamente, debido a la baja concentración del clúster de Mo, no fue posible detectar sus señales en los espectros de los materiales híbridos mediante FTIR o Raman (Figura 4.6b). Con el fin de verificar la presencia de metales en los fotocatalizadores y sus estados de oxidación, se realizaron análisis de XPS. La Figura 4.7a presenta el espectro XPS de barrido completo de la muestra Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1, en el cual se observan los picos característicos de C, O, N, Fe y Mo centrados en 285, 535, 398, 710 y 230 eV, respectivamente. La resolución del espectro XPS de C 1s (Figura 4.7b) muestra dos picos principales con energías de enlace de 289.7 eV y 286.5 eV.

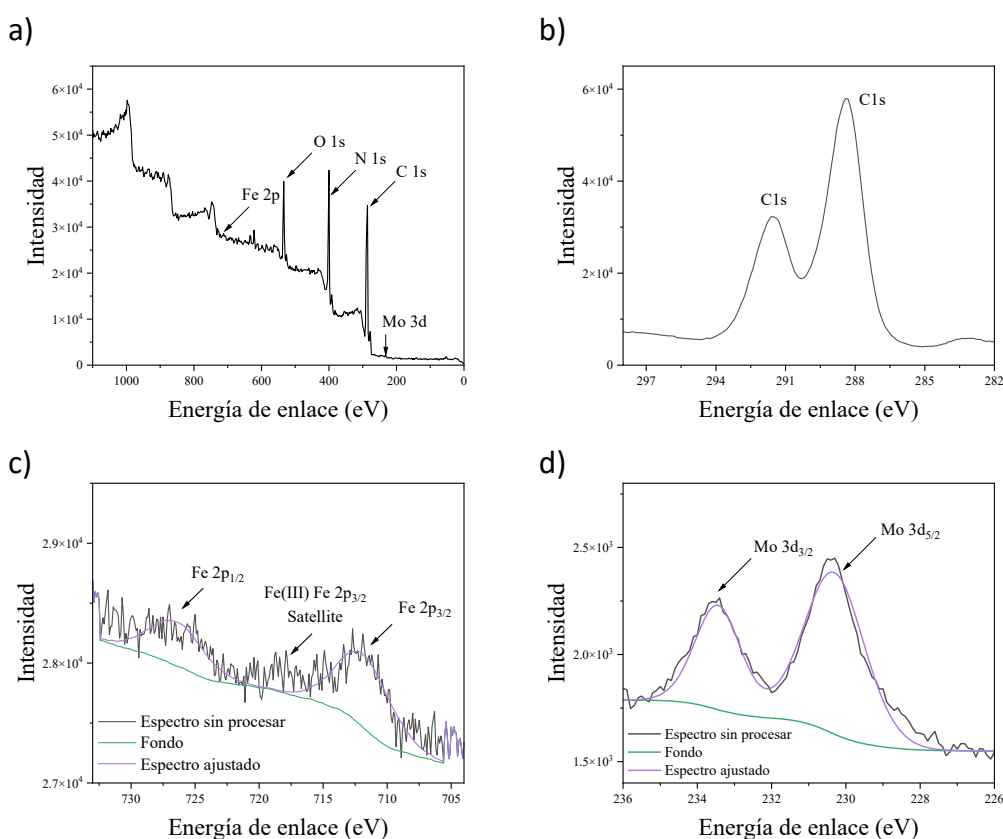


Figura 4.7. Espectro XPS del material Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1: a) de barrido completo; b) de la región C 1s; c) de la región Fe 2p y d) de la región Mo 3d.

La primera se puede asignar a los enlaces con hibridación sp² en C=O del ligando apical del clúster y a N-C=N de la estructura de heptazina del soporte, mientras que la segunda puede asociarse con el enlace sp² C-C de los ligandos apicales en el clúster Mo₆ y el carbono absorbido en la superficie de la muestra.²⁵ La Figura 4.7c muestra el espectro XPS de Fe 2p, donde se pueden observar dos señales ubicadas en 711.8 y 726.5 eV, correspondientes a Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}, respectivamente.⁴⁷ Estos resultados confirman la presencia de Fe en el material en su estado de oxidación Fe³⁺. La región de Mo 3d (Figura 4.7d) exhibe las señales

típicas de Mo^{2+} ubicadas en 230.3 y 233.5 eV, correspondientes a $\text{Mo } 3d^{5/2}$ y $\text{Mo } 3d^{3/2}$, respectivamente, lo que confirma la presencia de la unidad $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ en la superficie de $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ y que no ha habido oxidación o descomposición del clúster tras su inmovilización.

La morfología y microestructura del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sin modificar y de los materiales híbridos fueron investigadas mediante SEM y los resultados se muestran en la Figura 4.8. Como se observa el soporte $\text{g-C}_3\text{N}_4$ presenta una morfología en forma de pétalos y, si observamos en detalle, parece estar compuesto por pequeñas láminas apiladas unas sobre otras. Para los materiales $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ -1 y $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ -1 se observa la misma morfología. En el caso del material en el que se depositó el clúster de molibdeno, se aprecia un mayor apilamiento de las láminas, lo que podría explicar la disminución del área superficial en los análisis realizados previamente.

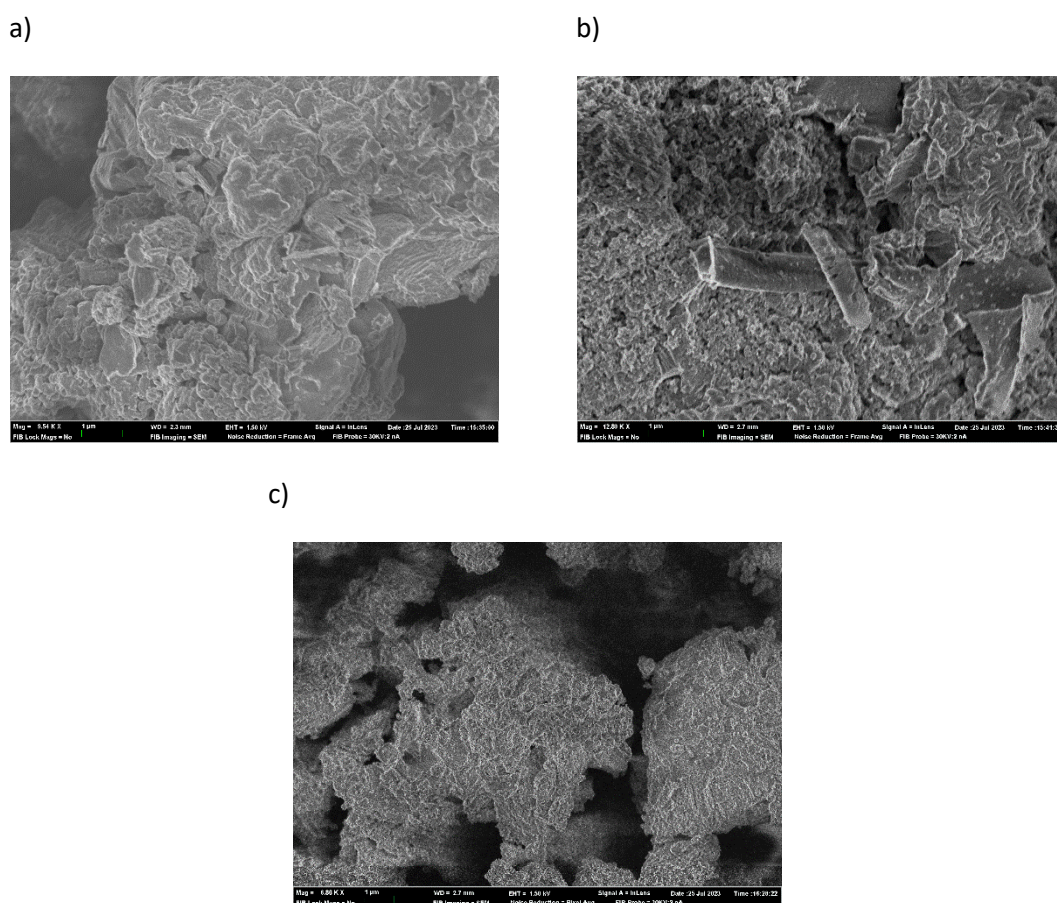


Figura 4.8. Imágenes de FESEM de a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ b) $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ y c) $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ -1.

Dado que las especies de Fe fueron dopadas en la estructura del soporte, no se pudieron apreciar visualmente partículas de este metal. Igualmente debido a las condiciones de medida y a la baja concentración de Fe en el material analizado (0.9% m/m), en la caracterización mediante EDX no se observaron picos asociados a este metal, sin embargo,

su presencia se confirmó por ICP y XPS como se mostró anteriormente. El cloro detectado en el material proviene del precursor FeCl₃·6H₂O utilizado en la síntesis. Adicionalmente, en la región medida se detectó un pequeño pico de Mo que fue útil para corroborar la presencia de este metal en los materiales (Figura 4.9).

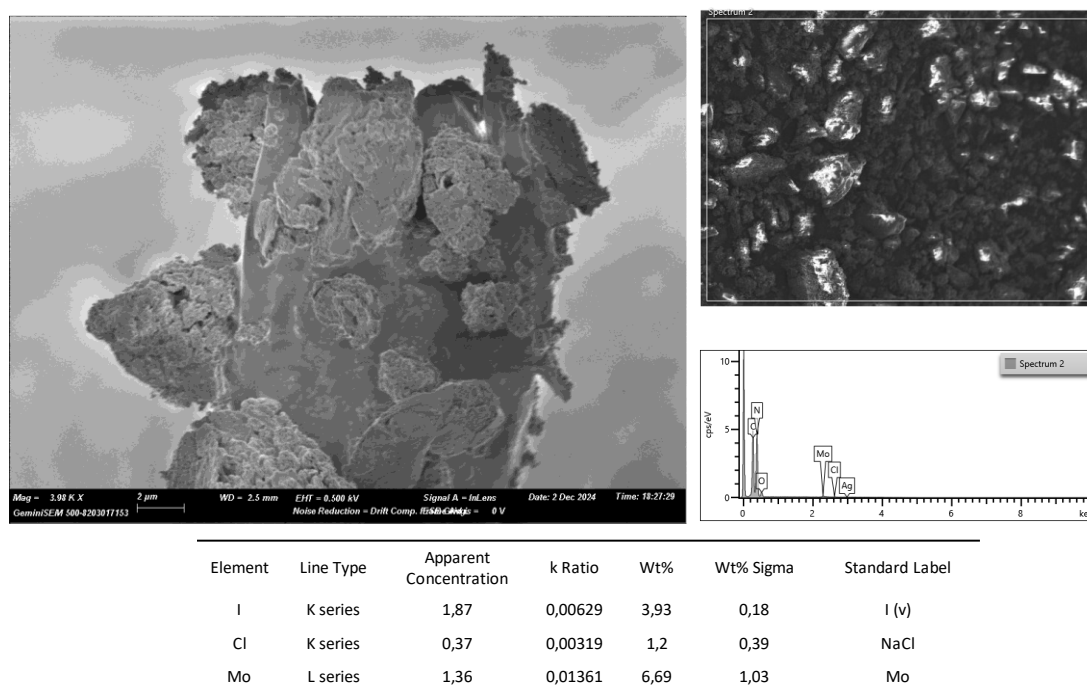


Figura 4.9. Análisis de SEM-EDX para el material Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1.

4.3. Reducción fotocatalítica de CO₂

La reacción de fotorreducción de CO₂ fue descrita por primera vez por Inoue y col., en 1979.⁴⁸ En su estudio, los investigadores evaluaron materiales semiconductores, como WO₃, TiO₂, ZnO, CdS, GaP y SiC, frente a CO₂ con radiación ultravioleta, para proporcionar especies como formaldehído o metanol. Este estudio sentó las bases para el desarrollo de la fotocatalisis aplicada a la reducción del CO₂, un campo que ha evolucionado significativamente con el uso de nuevos materiales y estrategias para mejorar la eficiencia del proceso.

En esta sección se describen los ensayos de fotorreducción del CO₂ llevados a cabo con los nanomateriales descritos en la sección 4.2 y en cantidades catalíticas. Una inspección del posicionamiento de los niveles energéticos del g-C₃N₄ y del Mo₆ indican que la reducción del CO₂ es energéticamente accesible, mientras que la oxidación del agua únicamente lo es para el nitrato, por lo que cabe la hipótesis de que la reducción del CO₂ y la oxidación del agua tenga lugar de forma coordinada por los híbridos nanoestructurados propuestos y en

mezclas acuosas.^{34,49} Sin embargo, los ensayos fotocatalíticos realizados indican que en estas condiciones no se detecta transformación de CO₂ alguna, por lo que se decide utilizar un dador de electrones como agente de sacrificio, tal como la trietanolamina (TEOA). Se realizaron reacciones de control para evaluar la fotodescomposición de la TEOA en productos que enmascaren la cuantificación de los productos de la reacción de reducción de CO₂. Para ello, se dispuso de una disolución saturada de CO₂ en una mezcla de TEOA y acetonitrilo, con diferentes proporciones de TEOA (1, 5 y 20 % v/v) e iluminación continua durante 24 h a 50 °C, para proporcionar los resultados que se muestran en la Figura 4.10. En las reacciones de control con mayores cantidades de TEOA se produjo una autodegradación que da lugar a la formación de H₂ y CH₄, mientras que en el caso de la reacción de control con TEOA al 1% v/v se detectó únicamente H₂. Por lo tanto, la concentración de TEOA en el medio de reacción es determinante en cuanto al tipo y cantidad de subproductos generados. Este fenómeno encuentra su explicación en las especies radicalarias generadas fotoquímicamente. Así, tras 24 horas de reacción, la luz degrada la TEOA a través de una oxidación monoelectrónica, donde puede formarse un radical aminilo con carga positiva ($[(HO-CH_2CH_2)_3N]^{\bullet+}$), que es un buen oxidante.⁵⁰ Este radical puede reaccionar con especies reducidas, sin embargo, la desprotonación del radical aminilo por la TEOA conduce a la formación de un radical centrado en carbono ($[(HO-CH_2CH_2)_2(HO-CH_2-C^{\bullet}H)]N$) con un poder reductor significativo (~ 1.0 V), de forma que es este último radical el responsable de potenciar fotoquímicamente la generación de especies como H₂, CH₄ y CO₂.

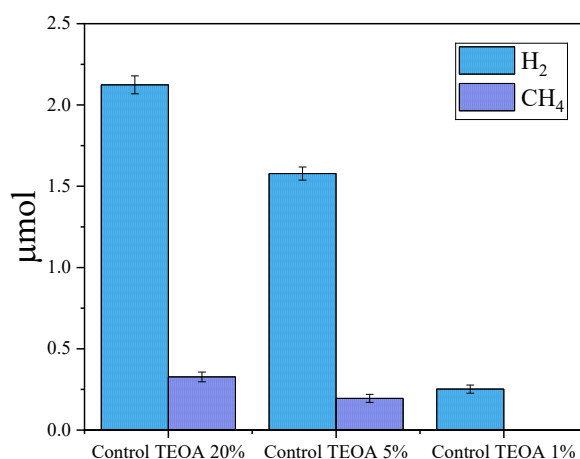


Figura 4.10. Representación cuantitativa de H₂ y CH₄ generados en las reacciones de control con TEOA (en % v/v) en acetonitrilo y en condiciones de iluminación. Resultados tomados de la fase gas de la mezcla de reacción.

Dado que a elevadas concentraciones de TEOA se obtienen cantidades considerables de productos que pueden interferir en los estudios fotocatalíticos con los nanomateriales de

interés, se determinó un 1% v/v de TEOA como concentración idónea para las condiciones catalíticas.

Se evaluó el rendimiento del híbrido Mo₆/Fe-g-C₃N₄-7 y de los materiales precursores, g-C₃N₄, Fe-g-C₃N₄-7 y Mo₆ (5 mg), en la reducción de CO₂ en presencia de una mezcla de TEOA/acetonitrilo (1% v/v) y con irradiación UV-Vis durante 24 horas a 50 °C. Es importante mencionar que el material híbrido con el 7% de hierro se eligió debido a que en la literatura este material mostraba una eficiencia mejorada en procesos fotocatalíticos.²⁸ En un primer estudio, se exploraron las actividades fotocatalíticas de los materiales precursores. De acuerdo a los resultados obtenidos, el material g-C₃N₄ generó H₂ (175 μmol·g⁻¹) y CH₄ (8 μmol·g⁻¹, Figura 4.11), siendo el H₂ producido 3 veces mayor que el H₂ generado por la descomposición fotocatalítica de TEOA (Figura 4.10). Al igual que ocurre en la reacción de control correspondiente (mismas concentraciones de TEOA), no se detectó CO como producto de la reacción.

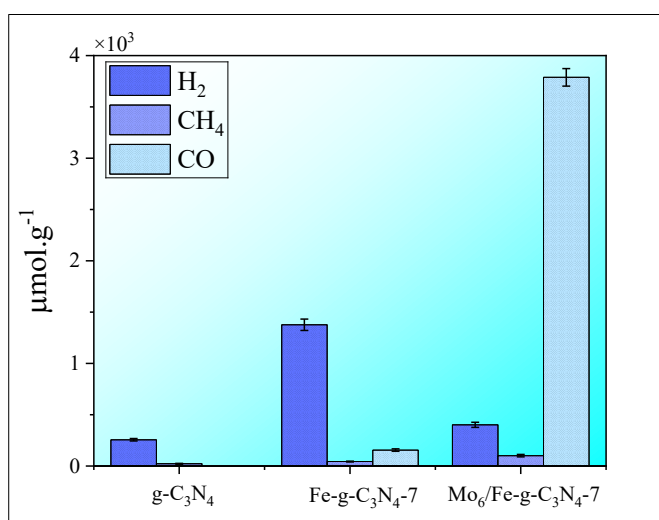


Figura 4.11. Representación cuantitativa de H₂, CH₄ y CO generados en la reducción fotocatalítica de CO₂ a CO utilizando materiales basados en g-C₃N₄.

La baja producción de productos de reducción puede explicarse considerando las propiedades electrónicas del g-C₃N₄. Los estudios computacionales descritos para este material, basados en la teoría de funcionales de densidad (DFT), mostraron que la banda de valencia (BV) del g-C₃N₄ es una combinación de los niveles HOMO del monómero de triazina derivados de los orbitales Np_z , mientras que la banda de conducción (BC) consiste principalmente en los niveles LUMO de los orbitales Cp_z .^{9,51,52} Por lo tanto, los electrones generados por la luz en los anillos de triazina de la estructura del material enfrentan dificultades para trasladarse a la superficie y participar en reacciones de oxidación-

reducción. Esta limitación favorece procesos de recombinación rápida de los pares electrón-hueco teniendo en cuenta el valor de ancho de banda de estos materiales (≈ 2.7 eV).

En cuanto al estudio fotocatalítico del material Fe-g-C₃N₄-7, se obtuvieron mayores cantidades de H₂ y CO (338 y 155 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) y un valor de CH₄ aproximadamente similar (4 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, Figura 4.11) con respecto al soporte sin dopar. Los resultados muestran que la incorporación de hierro en los anillos de triazina mejora el rendimiento fotocatalítico del soporte, de acuerdo con los estudios descritos en la literatura en otros procesos fotoquímicos. Además, la selectividad de la reacción disminuye para proporcionar CO como producto adicional, en contraste con los resultados del precursor gráfico. La producción de CO obtenida a partir de CO₂, en nuestras condiciones de reacción, supera la descrita recientemente por Shi, Hao y *col.* (5.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), que no hacen mención sobre la posibilidad de obtención de otros productos de reacción.⁴³ Una posible explicación de la mejora de la actividad catalítica del soporte gráfico dopado se atribuye a un efecto electrónico de las especies metálicas positivas de Fe³⁺ que, integradas en las posiciones intersticiales de los anillos de triazina, actúan como centros atractivos los electrones (e⁻) fotogenerados y resultan en una mejora de separación de cargas.³³ Asimismo, la captura de electrones por las especies Fe³⁺ aumenta la cantidad de huecos (h⁺) disponibles para los procesos de oxidación, lo que llevaría a una mayor producción de hidrógeno como producto de la oxidación de TEOA. Cabe mencionar que la pequeña proporción de agua que pueda estar en presente en el disolvente utilizado (acetonitrilo), por exposición al ambiente en nuestro laboratorio, podría competir con el CO₂ y generar H₂ en combinación con el TEOA.

La exploración de la actividad fotocatalítica del clúster molecular Mo₆ frente a CO₂ se realizó en condiciones homogéneas y, tras 24 horas de reacción en fase gas, se observó la formación de CO, CH₄ y H₂ (Test 1, Tabla 4.2), siendo el CO el producto mayoritario. Asimismo, se llevaron a cabo mediciones de la fase líquida, en las cuales no se detectó la formación de metanol, ácido oxálico ni ácido fórmico. Las cantidades de H₂, CH₄ y CO obtenidas (384, 164 Y 3903 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) proporcionaron una elevada selectividad hacia el CO (88%), que es distintiva con respecto a la del soporte. Sin embargo, el material precipitó como un sólido marrón, lo que sugiere que el material experimentó un cambio en su composición y sufrió daños estructurales durante el proceso reactivo. Los resultados fotocatalíticos obtenidos contrastan con los descritos por Boukherroub, Jain y *col.*,⁴¹ que obtienen metanol a partir de CO₂ en presencia de A₂[Mo₆Br₁₄] (A = Cs, Et₄N), aunque no son las mismas condiciones de reacción (triethylamina en mezclas de DMF/agua).

Además, estos autores no describen la estabilidad de los clústeres una vez finalizado el estudio catalítico.⁴¹

Las reacciones de control realizadas (tests 3, 4, Tabla 4.2) confirman que en ausencia de catalizador o de TEOA no hay fotorreducción de CO₂ en CO o metano, y que las cantidades de hidrógeno molecular generadas no se detectan o están cercanas al límite de detección.

Tabla 4.2. Reacciones control en presencia y ausencia del catalizador Mo₆/Fe-g-C₃N₄-7.

Test	Fotocatalizador	Luz	TEOA	Gas (μmol·g ⁻¹)		
				H ₂	CH ₄	CO
1	Mo ₆	✓	✓	384	164	3903
2	g-C ₃ N ₄	✓	✓	175	8	0
3 ^a	Ninguno	✓	✗	0	0	0
4 ^a	Ninguno	✓	✓	1	0	0
5	Mo ₆ /Fe-g-C ₃ N ₄ -7	✗	✓	6	0	0
6	Mo ₆ /Fe-g-C ₃ N ₄ -7	✓	✗	0	0	0
7	Mo ₆ /Fe-g-C ₃ N ₄ -7	✗	✗	0	0	0

^a Los valores de estas mediciones se representan en unidades de μmol

Una vez que el clúster Mo₆ se encuentra soportado en Fe-g-C₃N₄-7, el material resultante (Mo₆/Fe-g-C₃N₄-7) alcanza una producción máxima de CO (3787 μmol·g⁻¹, Figura 4.11), lo que lo convierte en el catalizador más eficiente entre los catalizadores heterogéneos probados. Las reacciones de control realizadas con el híbrido, en ausencia de luz y/o TEOA (Tests 5-7, Tabla 4.2) confirman que las especies obtenidas provienen del sistema catalizador/sacrificante activado por luz. El valor de CO obtenido en esta investigación (158 μmol·g·h⁻¹, en las unidades de la tabla) es, en general, notablemente superior a los descritos para otros sistemas gráficos híbridos reportados en la literatura y obtenidos en otras condiciones de reacción (Tabla 4.3).

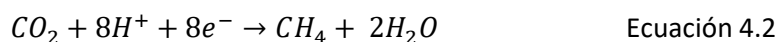
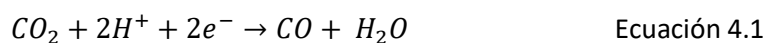
Tabla 4.3. Ejemplos de materiales basados en g-C₃N₄ en la reacción de reducción fotocatalítica de CO₂.

Material	Fuente de luz (intensidad)	Condiciones experimentales	Rendimiento (μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Referencia
RuRu'-Ag-CaTaO ₂ N	Lámpara de Xe 400 W	Mezcla de DMA/TEOA (4:1 v/v) y CO ₂	CO: ND HCOOH: 0.213 H ₂ : ND	53

Continuación - Tabla 4.3. Ejemplos de materiales basados en g-C₃N₄ en la reacción de reducción fotocatalítica de CO₂.

g-C ₃ N ₄ , Complejo de Ru (II)	Lámpara de Xe de alta presión – 400 W, $\lambda >$ 400 nm	DMA en TEOA 20% v/v, burbujeo continuo de CO ₂	CO: 175 HCOOH: 150 H ₂ : 6.875	54
α -Fe ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Lámpara de Xe 300 W	CO ₂ y vapor de H ₂ O	CO: 27.2	55
FeWO ₄ /g-C ₃ N ₄	Lámpara de Xe 300 W	Na ₂ SO ₃ 0.5 M	CO: 6	56
SnFe ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄	Lámpara de Xe 300 W	CO ₂ y vapor de H ₂ O	CO: 7.56 O ₂ : 3.51	57
NH ₂ -MIL- 101(Fe)/g-C ₃ N ₄	Lámpara de Xe 300 W	TEOA y burbujeo continuo de CO ₂	CO: 22.14	31
Fe-g-C ₃ N ₄	Lámpara de Xe 300 W	CO ₂ y H ₂ O	CO: 0.51	43
Fe ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Lámpara de Xe 300 W	CO ₂ y H ₂ O	CH ₄ : 2.9×10^{-2}	58
Mo/C ₃ N ₄	Lámpara de Xe 300 W	CO ₂ y H ₂ O	CO: 17.5 H ₂ : 37.3	59
g-C ₃ N ₄ /ZnO	Lámpara de Xe 300 W	CO ₂ (formada <i>in situ</i> a partir de NaHCO ₃ and HCl) y vapor de H ₂ O	CH ₃ OH: 0.6	60
WO ₃ /g-C ₃ N ₄ (Au-Ag cocatalizador)	Diodo (LED; Epitex, 30M32L), 435 nm, (3.0 mW.cm ⁻²)	CO ₂ y H ₂ O	CH ₃ OH: 0.1 HCOOH: 3.3×10^{-3} CO: NR H ₂ : NR CH ₄ : NR.	61
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ WO ₆	Lámpara de Xe 300 W	CO ₂ y vapor de H ₂ O	CO: 5.19	62
Ti ₃ C ₂ /g-C ₃ N ₄	Lámpara de Xe 300 W	CO ₂ (formada <i>in situ</i> a partir de NaHCO ₃ and H ₂ SO ₄) y vapor de H ₂ O	CO: 5.19 CH ₄ : 0.044	63
Grafeno dopado con N/AgBr/ g-C ₃ N ₄	Lámpara de Xe 500 W, Filtro UV $\lambda \geq 420$ nm (150 mW.cm ⁻²)	Solución acuosa de NAHCO ₃ and CO ₂	CH ₃ OH: 21.18 C ₂ H ₅ OH: 51.29 CH ₄ : 18.04 CO: 0.18	64
g-C ₃ N ₄ /Ti ₃ AlC ₂	Lámpara de Hg de 200 W (150 mW cm ⁻²)	Disolución de H ₂ O/CH ₃ OH y CO ₂	H ₂ : 13750 CO: 725 CH ₄ : 90.	65

La selectividad observada hacia el CO frente al CH₄ es, desde el punto de vista termodinámico, más factible, ya que involucra 2 electrones, mientras que para la producción de CH₄ se requieren 8 electrones, como se muestra en las ecuaciones 4.1 y 4.2.^{33,66}



Desde el punto de vista del mecanismo de reacción, la elevada eficiencia de Fe-g-C₃N₄-7 hacia la producción de CO se atribuye a la interacción coordinativa entre el grupo piridino del ligando apical de Mo₆ y el átomo de hierro, tal y como se representa en la Figura 4.12. Se asumió la interacción coordinativa de enlaces N-Fe entre los ligandos apicales del clúster Mo₆ y el átomo de Fe³⁺ integrado en g-C₃N₄, en base a estudios de sistemas similares que han demostrado este comportamiento.^{38,39}

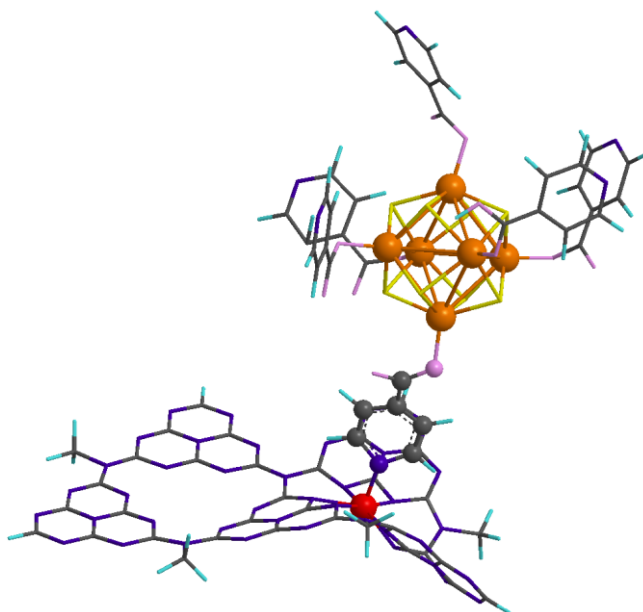


Figura 4.12. Representación gráfica de la interacción coordinativa Fe-N entre Mo₆ y Fe-g-C₃N₄ inspirado en el sistema de Volostnykh, Sokolov, Gorbunova y col.^{38,39}

Se plantean dos hipótesis que explicarían la elevada eficiencia y selectividad del híbrido en la reacción: (i) si se considera el clúster de molibdeno como un fotosensibilizador, su anclaje permitiría la transferencia de electrones fotogenerados a los átomos de Fe³⁺ integrados en la estructura gráfica, para proporcionar un mayor número de electrones disponibles que pueden participar en procesos de reducción; (ii) si se considera el clúster como un fotosensibilizador y a la vez como un centro catalítico, de forma que los electrones fotogenerados se concentren en la unidad clúster, al igual que ocurriría en el caso del clúster molecular (Mo₆), para transferir los huecos al soporte. Mientras en la primera hipótesis, los

átomos de Fe^{3+} se consideran los centros catalíticos, en el segundo caso, la unidad clúster se contemplaría como el centro activo, dado que se mantiene la selectividad de la transformación respecto al clúster molecular, Mo_6 .

Con la intención de mejorar el rendimiento de la reacción de transformación de CO_2 , se probaron diferentes concentraciones de Fe en g- C_3N_4 (1, 3 y 7% m/m), en las mismas condiciones de reacción (TEOA: 1% v/v; T: 50 °C; masa de catalizador: 5 mg). Como se ilustra en la Figura 4.13, la disminución en la cantidad de hierro en el fotocatalizador mejora progresivamente la producción de CO con una pequeña disminución de la selectividad (88% $\rightarrow$ 80%). Así, el fotocatalizador $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ -1 demostró ser el más eficiente para la producción de CO ($7752 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), con un rendimiento de aproximadamente el doble que el obtenido por $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ -7. Este resultado respalda la idea de que, al reducir el número de centros de captura de electrones Fe^{3+} , se dispondrá de más electrones fotogenerados para favorecer los procesos de reducción. Sin embargo, la presencia de Fe^{3+} en este material es crucial, como lo demuestra la espectroscopía UV-Vis DRS (Figura 4.3b), ya que el espectro de absorción del material se desplaza ligeramente hacia el visible y, de manera similar, el ancho de banda de energía en los materiales modificados disminuye en comparación con el g- C_3N_4 . Además, los átomos Fe^{3+} actúan como un punto de anclaje para el clúster Mo_6 , que funciona como un fotosensibilizador, permitiendo que un mayor número de fotones sean capturados por el sistema.

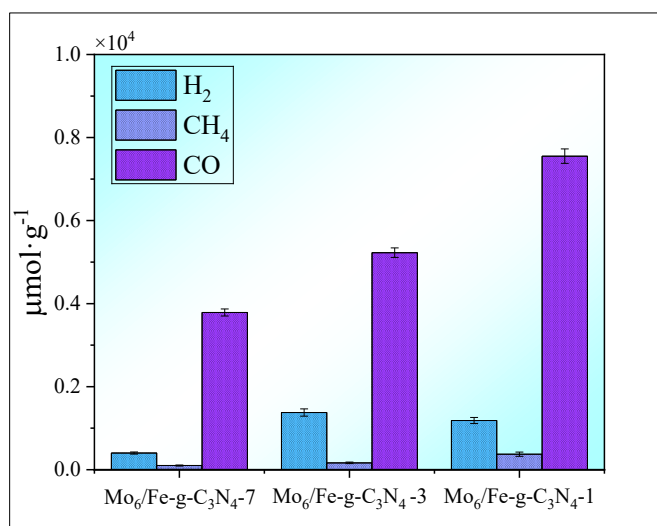


Figura 4.13. Efecto del contenido de Fe (1, 3 y 7 %) en la transformación de CO_2 con los respectivos fotocatalizadores $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ -n (n = 1, 3, 7).

Además, considerando la concentración del clúster Mo_6 en el material se contempla que la gran mayoría de los átomos de Fe^{3+} son puntos de anclaje para el clúster. Estos resultados

están respaldados por la elevada área superficial específica calculada para los materiales modificados, capaz de promover la adsorción, desorción y difusión de productos y reactivos para aumentar el rendimiento fotocatalítico de la transformación de CO₂.⁶⁷

El catalizador más eficiente (Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1) se seleccionó como el idóneo para estudiar el efecto de la temperatura (25, 50 y 75 °C) con el fin de explorar si su actividad fotocatalítica puede mejorarse térmicamente. Como se muestra en la Figura 4.14, a 50 °C el catalizador aumenta su efectividad en la producción de CO a aproximadamente cuatro veces más de la eficiencia alcanzada respecto a temperatura ambiente. El aumento de la actividad fotocatalítica de los materiales con la temperatura se debe principalmente a que, el suministro de energía al sistema resulta en una mayor frecuencia de colisiones, lo que implica que los reactivos tienen más probabilidades de superar la barrera de energía de activación y pasar a la formación de productos. Sin embargo, cuando la temperatura en este sistema alcanza 75 °C, la producción de CO y su selectividad no mejora significativamente. Esto se debe al límite termodinámico de conversión de CO₂ alcanzado en estas condiciones.

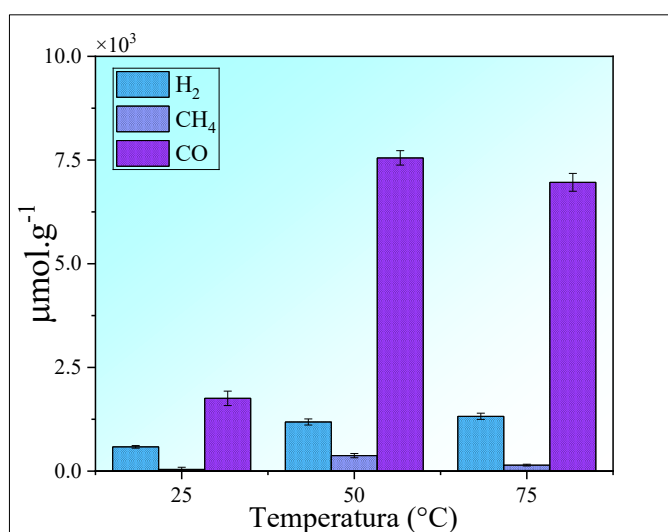


Figura 4.14. Efecto de la temperatura en la reducción de CO₂ promovido por el fotocatalizador Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1.

Con el fin de evidenciar que el CO producido proviene exclusivamente de la molécula de CO₂, se llevó a cabo la identificación, mediante GC-MS, de las especies fotogeneradas a partir de dióxido de carbono marcado con carbono-13 (¹³CO₂) a 50 °C y en presencia de Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1 (Figura 4.15a). En los resultados, se observan las señales características de ¹³CO y sus fragmentaciones (*m/z* 13, 16 y 29), lo que confirma la selectividad de la reacción. También se demuestra que el metano marcado isotópicamente (¹³CH₄) que se formó durante esta reacción proviene del ¹³CO₂, como así lo indican los picos en *m/z* 14, 15, 16 y 17,

correspondientes a las señales de fraccionamiento molecular para los alcanos mono-, di-, tri- y tetrasustituídos, respectivamente (Figura 4.15b).

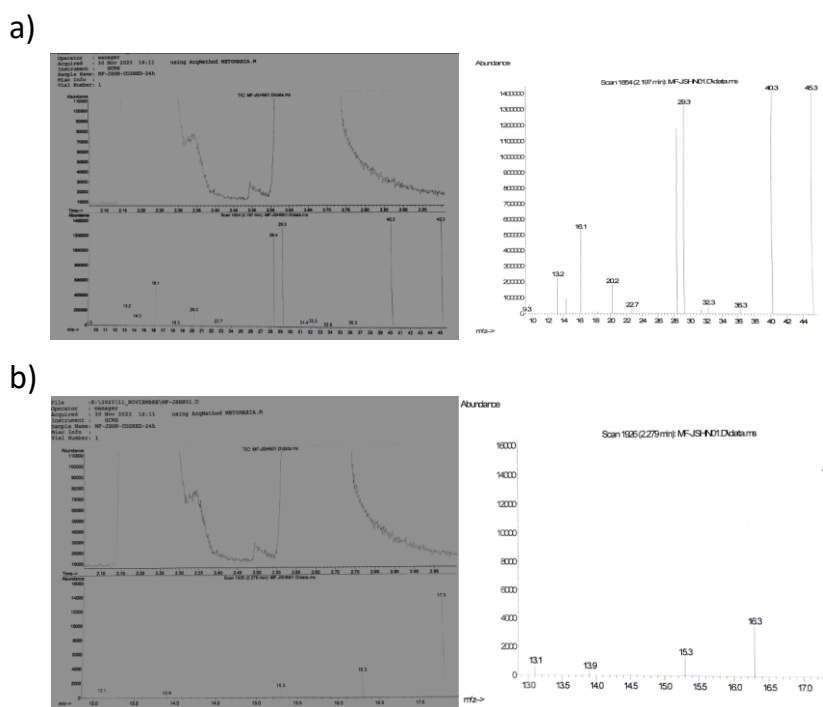


Figura 4.15. a) Identificación de ^{13}CO por GC-MS b) Identificación de $^{13}\text{CH}_4$ por GC-MS.

Con el fin de estudiar la reciclabilidad del mejor fotocatalizador ($\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$), se llevaron a cabo tres reusos. Tal como se puede apreciar en la Figura 4.16, el material pierde actividad progresivamente tras primer uso, de forma que se reduce la cantidad de CO producido en un 19% para el primer reuso, 25% para el segundo reuso y 65% para el tercer reuso. Este comportamiento puede deberse al envejecimiento del material por la exposición prolongada a la luz o a la contaminación superficial derivada de los productos de oxidación del TEOA generados en las condiciones de reacción. Sin embargo, es importante resaltar que las pruebas de lixiviación realizadas (mediciones de ICP) no mostraron presencia de Fe o Mo en la solución, lo que indica la estabilidad física del material después de la reacción.

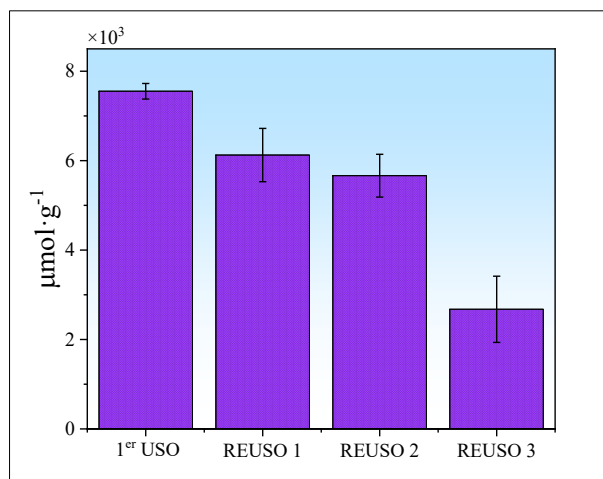


Figura 4.16. Resultados de reúso del fotocatalizador Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1.

4.4. Determinación de las propiedades fotofísicas

Con el fin de elucidar posibles mecanismos de transferencia de energía/electrónica entre el clúster Mo₆ y el soporte grafítico dopado en condiciones de iluminación, se llevaron a cabo estudios de fotoluminiscencia. Se investigaron las propiedades fotofísicas de suspensiones de los materiales híbridos, Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1 y Fe-g-C₃N₄-1, en acetonitrilo y se compararon con las de los precursores, en suspensión (g-C₃N₄) y en disolución (Mo₆). Se registraron los espectros de emisión en condiciones de estado estacionario de estos materiales en atmósfera de N₂ (Figura 4.18). Tras la excitación lumínica ($\lambda = 365$ nm) aparece una amplia banda de emisión que es característica del g-C₃N₄ (Figura 4.17a) localizada en 480 nm que se atribuye a transiciones (π^*) desde la BV a la BC,⁶⁹ así como a transiciones en los bordes de banda asociadas a estados de pares solitarios de los átomos de nitrógeno presentes tanto dentro como entre las unidades de tri-s-triazina⁷⁰. Para el caso del clúster Mo₆ se observa una banda de emisión (Figura 4.17b) localizada en 705 nm, que se atribuye a transiciones electrónicas desde estados excitados tripletes localizados en la unidad metálica hacia su estado fundamental.^{71,72} Respecto al espectro de fotoluminiscencia del material Fe-g-C₃N₄-1, se observa la banda de emisión del nitruro de carbono y la intensidad de la emisión aumenta al incorporar Fe en el soporte grafítico, lo que sugiere que ocurre una mayor recombinación de los portadores de carga fotogenerados al irradiar este material.^{43,73} Por otra parte, el material Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1, presenta las dos bandas de emisión características de los precursores lo que confirma una vez más que el clúster Mo₆ se encuentra anclado al soporte.

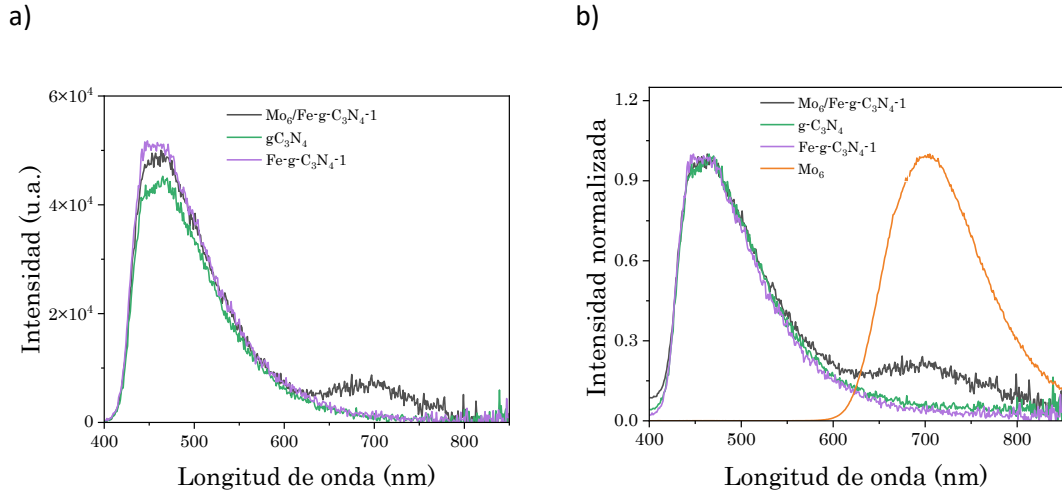


Figura 4.17. Espectros de emisión en estado estacionario de Mo₆, g-C₃N₄ y de los materiales híbridos medidos en atmósfera de N₂ y $\lambda_{exc} = 365$ nm. a) Intensidad en unidades arbitrarias (u.a.) y b) intensidad normalizada.

Se determinaron los tiempos de vida de las emisiones, mediante un ajuste a una exponencial de primer orden, que se muestran en la Figura 4.18. Los valores calculados, a partir de los perfiles temporales de extinción de la emisión de los materiales registrados a $\lambda_{exc} = 365$ nm y $\lambda_{em} = 480$ nm, revelan que el tiempo de vida de la emisión del g-C₃N₄ es de 3.2 ± 0.02 ns y que los valores calculados para los materiales Fe-g-C₃N₄-1 y Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1 disminuyen a valores de 2.4 ± 0.02 y 2.7 ± 0.02 ns, respectivamente, lo que indica que la recombinación de portadores de carga fotogenerados en los materiales híbridos es ligeramente más rápida.⁷³

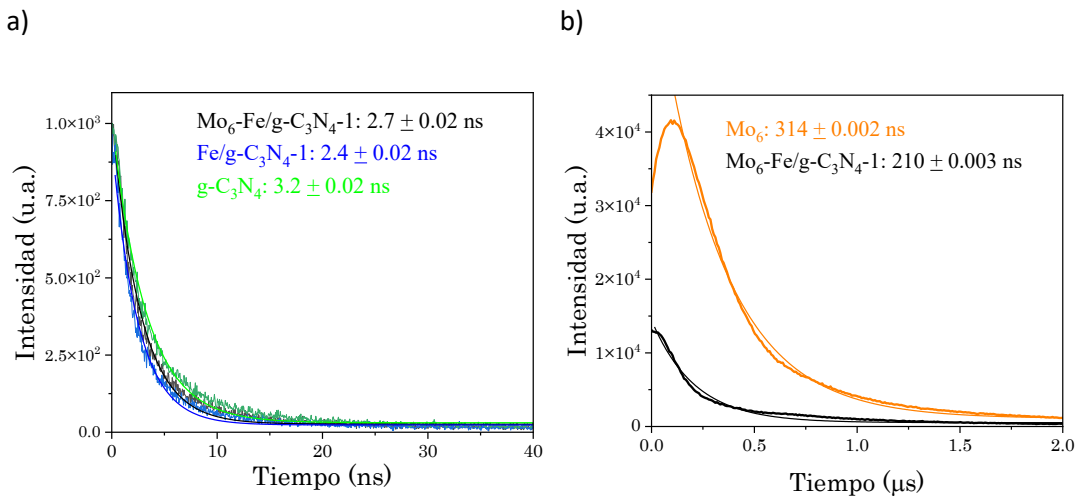


Figura 4.18. Perfil temporal de extinción de la emisión de Mo₆, g-C₃N₄ y los materiales híbridos registrados a $\lambda_{exc} = 365$ nm y a) $\lambda_{em} = 480$ nm; b) $\lambda_{em} = 705$ nm.

Adicionalmente, se determinó el tiempo de vida de la emisión propia del clúster Mo₆ a $\lambda_{em} = 705$ nm y, tras realizar el ajuste de los datos a una exponencial de primer orden, el valor calculado es de 314 ± 0.002 ns. Respecto al material Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1, el tiempo de vida calculado disminuye a 210 ± 0.002 ns. Esta reducción en el tiempo de vida sugiere que hay una nueva vía de desactivación no radiativa (o adicional) del estado excitado del clúster cuando está en el entorno del nitruro de carbono, es decir, que puede existir una transferencia de carga o energía del Mo₆ hacia el Fe-g-C₃N₄ debido a interacciones electrónicas o acoplamiento entre los dos componentes, que facilitan procesos no radiativos adicionales. Además, queda de manifiesto que la modificación del entorno electrónico del clúster mediante la interacción con el nitruro de carbono dopado altera su eficiencia emisiva.³⁷ Para respaldar esta hipótesis se registraron medidas de fotoluminiscencia a una disolución del clúster Mo₆ en acetonitrilo ($0.25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y en una cubeta de cuarzo, a la que se le agregaron cantidades ascendentes (25, 50, 100, 200, 300, 400 y 600 μL) de una suspensión de Fe-g-C₃N₄-1 en acetonitrilo ($0.25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 4.19. La disminución progresiva en la intensidad de la banda de emisión del clúster Mo₆ ($\lambda_{em} = 705$ nm) y el aumento en la banda de emisión característica del nitruro ($\lambda_{em} = 480$ nm) tras añadir cantidades crecientes de Fe-g-C₃N₄-1 sugiere que ocurre una transferencia electrónica desde el clúster Mo₆ hacia el soporte gráfico dopado.

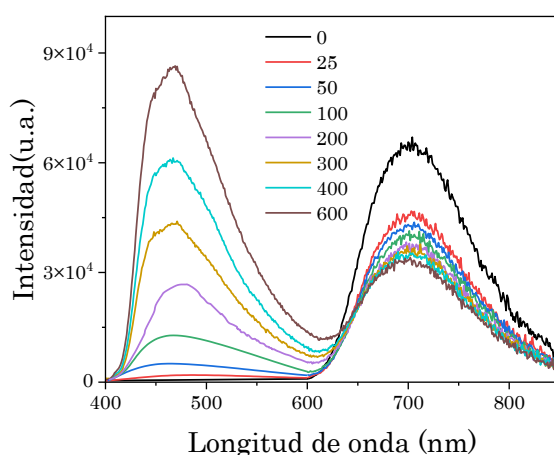


Figura 4.19. Espectros de emisión en estado estacionario del clúster Mo₆ en acetonitrilo ($0.25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y con adiciones de volúmenes crecientes (en μL) de una suspensión de Fe-g-C₃N₄-1 en acetonitrilo, registrados al aire con una excitación a $\lambda = 365$ nm.

Finalmente, con el fin de evidenciar la desactivación del clúster tras el uso prolongado del material en la reacción fotocatalítica, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia del material después de 3 ciclos de uso. Los resultados se indican en la Figura 4.20. Tras 3 ciclos de uso, la banda de emisión del clúster ha disminuido en intensidad, lo que sugiere una

descomposición parcial del clúster Mo_6 . Esta degradación del clúster se traduce en una disminución de la eficiencia del material en la reacción de fotorreducción de CO_2 , como se evidenció en los estudios de reutilización del mismo.

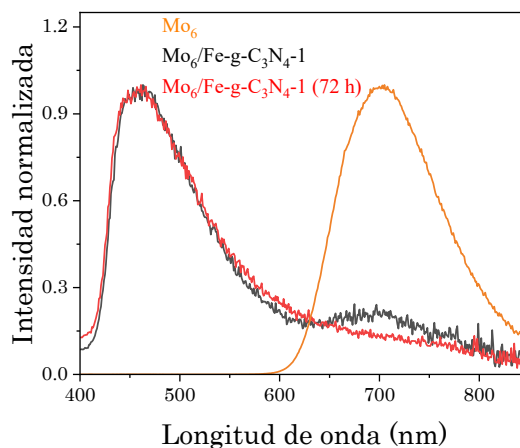


Figura 4.20. Espectro de PL del material $\text{Mo}_6/\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ antes y después de 3 ciclos de uso (72 h).

A la vista de los resultados anteriores y del mecanismo propuesto por Shi, Hao y colaboradores para sistemas $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ en la transformación fotocatalítica de CO_2 ,⁴³ se presenta el posible mecanismo de reacción involucrado en esta investigación (Figura 4.21). Bajo irradiación, el clúster Mo_6 promueve la excitación de electrones desde el HOMO hasta el LUMO, tras lo cual los electrones fotogenerados migran a la BC de la $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopada con hierro, mejorando así la separación de portadores de carga (mecanismo de fotosensibilización).⁶⁸ Al mismo tiempo, los huecos generados en el material híbrido reaccionan con TEOA en solución para producir TEOA^+ , que puede interactuar con el CO_2 adsorbido para formar COOH^* y TEOA^* , en un proceso análogo al propuesto por Zhang y Ce Hao (aunque en su caso la molécula oxidada es el agua, produciendo OH^*).⁴³ Posteriormente, ocurre la ruptura del enlace C–O en COOH^* , generando CO y otra especie $^*\text{OH}$. Estos radicales $^*\text{OH}$ participan en la fotooxidación de TEOA, lo que finalmente conduce a la formación de CO_2 y H_2 como productos principales.

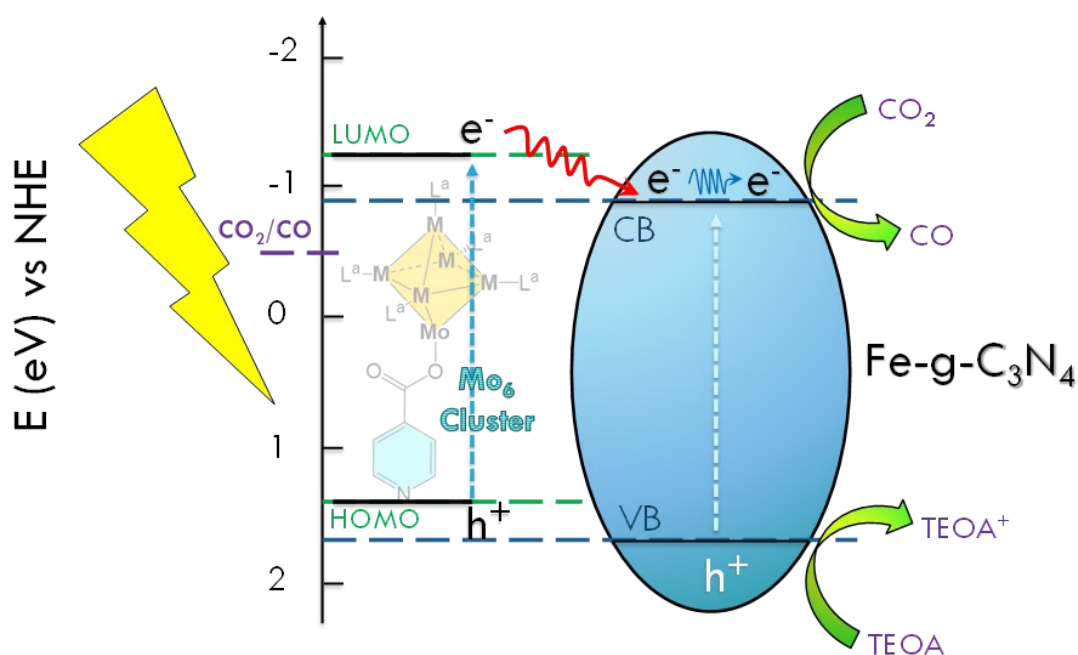


Figura 4.21. Representación esquemática del mecanismo de reacción para la fotorreducción de CO₂ a CO empleando materiales híbridos Mo₆/Fe-g-C₃N₄ y TEOA como agente sacrificante.

4.5. Conclusiones

La inmovilización de clústeres octaédricos de molibdeno con yoduro y decorados con grupos piridino terminales, de fórmula $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OOCCH}_2\text{N}^+\text{R})_6]$, sobre nitruros de carbono dopados con Fe se efectuó de forma efectiva mediante el procedimiento de impregnación. La caracterización textural, estructural, morfológica y espectroscópica de los materiales nanoestructurados obtenidos (Mo₆/Fe-g-C₃N₄) muestran una buena coherencia con las propiedades fisicoquímicas descritas para los clústeres octaédricos y nitruro de carbono por separado.

Los estudios realizados confirmaron que los procesos de exfoliación realizados al nitruro de carbono conducen a una mejora del área específica. La incorporación de Fe³⁺ y del clúster de molibdeno en la estructura del g-C₃N₄ provoca una disminución insignificante de la superficie específica del material, que no se considera crítica para aplicaciones en catálisis y que se atribuye a un taponamiento de los poros del material grafitico. Se verificó que la proporción de Fe en masa estimada es similar a la invertida en la reacción de dopaje, mientras que el contenido máximo de Mo₆ fue de 0.8% en masa. La adición de estos metales al soporte g-C₃N₄ conduce a una mejora en las propiedades de absorción de la luz y a una ligera disminución de la energía de banda prohibida (de 2.67 a 2.61 eV). Debido al bajo contenido de Mo₆ no fue posible identificar la presencia del clúster mediante espectroscopía

Raman, sin embargo, mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se identificó este metal en estado de oxidación 2+, confirmando la presencia de la unidad clúster $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ en la superficie de Fe-g-C₃N₄. Desde el punto de vista morfológico, los materiales modificados no presentan ningún cambio aparente respecto del g-C₃N₄ prístino.

La evaluación fotocatalítica de los nanomateriales Mo₆/Fe-g-C₃N₄ en la valorización de CO₂ demostró una elevada eficiencia y selectividad a CO en acetonitrilo y presencia de TEOA como agente de sacrificio. Mientras que la incorporación de Fe (7% m/m) en la estructura del g-C₃N₄ conduce a la formación de H₂, CO y CH₄, la incorporación del clúster Mo₆ en el material Fe-g-C₃N₄-7 produce una mejora en la producción de CO, para proporcionar 3787 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ catalizador después de 24 horas de reacción. Además, la presencia del clúster metálico favorece la selectividad de esta transformación en un 88%. Esta producción de CO mejora hasta 7752 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ al disminuir el contenido de Fe (1%) en las mismas condiciones de reacción. Este fenómeno se atribuye a la distribución más homogénea del Fe en el material y la mayor disposición de electrones fotogenerados para participar en procesos de reducción. Es importante notar que una disminución o aumento de temperatura (25 y 75 °C) respecto de las condiciones iniciales de reacción (50 °C) no conduce a una mejora en la producción de CO. Los ensayos de identificación de ¹³C realizados mediante GC-MS demostraron que el CO producido proviene de la fotorreducción de CO₂ y que, por lo tanto, el material nanoestructurado Mo₆/Fe-g-C₃N₄-1 es catalizador más activo y eficaz.

El estudio de las propiedades fotofísicas de los materiales híbridos Mo₆/Fe-g-C₃N₄ demuestra que ambos componentes conservan sus características de emisión en el material compuesto, lo que confirma la presencia del clúster anclado al soporte. No obstante, la disminución del tiempo de vida de la emisión del clúster Mo₆ tras su integración al nitruro de carbono sugiere una interacción electrónica entre ambos componentes, lo que favorece procesos de desactivación no radiativa posiblemente atribuibles a una transferencia de carga o energía hacia el soporte. Además, la reducción progresiva de la emisión del clúster Mo₆ al aumentar la concentración de Fe-g-C₃N₄, junto con el incremento de la banda de emisión del soporte, respalda la hipótesis de transferencia electrónica desde el clúster hacia el nitruro de carbono.

Los estudios de reciclaje del catalizador indican una pérdida de actividad catalítica progresiva, así como la desaparición parcial de la emisión característica del clúster, hasta el tercer reuso. Estos hechos se atribuyen, posiblemente, al envejecimiento del material por

la exposición prolongada a la luz o a la contaminación superficial derivada de los productos de oxidación del TEOA generados en las condiciones de reacción.

4.6. Referencias

- (1) Ong, W. J.; Tan, L. L.; Ng, Y. H.; Yong, S. T.; Chai, S. P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **2016**, 7159. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- (2) Wang, X.; Maeda, K.; Chen, X.; Takanabe, K.; Domen, K.; Hou, Y.; Fu, X.; Antonietti, M. Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (5), 1680. <https://doi.org/10.1021/ja809307s>.
- (3) Schwarzer, A.; Saplinova, T.; Kroke, E. Tri-s-Triazines (s-Heptazines)-From a "Mystery Molecule" to Industrially Relevant Carbon Nitride Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257 (13–14), 2032. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.12.006>.
- (4) Pauling, L.; Sturdivant, J. H. The Structure of Cyameluric Acid, Hydromelonic Acid and Related Substances. *Trans. Ill. Acad. Sci.* **1937**, 23, 615. <https://doi.org/10.1073/pnas.23.12.615>.
- (5) Bhandari, D.; Lakhani, P.; Modi, C. K. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) as an Emerging Photocatalyst for Sustainable Environmental Applications: A Comprehensive Review. *RSC Sustainability*. **2023**, 2 (2), 265. <https://doi.org/10.1039/d3su00382e>.
- (6) Goettmann, F.; Fischer, A.; Antonietti, M.; Thomas, A. Metal-Free Catalysis of Sustainable Friedel-Crafts Reactions: Direct Activation of Benzene by Carbon Nitrides to Avoid the Use of Metal Chlorides and Halogenated Compounds. *Chem. Commun.* **2006**, 43, 4530. <https://doi.org/10.1039/b608532f>.
- (7) Low, J.; Cao, S.; Yu, J.; Wageh, S. Two-Dimensional Layered Composite Photocatalysts. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (74), 10768. <https://doi.org/10.1039/c4cc02553a>.
- (8) Zhang, H.; Zuo, X.; Tang, H.; Li, G.; Zhou, Z. Origin of Photoactivity in Graphitic Carbon Nitride and Strategies for Enhancement of Photocatalytic Efficiency: Insights from First-Principles Computations. *PCCP*. **2015**, 17 (9), 6280. <https://doi.org/10.1039/c4cp05288a>.
- (9) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (1), 76. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>.
- (10) Wu, P.; Wang, J.; Zhao, J.; Guo, L.; Osterloh, F. E. High Alkalinity Boosts Visible Light Driven H₂ Evolution Activity of g-C₃N₄ in Aqueous Methanol. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (98), 15521. <https://doi.org/10.1039/c4cc08063g>.
- (11) Wang, L.; Zhao, F.; Han, Q.; Hu, C.; Lv, L.; Chen, N.; Qu, L. Spontaneous Formation of Cu₂O-g-C₃N₄ Core-Shell Nanowires for Photocurrent and Humidity Responses. *Nanoscale*. **2015**, 7 (21), 9694. <https://doi.org/10.1039/c5nr01521a>.
- (12) Liu, J.; Li, W.; Duan, L.; Li, X.; Ji, L.; Geng, Z.; Huang, K.; Lu, L.; Zhou, L.; Liu, Z.; Chen, W.; Liu, L.; Feng, S.; Zhang, Y. A Graphene-like Oxygenated Carbon Nitride Material for Improved Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries. *Nano Lett.* **2015**, 15 (8), 5137. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01919>.

- (13) Dai, X.; Jin, X. Y.; Gao, R. H.; Ge, Q. M.; Chen, K.; Jiang, N.; Cong, H.; Tao, Z.; Liu, M. Controllable Synthesis of Co Nanoparticles with the Assistance of Cucurbit[6]Urill and Its Efficient Photoelectrochemical Catalysis in Water Splitting on a g-C₃N₄ Photoanode. *New J. Chem.* **2022**, 46 (14), 6738. <https://doi.org/10.1039/d2nj00036a>.
- (14) Ou, M.; Wan, S.; Zhong, Q.; Zhang, S.; Wang, Y. Single Pt Atoms Deposition on g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic H₂ Evolution or NO Oxidation under Visible Light. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2017**, 42 (44), 27043. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.047>.
- (15) Samanta, S.; Martha, S.; Parida, K. Facile Synthesis of Au/g-C₃N₄ Nanocomposites: An Inorganic/Organic Hybrid Plasmonic Photocatalyst with Enhanced Hydrogen Gas Evolution under Visible-Light Irradiation. *ChemCatChem.* **2014**, 6 (5), 1453. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300949>.
- (16) Min, S.; Lu, G. Enhanced Electron Transfer from the Excited Eosin y to Mpg-C₃N₄ for Highly Efficient Hydrogen Evolution under 550 nm Irradiation. *Phys. Chem C.* **2012**, 116 (37), 19644. <https://doi.org/10.1021/jp304022f>.
- (17) Theerthagiri, J.; Senthil, R. A.; Priya, A.; Madhavan, J.; Michael, R. J. V.; Ashokkumar, M. Photocatalytic and Photoelectrochemical Studies of Visible-Light Active α -Fe₂O₃-g-C₃N₄ Nanocomposites. *RSC Adv.* **2014**, 4 (72), 38222. <https://doi.org/10.1039/c4ra04266b>.
- (18) Liang, S.; Zhang, D.; Pu, X.; Yao, X.; Han, R.; Yin, J.; Ren, X. A Novel Ag₂O/g-C₃N₄ p-n Heterojunction Photocatalysts with Enhanced Visible and near-Infrared Light Activity. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, 210, 786. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.008>.
- (19) Chen, Z.; Guo, F.; Sun, H.; Shi, Y.; Shi, W. Well-Designed Three-Dimensional Hierarchical Hollow Tubular g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ Nanosheets Heterostructure for Achieving Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Colloid. Interface Sci.* **2022**, 607, 1391. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.095>.
- (20) Zhou, Z.; Zhang, Y.; Shen, Y.; Liu, S.; Zhang, Y. Molecular Engineering of Polymeric Carbon Nitride: Advancing Applications from Photocatalysis to Biosensing and More. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (7), 2298. <https://doi.org/10.1039/c7cs00840f>.
- (21) Sakuna, P.; Ketwong, P.; Ohtani, B.; Trakulmututa, J.; Kobkeatthawin, T.; Luengnaruemitchai, A.; Smith, S. M. The Influence of Metal-Doped Graphitic Carbon Nitride on Photocatalytic Conversion of Acetic Acid to Carbon Dioxide. *Front. Chem.* **2022**, 10, 825786. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.825786>.
- (22) Wudil, Y. S.; Ahmad, U. F.; Gondal, M. A.; Al-Osta, M. A.; Almohammed, A.; Sa'id, R. S.; Hrahsheh, F.; Haruna, K.; Mohamed, M. J. S. Tuning of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) for Photocatalysis: A Critical Review. *Arab. J. Chem.* **2023**, 16 (3), 104542. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104542>.
- (23) Ding, Z.; Chen, X.; Antonietti, M.; Wang, X. Synthesis of Transition Metal-Modified Carbon Nitride Polymers for Selective Hydrocarbon Oxidation. *ChemSusChem.* **2011**, 4 (2), 274. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000149>.
- (24) Wang, X.; Chen, X.; Thomas, A.; Fu, X.; Antonietti, M. Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic-Metal Hybrid Material. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (16), 1609. <https://doi.org/10.1002/adma.200802627>.

- (25) Xi, X.; Peng, X.; Xiong, C.; Shi, D.; Zhu, J.; Wen, W.; Zhang, X.; Wang, S. Iron Doped Graphitic Carbon Nitride with Peroxidase like Activity for Colorimetric Detection of Sarcosine and Hydrogen Peroxide. *Microchim. Acta* **2020**, 187 (7), 383. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04373-w>.
- (26) Tonda, S.; Kumar, S.; Kandula, S.; Shanker, V. Fe-Doped and -Mediated Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Performance under Natural Sunlight. *J. Mater. Chem. A Mater.* **2014**, 2 (19), 6772. <https://doi.org/10.1039/c3ta15358d>.
- (27) Mo, Z.; Xu, H.; Chen, Z.; She, X.; Song, Y.; Yan, P.; Xu, L.; Lei, Y.; Yuan, S.; Li, H. Self-Assembled Synthesis of Defect-Engineered Graphitic Carbon Nitride Nanotubes for Efficient Conversion of Solar Energy. *Appl. Catal. B.* **2018**, 225, 154. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.041>.
- (28) Van, M. N.; Mai, O. L. T.; Do, C. P.; Thi, H. L.; Manh, C. P.; Manh, H. N.; Thi, D. P.; Danh, B. Do. Fe-Doped g-C₃N₄: High-Performance Photocatalysts in Rhodamine b Decomposition. *Polymers (Basel)*. **2020**, 12 (9), 1. <https://doi.org/10.3390/polym12091963>.
- (29) Yue, B.; Li, Q.; Iwai, H.; Kako, T.; Ye, J. Hydrogen Production Using Zinc-Doped Carbon Nitride Catalyst Irradiated with Visible Light. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, 12 (3). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/3/034401>.
- (30) Dong, G.; Zhao, K.; Zhang, L. Carbon Self-Doping Induced High Electronic Conductivity and Photoreactivity of g-C₃N₄. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (49), 6178. <https://doi.org/10.1039/c2cc32181e>.
- (31) Dao, X. Y.; Xie, X. F.; Guo, J. H.; Zhang, X. Y.; Kang, Y. S.; Sun, W. Y. Boosting Photocatalytic CO₂ Reduction Efficiency by Heterostructures of NH₂-MIL-101(Fe)/g-C₃N₄. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3 (4), 3946. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00352>.
- (32) Zhong, S.; Shi, H.; Zhang, L.; Li, Y.; Liu, G.; Zhang, Q.; Ru, X.; Liu, B. Insights into Bimetallic Single-Atom-Doped g-C₃N₄ Photo-Catalysts for CO₂ Conversion to HCOOH: A DFT Study. *Mater. Today Commun.* **2024**, 39. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109036>.
- (33) Bian, S.; Li, X.; Zhang, L.; Wang, L.; Wang, J.; Xu, Q.; Zang, L.; Zhang, Y.; Sun, L. Bimetal Cu and Fe Modified g-C₃N₄ Sheets Grown on Carbon Skeleton for Efficient and Selective Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11 (2), 109319. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109319>.
- (34) Feliz, M.; Puche, M.; Atienzar, P.; Concepción, P.; Cordier, S.; Molard, Y. In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem*. **2016**, 9 (15), 1963. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600381>.
- (35) Puche, M.; García-Aboal, R.; Mikhaylov, M. A.; Sokolov, M. N.; Atienzar, P.; Feliz, M. Enhanced Photocatalytic Activity and Stability in Hydrogen Evolution of Mo₆ Iodide Clusters Supported on Graphene Oxide. *Nanomaterials* **2020**, 10 (7), 1. <https://doi.org/10.3390/nano10071259>.
- (36) Casanova-Chafer, J.; Feliz, M.; Garcia-Aboal, R.; Atienzar, P.; Llobet, E. Octahedral Molybdenum Iodide Clusters Supported on Graphene for Resistive and Optical Gas Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2022**, 14 (51), 57122. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C15716>.

- (37) 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. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02529>.
- (38) Volostnykh, M. V.; Kirakosyan, G. A.; Sinelshchikova, A. A.; Loboda, P. A.; Dorovatovskii, P. V.; Mikhaylov, M. A.; Tsivadze, A. Y.; Sokolov, M. N.; Gorbunova, Y. G. Supramolecular Hybrids Based on Ru(II) Porphyrin and Octahedral Mo(II) Iodide Cluster. *Dalton Trans.* **2023**, *52* (16), 5354. <https://doi.org/10.1039/d3dt00251a>.
- (39) Volostnykh, M. V.; Mikhaylov, M. A.; Sinelshchikova, A. A.; Kirakosyan, G. A.; Martynov, A. G.; Grigoriev, M. S.; Piryazev, D. A.; Tsivadze, A. Y.; Sokolov, M. N.; Gorbunova, Y. G. Hybrid Organic-Inorganic Supramolecular Systems Based on a Pyridine End-Decorated Molybdenum(II) Halide Cluster and Zinc(II) Porphyrinate. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (5), 1835. <https://doi.org/10.1039/c8dt04452j>.
- (40) Kumar, P.; Mungse, H. P.; Cordier, S.; Boukherroub, R.; Khatri, O. P.; Jain, S. L. Hexamolybdenum Clusters Supported on Graphene Oxide: Visible-Light Induced Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide into Methanol. *Carbon N. Y.* **2015**, *94*, 91. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.029>.
- (41) Kumar, P.; Kumar, S.; Cordier, S.; Paofai, S.; Boukherroub, R.; Jain, S. L. Photoreduction of CO₂ to Methanol with Hexanuclear Molybdenum [Mo₆Br₁₄]²⁻ Cluster Units under Visible Light Irradiation. *RSC Adv.* **2014**, *4* (20), 10420. <https://doi.org/10.1039/c3ra47255h>.
- (42) Zhang, J.; Jiang, J.; Lei, Y.; Liu, H.; Tang, X.; Yi, H.; Huang, X.; Zhao, S.; Zhou, Y.; Gao, F. Photocatalytic CO₂ Reduction Reaction: Influencing Factors, Reaction Pathways and Dominant Catalysts. *Sep. Purif. Technol.* **2024**, *328*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125056>.
- (43) Zhao, Z.; Liu, W.; Shi, Y.; Zhang, H.; Song, X.; Shang, W.; Hao, C. An Insight into the Reaction Mechanism of CO₂ Photoreduction Catalyzed by Atomically Dispersed Fe Atoms Supported on Graphitic Carbon Nitride. *PCCP.* **2021**, *23* (8), 4690. <https://doi.org/10.1039/d0cp05570k>.
- (44) Ramirez-Tagle, R.; Arratia-Pérez, R. Electronic Structure and Molecular Properties of the [Mo₆X₈L₆]²⁻; X = Cl, Br, I; L = F, Cl, Br, I Clusters. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460* (4–6), 438. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.035>.
- (45) Liu, G.; Dong, G.; Zeng, Y.; Wang, C. The Photocatalytic Performance and Active Sites of g-C₃N₄ Effected by the Coordination Doping of Fe(III). *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 1564. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63518-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63518-7)
- (46) Schoonover, J. R.; Zietlow, T. C.; Clark, D. L.; Heppert, J. A.; Chisholm, M. H.; Gray, H. B.; Sattelberger, A. P.; Woodruff, W. H. Resonance Raman Spectra of [M₆X₈Y₆]²⁻ Cluster Complexes (M) Mo, W; X, Y = Cl, Br, I). *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (22), 6606. <https://doi.org/10.1021/ic960184b>.
- (47) Ma, J.; Yang, Q.; Wen, Y.; Liu, W. Fe-g-C₃N₄/Graphitized Mesoporous Carbon Composite as an Effective Fenton-like Catalyst in a Wide PH Range. *Appl. Catal. B.* **2017**, *201*, 232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.048>.
- (48) Tooru Inoue; Akira Fujishima; Satoshi Konishi and Kenichi Honda. Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders. *Nature.* **1979**, *277*, 637. <https://doi.org/10.1038/277637a0>.

- (49) Yan, Y.; Meng, Q.; Tian, L.; Cai, Y.; Zhang, Y.; Chen, Y. Engineering of g-C₃N₄ for Photocatalytic Hydrogen Production: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25* (16). <https://doi.org/10.3390/ijms25168842>.
- (50) Pellegrin, Y.; Odobel, F. Les Donneurs d'électron Sacrificiels Pour La Production de Combustible Solaire. *C. R. Chim.* **2017**, *20* (3), 283. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.026>.
- (51) Sun, Z.; Wang, H.; Wu, Z.; Wang, L. G-C₃N₄ Based Composite Photocatalysts for Photocatalytic CO₂ Reduction. *Catal. Today*. **2018**, *300*, 160. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.033>.
- (52) Li, P.; Wang, F.; Wei, S.; Li, X.; Zhou, Y. Mechanistic Insights into CO₂ Reduction on Cu/Mo-Loaded Two-Dimensional g-C₃N₄(001). *PCCP*. **2017**, *19* (6), 4405. <https://doi.org/10.1039/c6cp08409e>.
- (53) Yoshitomi, F.; Sekizawa, K.; Maeda, K.; Ishitani, O. Selective Formic Acid Production via CO₂ Reduction with Visible Light Using a Hybrid of a Perovskite Tantalum Oxynitride and a Binuclear Ruthenium(II) Complex. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2015**, *7* (23), 13092. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03509>.
- (54) Kuriki, R.; Ishitani, O.; Maeda, K. Unique Solvent Effects on Visible-Light CO₂ Reduction over Ruthenium(II)-Complex/Carbon Nitride Hybrid Photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2016**, *8* (9), 6011. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11836>.
- (55) Jiang, Z.; Wan, W.; Li, H.; Yuan, S.; Zhao, H.; Wong, P. K. A Hierarchical Z-Scheme α-Fe₂O₃/g-C₃N₄ Hybrid for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (10), 1706108. <https://doi.org/10.1002/adma.201706108>.
- (56) Bhosale, R.; Jain, S.; Vinod, C. P.; Kumar, S.; Ogale, S. Direct Z-Scheme g-C₃N₄/FeWO₄ Nanocomposite for Enhanced and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, *11* (6), 6174. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22434>.
- (57) Jia, Y.; Ma, H.; Zhang, W.; Zhu, G.; Yang, W.; Son, N.; Kang, M.; Liu, C. Z-Scheme SnFe₂O₄-Graphitic Carbon Nitride: Reusable, Magnetic Catalysts for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction. *Chem. Eng. J.* **2020**, *383*, 123172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123172>.
- (58) Nguyen, T. B.; Dinh Thi, T. H.; Pham Minh, D.; Bui Minh, H.; Nguyen Thi, N. Q.; Nguyen Dinh, B. Photoreduction of CO₂ to CH₄ over Efficient Z-Scheme γ-Fe₂O₃/g-C₃N₄ Composites. *J. Anal. Methods Chem.* **2022**, *2022*, 1358437. <https://doi.org/10.1155/2022/1358437>.
- (59) Zhang, R.; Li, P.; Wang, F.; Ye, L.; Gaur, A.; Huang, Z.; Zhao, Z.; Bai, Y.; Zhou, Y. Atomically Dispersed Mo Atoms on Amorphous g-C₃N₄ Promotes Visible-Light Absorption and Charge Carriers Transfer. *Appl. Catal. B*. **2019**, *250*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.025>.
- (60) Yu, W.; Xu, D.; Peng, T. Enhanced Photocatalytic Activity of g-C₃N₄ for Selective CO₂ Reduction to CH₃OH via Facile Coupling of ZnO: A Direct Z-Scheme Mechanism. *J. Mater. Chem. A Mater.* **2015**, *3* (39), 19936. <https://doi.org/10.1039/c5ta05503b>.
- (61) Ohno, T.; Murakami, N.; Koyanagi, T.; Yang, Y. Photocatalytic Reduction of CO₂ over a Hybrid Photocatalyst Composed of WO₃ and Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) under Visible Light. *J. CO₂ Util.* **2014**, *6*, 17. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.02.002>.

- (62) Li, M.; Zhang, L.; Fan, X.; Zhou, Y.; Wu, M.; Shi, J. Highly Selective CO₂ Photoreduction to CO over g-C₃N₄/Bi₂WO₆ Composites under Visible Light. *J. Mater. Chem. A Mater.* **2015**, *3* (9), 5189. <https://doi.org/10.1039/c4ta06295g>.
- (63) Yang, C.; Tan, Q.; Li, Q.; Zhou, J.; Fan, J.; Li, B.; Sun, J.; Lv, K. 2D/2D Ti₃C₂ MXene/g-C₃N₄ Nanosheets Heterojunction for High Efficient CO₂ Reduction Photocatalyst: Dual Effects of Urea. *Appl. Catal. B.* **2020**, *268*, 118738. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118738>.
- (64) Li, H.; Gan, S.; Wang, H.; Han, D.; Niu, L. Intercorrelated Superhybrid of AgBr Supported on Graphitic-C₃N₄-Decorated Nitrogen-Doped Graphene: High Engineering Photocatalytic Activities for Water Purification and CO₂ Reduction. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (43), 6906. <https://doi.org/10.1002/adma.201502755>.
- (65) Tahir, M. Construction of a Stable Two-Dimensional MAX Supported Protonated Graphitic Carbon Nitride (Pg-C₃N₄)/Ti₃AlC₃/TiO₃ Z-Scheme Multiheterojunction System for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction through Dry Reforming of Methanol. *Energy Fuels.* **2020**, *34* (3), 3540. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04393>.
- (66) Ghosh, U.; Majumdar, A.; Pal, A. Photocatalytic CO₂ Reduction over g-C₃N₄ Based Heterostructures: Recent Progress and Prospects. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (1), 104631. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104631>.
- (67) Hu, S.; Ma, L.; You, J.; Li, F.; Fan, Z.; Lu, G.; Liu, D.; Gui, J. Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance of g-C₃N₄ Photocatalysts Co-Doped with Iron and Phosphorus. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *311*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.036>.
- (68) Liras, M.; Barawi, M.; De La Peña O'Shea, V. A. Hybrid Materials Based on Conjugated Polymers and Inorganic Semiconductors as Photocatalysts: From Environmental to Energy Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (22), 5454. <https://doi.org/10.1039/c9cs00377k>.
- (69) Zhang, Y.; Pan, Q.; Chai, G.; Liang, M.; Dong, G.; Zhang, Q.; Qiu, J. Synthesis and Luminescence Mechanism of Multicolor-Emitting g-C₃N₄ Nanopowders by Low Temperature Thermal Condensation of Melamine. *Sci Rep.* **2013**, *3*, 1943. <https://doi.org/10.1038/srep01943>.
- (70) Gan, Z.; Shan, Y.; Chen, J.; Gui, Q.; Zhang, Q.; Nie, S.; Wu, X. The Origins of the Broadband Photoluminescence from Carbon Nitrides and Applications to White Light Emitting. *Nano Res.* **2016**, *9* (6), 1801. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1073-2>.
- (71) Kitamura, N.; Kuwahara, Y.; Ueda, Y.; Ito, Y.; Ishizaka, S.; Sasaki, Y.; Tsuge, K.; Akagi, S. Excited Triplet States of [{Mo₆Cl₈}Cl₆]²⁻, [{Re₆S₈}Cl₆]⁴⁻, and [{W₆Cl₈}Cl₆]²⁻ Clusters. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90* (10), 1164. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170168>.
- (72) Marchuk, M. V.; Vorotnikov, Y. A.; Kuratieva, N. V.; Shestopalov, M. A. Cationic Cluster Complex [{Mo₆I₈}(H₂O)₄(OH)₂]²⁺ with Diphenyl Phosphate Anions: Structure and Optical Properties Behavior. *Inorganica Chim. Acta.* **2024**, *560*, 121819. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121819>.
- (73) Gao, J.; Wang, Y.; Zhou, S.; Lin, W.; Kong, Y. A Facile One-Step Synthesis of Fe-Doped g-C₃N₄ Nanosheets and Their Improved Visible-Light Photocatalytic Performance. *ChemCatChem.* **2017**, *9* (9), 1708. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700492>.

5. Clústeres octaédricos bromados de Ta₆ como fotocatalizadores para la generación de H₂

5. Clústeres octaédricos bromados de Ta₆ como fotocatalizadores para la generación de H₂

5.1. Introducción

5.2. Síntesis y caracterización

5.2.1. Difracción de rayos X en polvo (DRXP) – Análisis termogravimétrico (TGA)

5.2.2. Espectroscopía UV-Vis en disolución y de reflectancia difusa (DRS)

5.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Raman

5.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX)

5.3. Estudio fotocatalítico de la HER

5.3.1. Reactividad y actividad catalítica hacia la generación de hidrógeno

5.3.2. Posibles especies involucradas en la generación de hidrógeno

5.4. Conclusiones

5.5. Referencias

5.1. Introducción

En las últimas décadas se ha renovado el interés por las propiedades fisicoquímicas de los clústeres octaédricos de metales de transición con halógenos, así como sus aplicaciones en conversión de energía, catálisis, radiología y ciencia de los materiales.¹ Estos materiales se componen de unidades clúster $M_6(\mu_3-X^i)_8$ ($M = Mo, W$) y $M_6(\mu_2-X^i)_{12}$ ($M = Nb, Ta$; $X^i =$ halógenos internos o asociados a la unidad clúster) y seis ligandos (L^a) situados en posiciones apicales o terminales del clúster y unidos de forma monodentada (κ^1) a cada átomo metálico.² En general, si la robustez de estas unidades clúster se mantiene desde el punto de vista de reactividad, los ligandos terminales pueden intercambiarse fácilmente. Los clústeres octaédricos de tántalo pueden expresarse con la fórmula general $[Ta_6X^i_{12}L^a_6]^n$, en la que cada par de metales están interconectados, no solo por enlaces metal-metal, sino también por X^i puente.³⁻⁶

En las últimas décadas, los estudios catalíticos de estos haluros clúster hexametálicos se han centrado fundamentalmente en procesos heterogéneos y en condiciones térmicas.⁷ Más recientemente, en nuestro equipo de investigación, se ha abordado la reacción de evolución de hidrógeno o HER (por sus siglas del inglés) mediante catalizadores clúster de unidad $\{Mo_6X^i_8\}^{4+}$ ($X^i = Br, I$) moleculares y soportados en materiales grafénicos, a partir de agua y por vía fotoquímica, con un control de su estabilidad en las condiciones catalíticas, tanto en condiciones homogéneas como heterogéneas.^{3,8,9} Aunque el estudio de la HER con otros clústeres hexametálicos es todavía incipiente, hace 40 años Vogler y Kunkely describieron el primer estudio de la fotorreducción de agua de clústeres de unidad $\{Ta_6Br^i_{12}\}^{2+}$ en disolución.¹⁰ El proceso fotoelectroquímico o fotorredox descrito implica la obtención de H₂ y la oxidación del clúster de forma estequiométrica y promovida por luz, en presencia de ácido como fuente de protones.

En vista a los resultados descritos por Vogler y Kunkely, la estabilidad de estos clústeres puede verse comprometida con irradiación lumínica, lo que podría provocar su descomposición en materiales inorgánicos que pueden desempeñar un papel catalítico. El interés en abordar la HER de forma catalítica consiste en obtener una mayor eficiencia en la producción de H₂ y demostrar la actividad intrínseca y la estabilidad de las especies $Ta_6Br^i_{12}$ que intervienen en el ciclo catalítico.

En este capítulo de tesis se describen la reactividad y actividad fotocatalítica de las especies de clúster acuosas $\{Ta_6Br^i_{12}\}^{2+}$ hacia la HER en condiciones homogéneas. A continuación, se discutirán los principales resultados de caracterización del clúster, la

estabilidad en la HER, la optimización de las condiciones de reacción, la reciclabilidad del catalizador y la cinética de la reacción, junto con una propuesta del mecanismo de reacción plausible en base a los datos computacionales y experimentales.

5.2. Síntesis y caracterización

La preparación del clúster $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_2(H_2O)^a_4\} \cdot 4H_2O$ objeto de estudio se ha llevado a cabo en disolución a partir del clúster precursor $K_4\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_6\}$, HBr y agua, tal como se describe en la sección 3.2.¹¹ Este material se caracterizó textural, estructural y espectroscópicamente mediante las técnicas que se citan en las siguientes subsecciones, en las que se describen y analizan los resultados obtenidos.

5.2.1. Difracción de rayos X en polvo (DRXP) – Análisis termogravimétrico (TGA)

Los resultados de la DRXP muestran que el clúster sintetizado comparte una estructura similar al compuesto $\{[Ta_6Cl_{12}]Cl^a_2(H_2O)^a_4\} \cdot 3H_2O$, previamente descrito en la literatura.¹² Como indicaron Wilmet, Costuas, Cordier y *col.*, la intensidad de los picos principales del difractograma, ubicados en torno a 2θ de 9° y 11° , está directamente vinculada a las moléculas de agua de hidratación en el clúster.¹³ En esta investigación, se describe que el patrón de difracción presenta picos bien definidos, que pueden ser indexados utilizando el grupo espacial trigonal $P\bar{3}1m$ (No. 162) con parámetros de celda refinados de $a = 9.765(1)$ Å y $c = 9.090(2)$ Å. En su investigación se logró un refinamiento de Rietveld/Le Bail de alta calidad (Figura 5.1a, línea roja) para el clúster $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_2(H_2O)^a_4\} \cdot xH_2O$ ($x = 3, 4$ o 5), tomando como referencia el modelo estructural del clúster octaédrico desordenado $\{[Ta_6Cl_{12}]Cl^a_2(H_2O)^a_4\} \cdot 3H_2O$ descrito por Burbank.^{12,13} Los parámetros de celda más amplios del clúster de bromuro en comparación con el de cloruro están en consonancia con las diferencias en los radios iónicos de Br^- y Cl^- .

Un análisis más detallado de la estructura, en términos de cristalografía, del clúster $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_2(H_2O)^a_4\} \cdot xH_2O$ ($x = 3, 4$ o 5) indica que se encuentra centrado en una posición $\bar{3}m$ (D3h), aunque esta simetría es solo aparente, ya que representa las posiciones promedio de los átomos en una unidad de clúster *trans*- $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_2(H_2O)^a_4\}$, lo que se describe mejor mediante una simetría pseudo-D4h, según se describe en la literatura.¹³ La unidad de clúster $\{[Ta_6Br_{12}]Br^a_2(H_2O)^a_4\}$ tiene 16 electrones de valencia, lo que indica que se encuentra en su forma reducida. En su estructura, el octaedro Ta_6 está aplanado a lo largo del eje principal $\bar{3}$ y presenta el ligando Br^- en la posición *trans* apical.¹³ Las distancias interatómicas estimadas indican que la distancia promedio $Ta-Br^a$ es de aproximadamente 2.8 Å, que es una distancia

considerablemente larga. Además, los átomos de Br^a están muy próximos a las moléculas de agua de cristalización, con una distancia mínima Br^a–OH₂ de 2.77 Å, lo que sugiere que los bromuros apicales están parcialmente hidratados, debilitando el enlace Ta–Br^a.

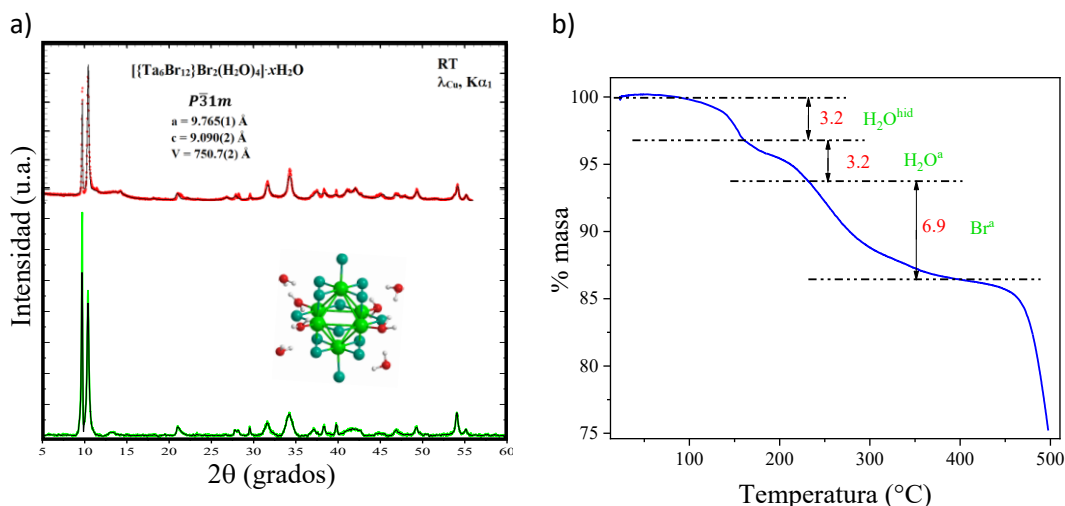


Figura 5.1. a) Patrón de DRXP del clúster $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; en rojo aparece el patrón teórico del refinamiento de Rietveld/Le Bail calculado por Wilmet y col.¹³ y en verde el patrón experimental medido en esta investigación. b) TGA medido para la especie clúster $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ donde se representa la pérdida porcentual en masa con el aumento de la temperatura.

La comparación de los patrones de rayos X teórico y experimental del clúster sintetizado muestra discrepancias únicamente en cuanto a las intensidades de los picos, lo que sugiere un considerable grado de desorden y defectos microestructurales, que se atribuyen al número de moléculas de agua de hidratación.¹³ Mediante análisis termogravimétricos (TGA, Figura 5.1b) se observa una disminución del 3.2% en masa a temperaturas entre 100 y 160 °C que se asigna a exactamente 4 moléculas de agua de hidratación. A partir de 200 °C se observa otra pérdida igual de porcentaje en masa, pero está asociada a las moléculas de agua de los ligandos apicales del clúster (4 moléculas de agua en posiciones apicales). Posteriormente se observa una pérdida del 6.9% en masa entre 250 y 400 °C que corresponde a los 2 ligandos bromuro en posiciones apicales y finalmente, cerca de los 500 °C se aprecia una pendiente negativa del porcentaje en masa en el material que indica la descomposición del clúster. A partir de los datos de XRD y TGA se estableció la estructura del clúster sintetizado como $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

5.2.2. Espectroscopía UV-Vis en disolución y de reflectancia difusa (DRS)

El espectro UV-Vis registrado del clúster $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua se representa en la Figura 5.2. Se observan 2 bandas de absorción intensas con máximos situados

alrededor de 640 y 745 nm que son característicos de la unidad $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}^{2+}$ y que se atribuyen fundamentalmente a la especie $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_6]^{2+}$, generada en el seno de la disolución acuosa.¹³ Las características electrónicas de la especie $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_6]^{2+}$ se aproximan a la de su precursor. Como se ha descrito en la literatura,^{5,13} la unidad $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}^{2+}$ contiene 16 electrones de valencia por clúster (VEC, por sus siglas en inglés) distribuidos en los orbitales ocupados más altos en energía. El HOMO del clúster tiene carácter de enlace metal-metal, mientras el LUMO degenerado tiene carácter antienlazante metal-metal.¹³ La banda de absorción localizada en 745 nm correspondería a la excitación HOMO-LUMO designada como del tipo Ta_6 a Ta_6^* (donde * indica carácter antienlazante), mientras que la banda localizada a 640 nm corresponde principalmente a una transición HOMO-LUMO+1. Además, por analogía con especies similares $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_6]^{2+}$, estas dos bandas electrónicas corresponderían a excitaciones locales en el núcleo del clúster y los ligandos no muestran participación en la absorción.⁴ Con el valor de absorbancia de la banda de absorción centrada en 640 nm y, teniendo en cuenta el valor del coeficiente de absorptividad molar definido por Koknat *et al.*¹⁴ para este clúster ($6600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), se calculó la pureza del clúster sintetizado (99%).

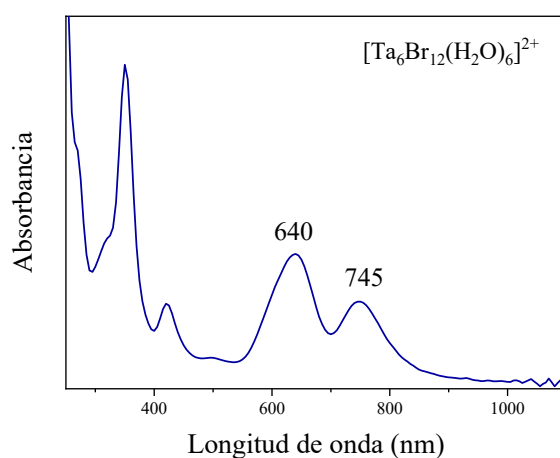


Figura 5.2. Espectro de absorción del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua ($1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$).

El espectro DRS del clúster estudiado se aprecia en la Figura 5.3. En general, las bandas son comparables a las asignadas en el espectro UV-Vis de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_6]^{2+}$ y la aparición de nuevas bandas son características del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En estado sólido, las bandas localizadas en la región visible del espectro (645 nm y 750 nm) son más intensas respecto de las medidas en disolución y esto se debe principalmente a un efecto físico.

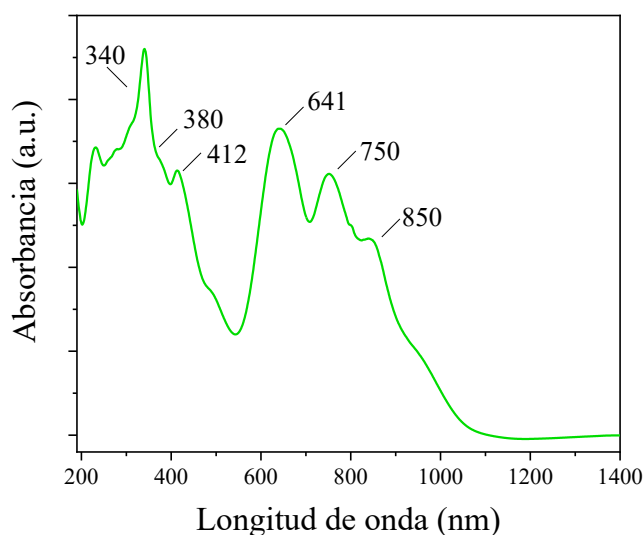


Figura 5.3. Espectro DRS del clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$.

En disolución, la luz atraviesa la muestra y parte de la radiación es absorbida por las moléculas presentes. Esta absorción depende de la concentración de la muestra y de la longitud del camino óptico, además, dado que la disolución suele ser homogénea, la interacción de la luz con las moléculas es uniforme, lo que resulta en bandas bien definidas y de intensidad controlada. Por otra parte, en estado sólido, la luz incide sobre la superficie de la muestra, interactúa con las partículas y se dispersa en múltiples direcciones. Esto permite que una parte de la luz sea absorbida y otra reflejada de manera difusa. Debido a la geometría del sistema, la luz interactúa con una mayor cantidad de material, ya que puede ser reabsorbida tras varias reflexiones internas. Este fenómeno hace que las bandas en el espectro DRS aparezcan generalmente más intensas, ya que una mayor porción de luz interactúa con la muestra.¹⁵

5.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Raman

El espectro FTIR de la muestra cristalina de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ exhibe bandas de estiramiento simétrico y antisimétrico de las moléculas de agua presentes, localizadas a 3040 cm^{-1} y 3243 cm^{-1} , respectivamente (Figura 5.4a). Además de la señal a 1627 cm^{-1} , asignada a la vibración de flexión de las moléculas de agua (Figura 5.4a), el espectro del material cristalino no presenta señales adicionales destacables en el intervalo de 500 a 2700 cm^{-1} . Cabe destacar que las bandas de vibración características de la unidad $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ a frecuencias más bajas no son detectables dentro de la ventana espectral registrada, sin embargo, sí que se identifican mediante espectroscopía Raman. La Figura 5.4b muestra el espectro Raman medido para el clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$, donde se pueden

apreciar 4 señales principales, la primera señal localizada a 170 cm^{-1} está asociada a los modos de vibración de los enlaces Ta-Ta del núcleo octaédrico del clúster.

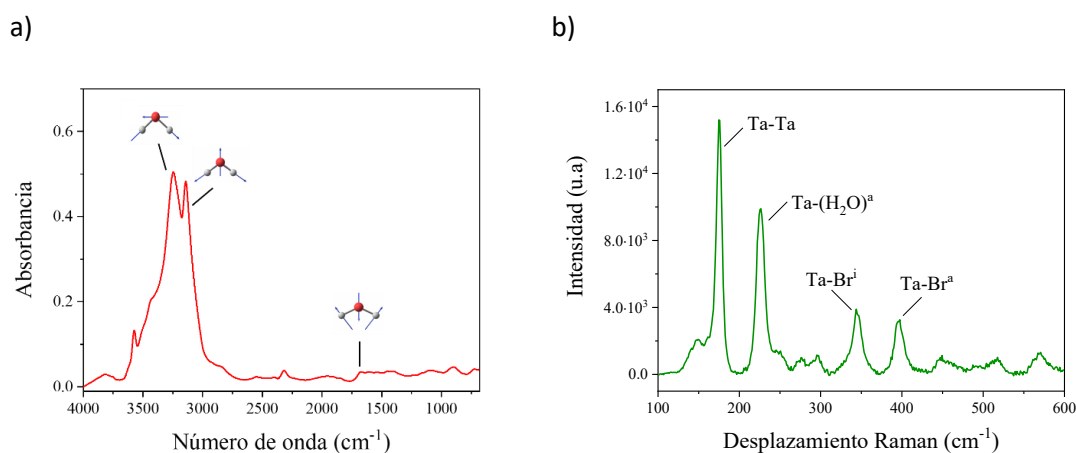


Figura 5.4. a) Espectro FTIR y b) espectro Raman de la especie clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$

Adicionalmente, la señal localizada alrededor de 240 cm^{-1} corresponde a la vibración de los enlaces del Ta con las moléculas de agua que se ubican en las posiciones apicales del clúster.^{5,13} Las señales localizadas en 350 y 400 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces Ta-Br^b y Ta-Br^a, respectivamente.

5.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX)

La morfología de los cristales del clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ y la composición química se analizaron mediante las técnicas SEM y EDX. Los resultados se pueden apreciar en la Figura 5.5.

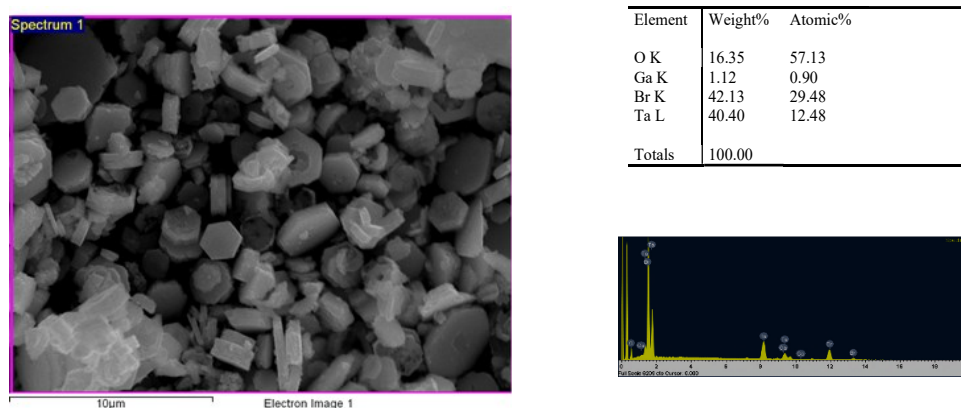


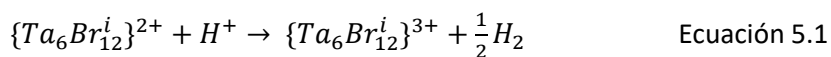
Figura 5.5. Micrografía SEM de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ e identificación elemental mediante EDX.

Los cristales del clúster de un tamaño promedio de 5 mm se aprecian como pequeñas partículas con formas hexagonales. A partir del análisis EDX fue posible calcular el ratio Ta/Br del material, encontrando un valor en masa de 0.959 y atómico de 0.423, que son similares a los valores calculados para el clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4]$ (en masa: 0.97; atómico: 0.428). Estos resultados confirman la alta pureza del material.

5.3. Estudio fotocatalítico de la HER

5.3.1. Reactividad y actividad catalítica hacia la generación de hidrógeno

La evaluación de la reactividad y de la actividad catalítica del clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ en la generación de H₂ se realizó mediante experimentos de fotorreactividad en agua y en condiciones estrictamente homogéneas e inertes. La disolución de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ en agua produjo una disolución de color verde esmeralda intenso característico principalmente de $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$, según su espectro UV-Vis (Figura 5.2). Vogler y Kunkely establecieron que la reacción de reducción de protones se logra mediante la oxidación simultánea del complejo, promovida por la irradiación de luz y en presencia de ácido como fuente de protones (ecuación 5.1).¹⁰ Se eligió ácido bromhídrico, en lugar de otro ácido halogenado, para evitar el posible intercambio de halógenos dentro de la unidad $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en las condiciones experimentales.



Con el fin de evaluar la concentración de protones en la eficiencia de la HER, se llevaron a cabo dos experimentos de irradiación en agua: uno en presencia de HBr (1.0 mol·L⁻¹) en solución acuosa y otro sin HBr. El seguimiento de los espectros UV-Vis se realizó *in situ/in operando* en una cubeta espectrofotométrica mientras que el H₂ generado se cuantificó en un reactor fotoquímico sellado con presión controlada. En condiciones ácidas, el seguimiento mediante UV-Vis reveló una evolución en los espectros característicos de la unidad $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ durante 5 horas de irradiación, con cambios significativos en las bandas entre 400 y 900 nm (Figura 5.6a), similar a lo descrito en soluciones de HCl.¹⁰ Estas nuevas bandas se atribuyen a la generación *in situ* de especies oxidadas del clúster en su estado 3+. Por otra parte, en ausencia de ácido, las bandas características de $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ se mantuvieron estables durante las 4 horas de irradiación (Figura 5.6b), lo que confirma la ausencia de una reacción fotorredox sin la presencia de ácido. Sin embargo, se observó una leve y progresiva disminución en la intensidad de estas bandas a lo largo del tiempo de

reacción, lo que se asoció con una hidrólisis del complejo hacia la formación de Ta_2O_5 en las condiciones experimentales.

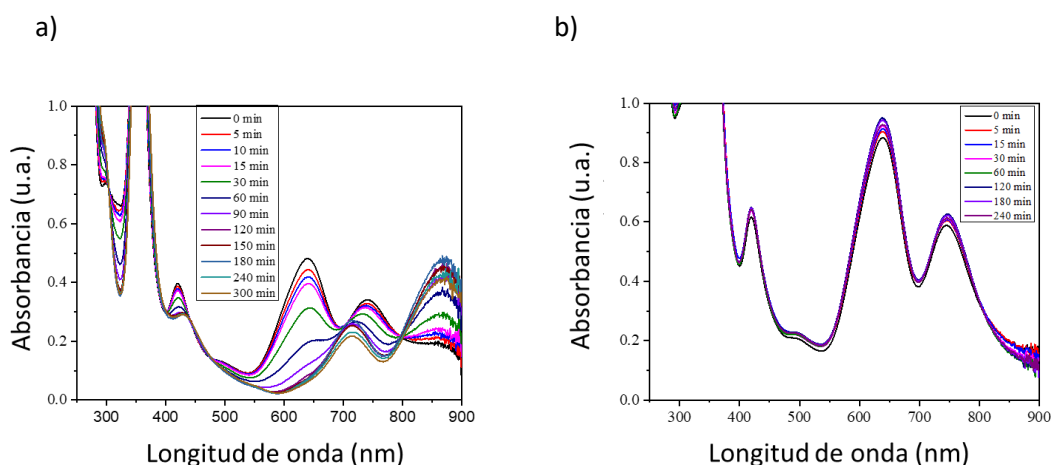


Figura 5.6. Espectros UV-vis en condiciones de fotólisis del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua y en presencia a) y ausencia b) de HBr $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentración del clúster: $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Los resultados de cromatografía de gases confirman la producción de H_2 según la ecuación 5.1. Se obtuvo una pequeña cantidad de H_2 ($3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tras 1 hora de irradiación en HBr . Esta producción se mantuvo constante durante al menos 6 horas como puede observarse en la Figura 5.7, lo que sugiere que el clúster se mantiene estable en condiciones ácidas.

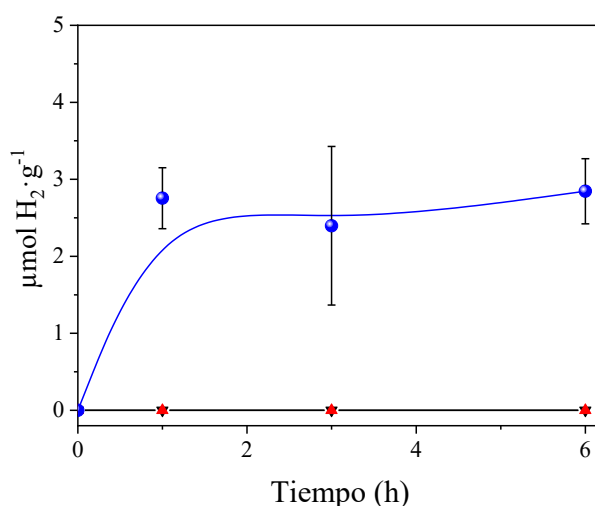
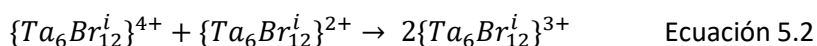


Figura 5.7. Cantidad de H_2 producido en medio acuoso y en condiciones de irradiación en presencia del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (línea negra), de clúster y HBr (línea azul) y en ausencia del clúster (línea roja).

La baja cantidad de hidrógeno generado es comparable a la descrita en la literatura en presencia de HCl, aunque en ese caso no se especificaron las características de la lámpara utilizada ni el tiempo de reacción.¹⁰ Esta producción de H₂ se corresponde a una conversión del 1% de la unidad {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺ a la especie oxidada {Ta₆Br₁₂ⁱ}³⁺, según la ecuación 5.1. El aumento progresivo de las nuevas bandas de absorción del clúster (Figura 5.2a), asociadas con la especie 3+, también está relacionado con la fotogeneración de especies de la unidad {Ta₆Br₁₂ⁱ}⁴⁺, cuyas bandas de absorción no se detectan en el intervalo de longitudes de onda establecidas. Así, la obtención de especies 3+ viene dada por la reacción de comproporción entre las especies 2+ y 4+, como se muestra en la ecuación 5.2.



Con la intención de comprobar la reversibilidad de las especies oxidadas, se realizó un experimento de voltamperometría cíclica detectando dos procesos consecutivos y cuasi-reversibles de transferencia de un electrón (Figura 5.8). Estos están asociados a una oxidación en dos etapas del compuesto acuoso {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺, que da lugar a las especies {Ta₆Br₁₂ⁱ}³⁺ y {Ta₆Br₁₂ⁱ}⁴⁺. El primer potencial de oxidación aparece a 0.378 V (ΔE = 66 mV) y el segundo a 0.669 V (ΔE = 65 mV), valores que coinciden con los descritos previamente en condiciones ácidas.¹⁶ El posicionamiento energético de los orbitales frontera del clúster, basada en las propiedades redox y de absorción en el NIR de las especies 2+ y 3+, sugiere que la fotorreducción de protones a H₂ es termodinámicamente favorable en ambas especies. La transferencia de dos electrones desde la especie {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺ hacia los protones en solución acuosa es energéticamente favorable para generar H₂ y {Ta₆Br₁₂ⁱ}⁴⁺ en una proporción estequiométrica de 1:1, tal como se informó en estudios previos encontrados en la literatura. No se registró generación de hidrógeno en agua pura (Figura 5.7), lo que confirma la necesidad de presencia de protones en el medio para promover la reacción fotorredox. Tampoco se observó la HER en una solución acuosa del clúster (sin ácido), lo que sugiere que la posible presencia de Ta₂O₅, generado de forma incipiente por fotodescomposición del clúster en medio acuoso, no es determinante en la HER.

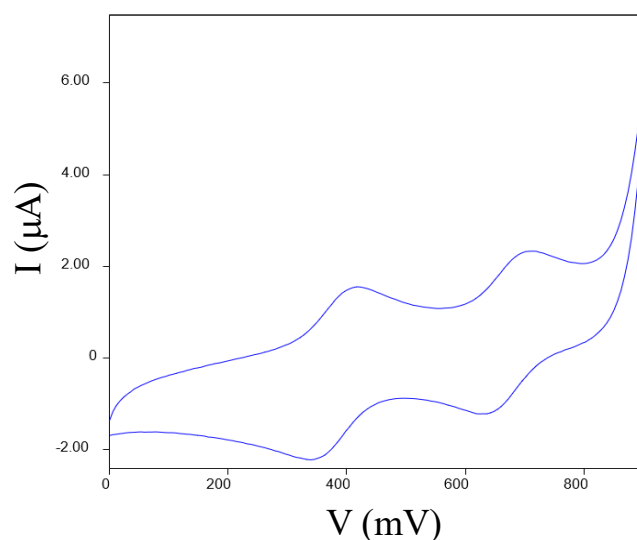


Figura 5.8. Voltamperometría cíclica de $[Ta_6Br_{12}]Br_2(H_2O)_4$ en agua registrada en un rango de 0 a 0.90 V, con una velocidad de barrido del potencial de $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El posicionamiento energético de los orbitales frontera del clúster respecto al potencial redox H_2O/O_2 es indicativo de que la semirreacción de oxidación del agua no es termodinámicamente alcanzable. Por lo tanto, se optimizó la producción de hidrógeno promovida por el clúster $[Ta_6Br_{12}]Br_2(H_2O)_4\cdot 4H_2O$ en presencia de un dador de electrones (o compuesto de sacrificio) y se monitorizó mediante cromatografía de gases (GC) y espectroscopía de absorción UV-Vis. En la literatura es posible encontrar una amplia gama de reactivos que se han usado como agentes de sacrificio para la generación de H_2 .^{17,18} Se seleccionaron alcoholes de cadena corta económicos y abundantes, como el metanol, así como ácidos representativos, como el ácido acético, láctico y ascórbico que, por su acidez, se consideran sustitutos del HBr. Se usaron tiempos de irradiación de hasta 24 horas y los reactivos de sacrificio se emplearon en una concentración del 20% v/v. La Figura 5.9 presenta los resultados obtenidos. Mientras que la reacción fotoquímica en presencia de ácido ascórbico no produjo H_2 tras 3 horas de irradiación, la cantidad de H_2 generada por los ácidos acético y láctico ($22\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) fue independiente del ácido utilizado y superior a la cantidad registrada en ausencia de agente dador de electrones (reacción del blanco, H_2 : $< 3\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$).

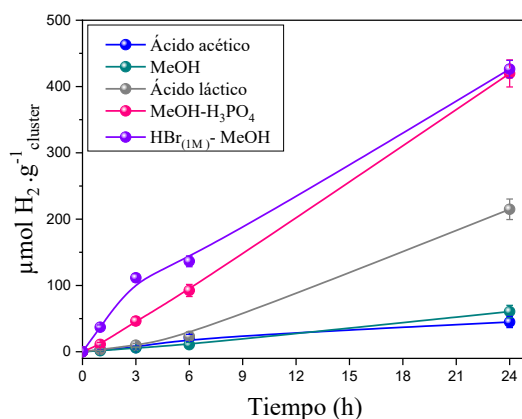


Figura 5.9. Estudios de HER en presencia de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ como fotocatalizador y de los siguientes reactivos de sacrificio: ácido acético ($3.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ácido láctico ($2.66 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), metanol ($4.94 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), HBr ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) y H_3PO_4 ($3.84 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

El rendimiento de H₂ obtenido después de 24 h de reacción aumentó considerablemente al pasar del ácido acético ($45 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) al láctico ($215 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), lo que indica que la reacción más eficiente corresponde al ácido láctico, que tiene el pKa más bajo. En este punto, los espectros de absorción mostraron que el clúster permaneció prácticamente estable a lo largo de las reacciones y revelaron la presencia de especies del clúster únicamente en su forma reducida $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$, tal y como se espera de un ciclo catalítico ideal (Figuras 5.10a y b). La hidrólisis del clúster se controló mediante el uso de ácido láctico y el pH se mantuvo inalterado durante la reacción (pH = 0.68).

Con la intención de mejorar el rendimiento de la reacción en la producción de H₂, se propuso el metanol como un agente de sacrificio alternativo. Su uso es atractivo debido a su conocida capacidad de donar electrones y su fácil eliminación (gracias a su alta volatilidad). Además, la coordinación de los alcoholes en las posiciones apicales de las unidades $\{Ta_6X_{12}\}^{2+}$ ($X^i = \text{Cl}, \text{Br}$) puede desempeñar un papel en la formación de intermedios de clúster a lo largo de la reacción.^{19–21} Debido al bajo pKa del metanol, también se utilizó en combinación con ácidos fuertes, como HBr y H₃PO₄. Al usar mezclas de metanol/H₃PO₄ y MeOH/HBr, se obtuvieron mayores cantidades de H₂ (420 y $426 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente) tras 24 h de reacción. La tasa de producción más rápida se registró en presencia de HBr durante las primeras 3 h de irradiación, como se aprecia en la Figura 5.9. Estos rendimientos en la generación de H₂ son dos veces mayores que los obtenidos con ácido láctico. Adicionalmente, en un experimento de control, la actividad con metanol como único aditivo se redujo a $61 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ después de 24 horas (Figura 5.9).

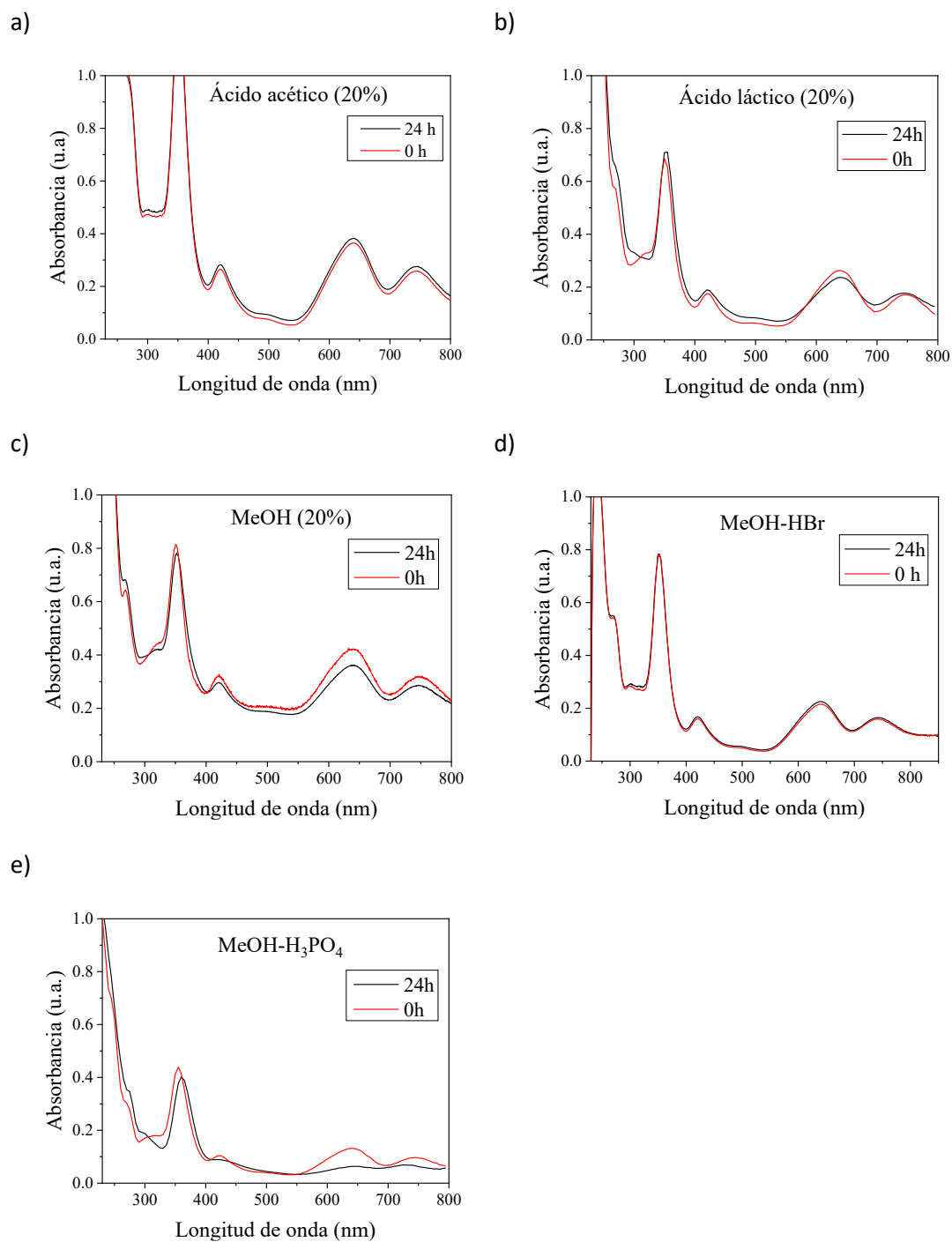


Figura 5.10. Espectro UV-Vis de $[Ta_6Br_{12}]\{H_2O\}_6$ en presencia de a) ácido acético ($3.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), b) ácido láctico ($2.66 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), c) metanol ($4.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) d) metanol ($4.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)/HBr ($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y e) metanol ($4.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)/H₃PO₄ ($3.84 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Los espectros UV-vis (Figuras 5.10c, d) mostraron que las especies de clúster se descomponían ligeramente en metanol puro, mientras que se mantenían intactas en la mezcla de MeOH/HBr. Esto confirma nuevamente la necesidad de condiciones ácidas para preservar la estabilidad del clúster y promover la generación de hidrógeno.

Sorprendentemente, se observó que la mezcla de reacción con ácido fosfórico evolucionaba hacia la oxidación y descomposición del clúster, lo cual fue detectado por UV-vis tras la exposición al aire (Figura 5.10e). Los resultados anteriores apoyan la elección de la mezcla de MeOH/HBr como idónea para lograr la mayor producción de hidrógeno y preservar la integridad de las especies de clúster de tántalo catalíticamente activas.

Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas y mejorar el rendimiento en la HER catalítica del sistema Ta₆/MeOH/HBr, se diseñó un estudio experimental mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) para un Diseño Central Compuesto (CCD, por sus siglas en inglés). Las concentraciones de HBr y MeOH se eligieron como variables independientes. La matriz CCD se obtuvo a partir de 13 experimentos aleatorizados, y los resultados experimentales obtenidos y los valores calculados se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Valores experimentales y calculados en el estudio de RSM.^a

Exp. Nº	MeOH (mol·L ⁻¹)	HBr (mol·L ⁻¹)	H ₂ calculado (μmol·g ⁻¹)	H ₂ experimental (μmol·g ⁻¹)	Error (%)
1	2.47 (-1)	0.5 (-1)	346.11	337	2.49
2	7.41 (1)	0.5 (-1)	340.60	324	4.92
3	2.47 (-1)	1.5 (1)	177.72	174	2.21
4	7.41 (1)	1.5 (1)	172.21	100	41.7
5	1.24 (-0.5)	1.0 (0)	205.64	212	3.20
6	8.65 (0.5)	1.0 (0)	196.12	221	12.7
7	4.94 (0)	0.1 (-0.5)	354.59	371	4.69
8	4.94 (0)	1.9 (0.5)	51.51	66	29.1
9	4.94 (0)	1.0 (0)	434.20	416	4.1
10	4.94 (0)	1.0 (0)	434.20	414	4.56
11	4.94 (0)	1.0 (0)	434.20	410	5.59
12	4.94 (0)	1.0 (0)	434.20	428	1.34
13	4.94 (0)	1.0 (0)	434.20	411	5.26

^a Los valores codificados (mostrados entre paréntesis) para la concentración de HBr (A) y metanol (B) se establecieron en cinco niveles: -1 (mínimo), -0.5 (punto estrella mínimo), 0 (central), +0.5 (punto estrella máximo) y +1 (máximo).

Los resultados del estudio indican que la producción máxima de hidrógeno alcanzada fue de aproximadamente 428 μmol·g⁻¹ en las condiciones definidas en el diseño experimental, con un porcentaje de error inferior al 5% en la mayoría de los casos. Es importante destacar que el porcentaje de error en los valores calculados varió para

concentraciones de HBr superiores a 1.5 M debido a la precipitación del clúster y la modificación del sistema de reacción, ya que dejó de ser una reacción homogénea, como lo confirmaron los espectros de absorción registrados en las mismas condiciones (Figura 5.11). El aumento del error también se atribuyó a las concentraciones más altas de MeOH ($\geq 7.41 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Este fenómeno es coherente con lo observado en los espectros de absorción (Figuras 5.11b, c) que muestran que el clúster evoluciona hacia su oxidación y descomposición en presencia de un exceso de alcohol en mezclas de alcohol/ácido (Figuras 5.11b, c), lo que limita su participación como especie activa.

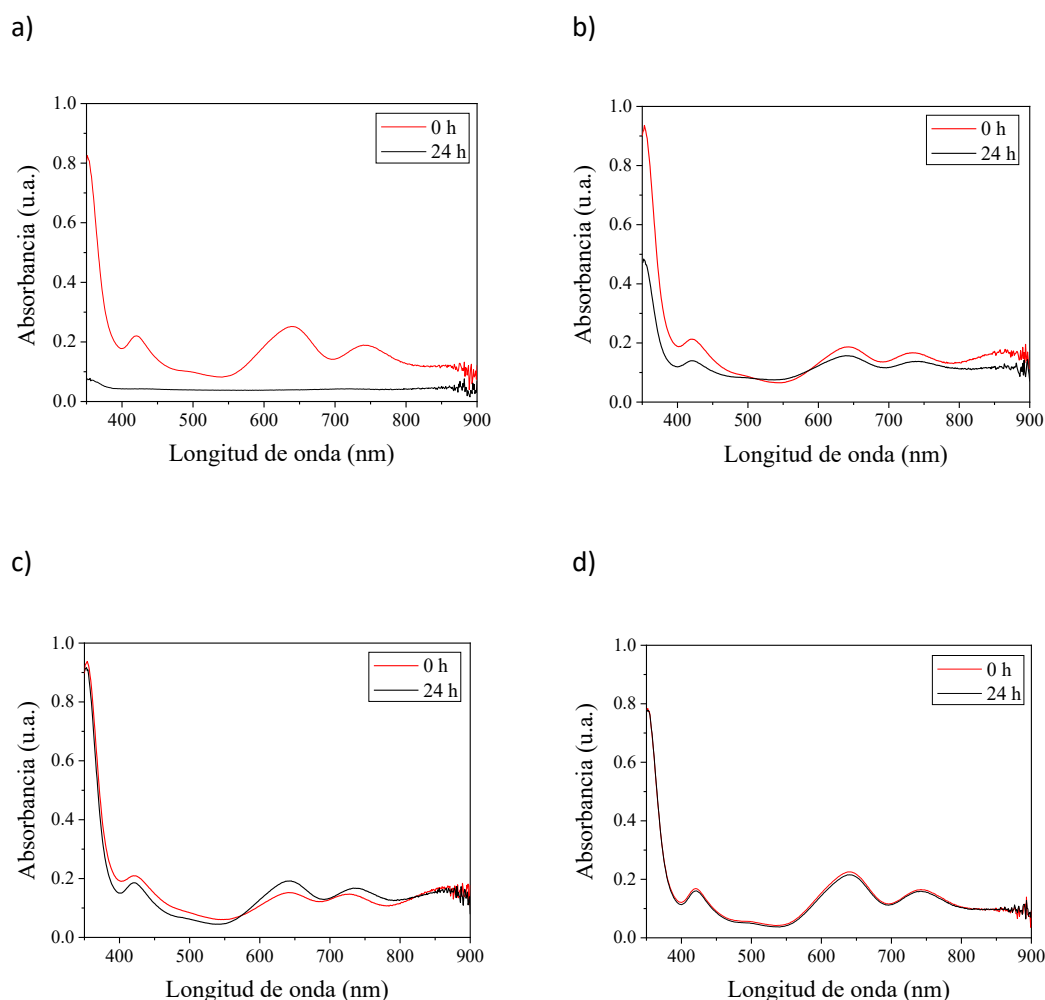


Figura 5.11. Espectros UV-Vis de $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ disuelto en las siguientes mezclas de metanol/HBr: a) $4.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, b) $7.41 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and c) $8.65 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; d) $4.83 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A partir del análisis de los datos experimentales y con los resultados de la tabla de análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés - Tabla 5.2.), se propuso la ecuación cuadrática que modela el comportamiento de la especie clúster en la reacción de generación de hidrógeno:

$$Y = -92.05 + 166.81A + 402.35B - 16.99A^2 - 285.36B^2 \quad \text{Ecuación 5.3}$$

donde Y indica la cantidad de H₂ (μmol·g⁻¹), A es la concentración de metanol (mol·L⁻¹) y B es la concentración de HBr (mol·L⁻¹). El análisis de los datos (Tabla 5.2), el valor de p calculado ($p = 0.00005 < 0.005$) y el valor de falta de ajuste ($0.003 < 0.05$) nos llevaron a confirmar que la ecuación propuesta se ajusta a los datos experimentales.

Tabla 5.2. Coeficientes de regresión del modelo y su significancia.^a

	Estimado	Error estándar	t valor	Pr(> t)	
Intercepto	-92.0481	80.8434	-1.13860	0.298282	.
Factor de bloqueo	33.9346	21.01630	1.61470	0.1575083	.
MeOH	166.8089	20.44550	8.15870	0.0001824	***
HBr	402.3458	83.38990	4.82490	0.0029255	**
MeOH:HBr	-3.6721	10.02450	-0.36630	0.7267041	.
MeOH ²	-16.9964	1.7686	-9.60990	7.26E-05	***
HBr ²	-285.3643	32.66320	-8.73660	0.0001244	***

^a Múltiple R²: 0.982, Ajustado R²: 0.964 F-estadístico: 54.58, 6 grados de libertad, p-valor: 5.668e-5

El * indica el grado de importancia del efecto o variable en la ecuación definida.

Factor de bloqueo: Es una variable adicional que no se estudia directamente, pero que puede influir en la variable dependiente (resultado) y que se tiene en cuenta para reducir el error experimental, en este caso se definió como factor de bloqueo el día del experimento, pues todas las reacciones se efectuaron en días diferentes.

El efecto de las variables A y B sobre la producción de hidrógeno (Y) se ilustra en la Figura 5.12, que muestra que el valor máximo de Y se alcanza cuando las concentraciones de MeOH y HBr son 4.83 y 0.7 mol·L⁻¹, respectivamente (condiciones óptimas).

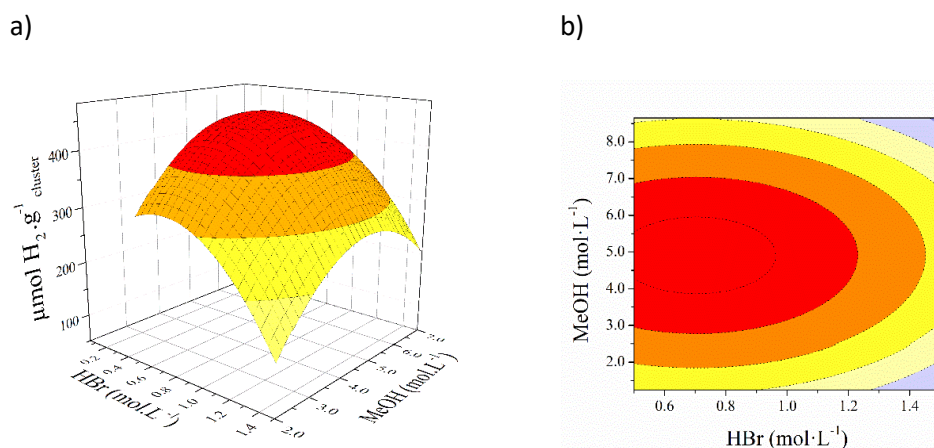


Figura 5.12. Gráfico de a) contorno y b) de superficie representando el efecto de la concentración de MeOH y HBr en la reacción de generación de hidrógeno.

Además, el efecto de la concentración de ácido sobre la variable Y es más pronunciado debido a la precipitación del clúster causada por un exceso de HBr. Las condiciones óptimas determinadas en el RSM se aplicaron en un nuevo experimento fotocatalítico y la cantidad de hidrógeno obtenida fue de $442 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, valor que está en el rango del error experimental (3.6 %).

El clúster de tántalo se recuperó por decantación como un sólido verde y se realizaron cuatro experimentos de reciclaje en las condiciones experimentales óptimas establecidas anteriormente. El clúster mostró estabilidad después de dos ciclos de reúso, pero su rendimiento en términos de actividad se redujo a la mitad tras el tercer uso (Figura 5.13a), probablemente debido a la descomposición del clúster asociada al envejecimiento del material recuperado tras una larga exposición a la irradiación.

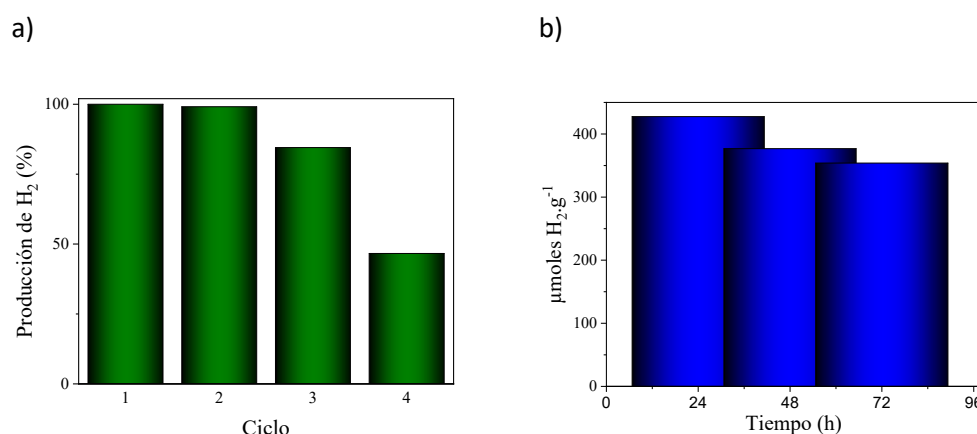


Figura 5.13. a) Resultados de reciclaje de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en las condiciones óptimas de reacción; b) representación de la evolución de H_2 durante 3 días seguidos de reacción.

El seguimiento de la HER durante 3 días de iluminación dio lugar a una disminución progresiva de la producción de H_2 en las condiciones de reacción (Figura 5.13 b). Además, la mezcla de reacción se decoloró paulatinamente y al final de la reacción apareció un precipitado blanco, asociado a la formación de Ta_2O_5 como producto de hidrólisis del clúster. Estas observaciones respaldan la pérdida de estabilidad de las especies activas generadas *in situ* en el medio de reacción. Aunque el Ta_2O_5 es reconocido como un buen fotocatalizador,^{22,23} generalmente combinado con cocatalizadores de metales nobles, pudimos concluir en este caso que, a partir de los experimentos de reciclaje y de exposición a mayor tiempo de irradiación (72h), el óxido metálico no contribuye a un aumento de producción de H_2 .

La eficiencia de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{I}}_{12}\}\text{Br}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la generación de H₂ alcanzó 18 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y se mantuvo constante incluso con una menor cantidad de compuesto de clúster (10 vs 18 mg). En ambos casos, el número de recambio (TON, por sus siglas en inglés) es de 1, de acuerdo con una transformación estequiométrica. Para evaluar el rendimiento catalítico del material de Ta₆, se redujo la cantidad de clúster invertido durante la reacción. Así, realizamos experimentos con 5 y 1 mg de clúster, obteniendo producciones de 1.1 y 11.0 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (TONs = 3 y 25, respectivamente). En presencia de la cantidad mínima de clúster, el rendimiento catalítico de HER fue de 442 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, equivalente a una frecuencia de recambio (TOF, por sus siglas en inglés) de $3 \times 10^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ por molécula de clúster, que corresponde a un orden de magnitud superior a las actividades reportadas para óxidos de tántalo, oxinitruros y nitruros en condiciones heterogéneas, como MTaO_3 (M = Li, Na, K, Mg) y BaTa_2O_6 ,²⁴ Ta_2O_5 ,²² TaON ²⁵ y nanopartículas de Ta_3N_5 .²⁶

Es importante señalar que el rendimiento catalítico óptimo del clúster de Ta supera las actividades descritas para sólidos de tántalo en presencia de Pt como cocatalizador y con lámparas de irradiación de mayor potencia. Esta característica es especialmente ventajosa desde el enfoque de la química sostenible, ya que permite evitar el uso de cocatalizadores nobles. La actividad catalítica del clúster $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{I}}_{12}\}\text{Br}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es comparable a la alcanzada en condiciones homogéneas con los catalizadores de unidad octaédrica $\{\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{I}}_8\}^{4+}$ utilizados en nuestro laboratorio (641 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{I}}_8\}\text{F}^{\text{a}}_6]$).⁸ Además, el material $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{I}}_{12}\}\text{Br}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ destaca por su robustez en solución, como se evidencia en los espectros UV-Vis registrados después de la reacción (Figura 5.10d) y en los experimentos de reciclabilidad.

Se estudió la cinética de la reacción catalítica durante las primeras 2 a 4 horas y en presencia de 1, 5 y 18 mg del compuesto clúster (Figuras 5.14a y 5.15). Con la carga mínima del clúster, la obtención de hidrógeno es lineal, alcanzando una tasa de producción de 459 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, valor que se aproxima al obtenido después de 24 horas con una masa de material de 18 mg (442 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). Este comportamiento lineal se mantiene al usar cinco veces la cantidad de catalizador (Figura 5.15a), aunque en este caso la tasa de producción de H₂ es un orden de magnitud más lenta. En presencia de cantidades estequiométricas del compuesto Ta₆ (Figura 5.15b), se observa un comportamiento en dos etapas. Inicialmente, la producción de hidrógeno es baja ($<5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), pero después de 30 minutos de reacción, se supera un período de inducción y la tasa de reacción aumenta, alcanzando una progresión lineal de 24 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

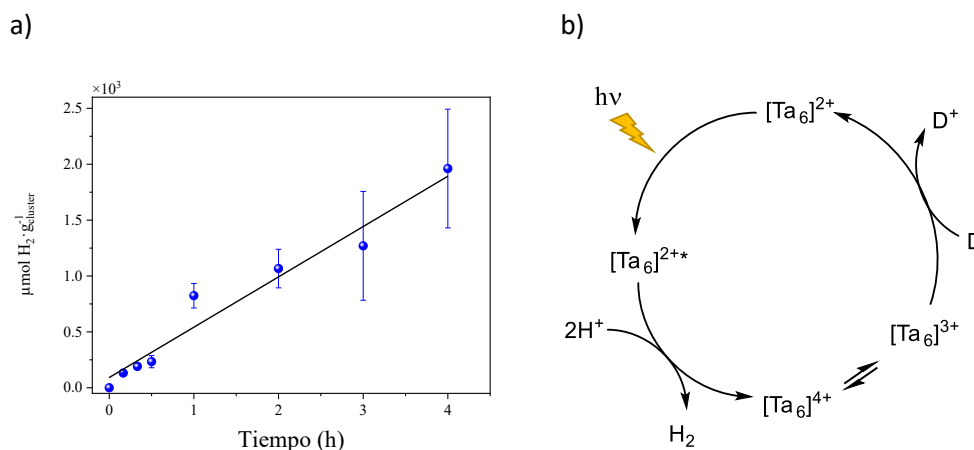


Figura 5.14. a) Estudio cinético y tasas de producción de H_2 impulsada por luz UV-Vis, catalizada por $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mg) en condiciones óptimas; b) mecanismo propuesto de desactivación oxidativa (D = dador de electrones de sacrificio).

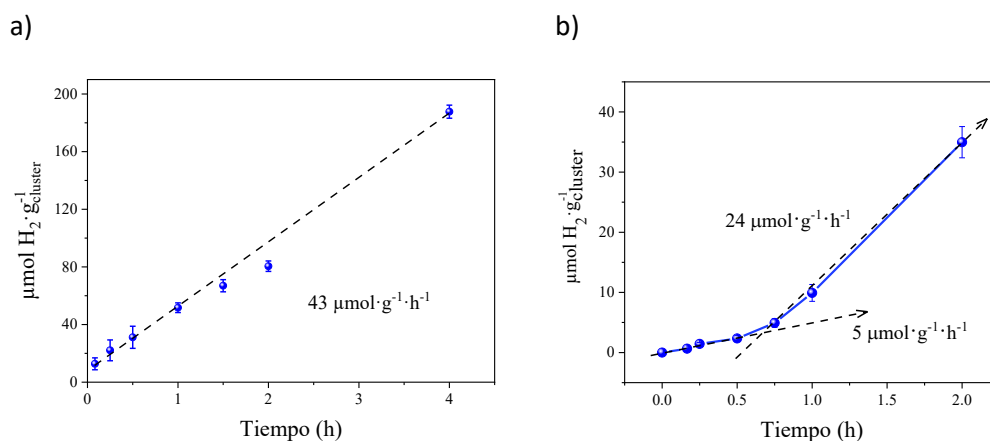


Figura 5.15. Estudio cinético y tasas de producción de H_2 impulsada por luz UV-Vis en presencia de a) 5 mg y b) 18 mg de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La fácil oxidación del clúster Ta_6 para formar especies oxidadas 3+ y 4+ sugiere que podría estar involucrada una desactivación oxidativa por parte del dador de electrones (metanol) en este sistema de tres componentes. El mecanismo de desactivación propuesto (Figura 5.14b) incluye una primera etapa de transferencia de electrones fotoinducida desde el estado excitado del clúster hacia el H^+ , lo que conlleva la reducción del H^+ y la oxidación de las especies del clúster en un equilibrio de comproporción 3+/4+ (Ecuación 5.2), seguido de una segunda etapa de regeneración de las especies del clúster 2+ por parte del dador de electrones.

5.3.2. Posibles especies involucradas en la generación de hidrógeno

Los espectros de absorción de las especies de clúster hidratadas, registrados en agua pura y en presencia de ácido y descritos en el apartado anterior, muestran las bandas características $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ asociadas con las transiciones d–d del clúster de 16 VEC. Estas bandas de absorción corresponden a las especies $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ y $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^+$ presentes en solución (Figura 5.16), que están en equilibrio a través de intercambios aqua-hidroxilo o reacciones de desprotonación de ligandos aqua ($pK_a = 3.9$).¹³ Para comprender las propiedades de absorción, ambas estructuras del clúster se optimizaron mediante cálculos DFT y se encontró una buena concordancia con los datos de rayos X descritos en la literatura para la especie $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ (Tabla 5.3). El cálculo de los espectros de absorción de las especies $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ modelo con ligandos aqua, hidroxilo y metoxi (la última especie propuesta considerando la interacción de la unidad clúster con el sacrificante y/o una posible formación de este intermedio) se llevó a cabo mediante un método de la teoría del funcional de la densidad de tiempo-dependiente (TD-DFT).

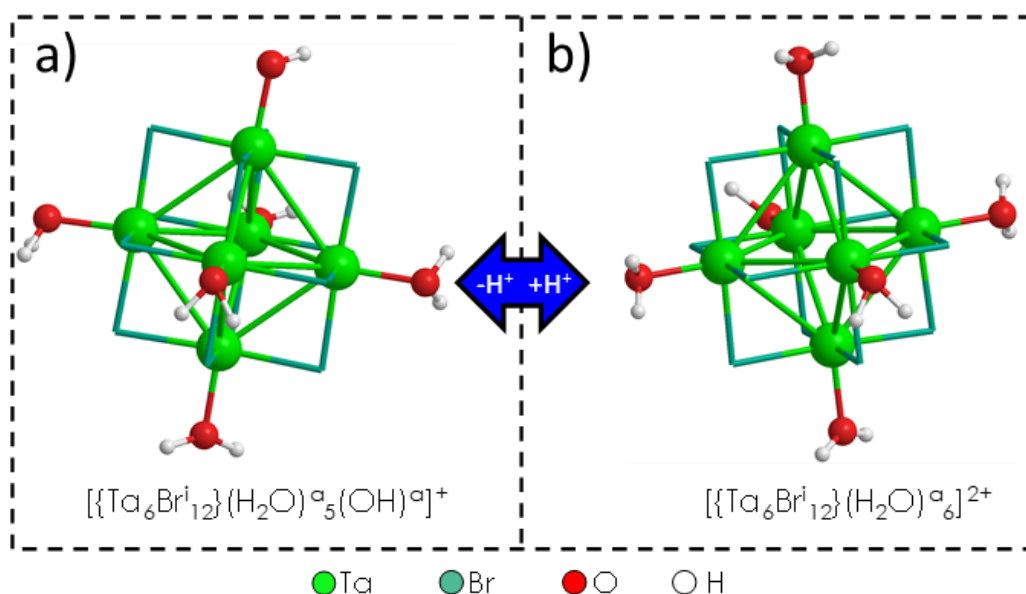


Figura 5.16. Especies a) $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^+$ y b) $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ en equilibrio.

Los cálculos teóricos realizados en esta tesis doctoral son producto de un estudio realizado en colaboración con el doctor Enrico Benassi de la Universidad Estatal de Novosibirsk (Rusia).

Tabla 5.3. Distancias interatómicas promedio en el clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ (en unidades de 10^{-10} m). Comparación entre los valores experimentales de difracción de rayos X en monocristal de referencia de la literatura y los valores optimizados (B3LYP/Def2-TZVPP) en este trabajo.

	ref.	Ta-Ta	Ta-Br	Ta-O
exp.	²⁷	2.903 ± 0.008	2.607 ± 0.008	2.246 ± 0.023
	²⁸	2.893 ± 0.006	2.601 ± 0.006	2.285 ± 0.029
	²⁹	2.903 ± 0.014	2.607 ± 0.005	2.294 ± 0.045
comp.	Este trabajo	2.913 ± 0.001	2.607 ± 0.003	2.290 ± 0.004

Los resultados obtenidos, representados en las Figuras 5.17a y b, indican un buen ajuste con el experimento en términos de longitudes de onda de absorción. El ratio de intensidad (aproximadamente 1.4) entre las dos bandas en el NIR del espectro experimental se aproxima al ratio calculado para las bandas correspondientes en el espectro determinado computacionalmente de la especie $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^{+}$ (Figura 5.17b). Esto confirma la presencia de los clústeres $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$: $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^{+}$ en una proporción de 70:30 en solución (Figura 5.18). Este ratio se mantiene incluso considerando el espectro de absorción en condiciones ácidas (Figuras 5.6a y 5.10d) y, por lo tanto, se debe tener en cuenta el equilibrio entre las especies $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ y $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^{+}$ para dar lugar a las transformaciones fotorredox que inducen HER en condiciones ácidas.

Un análisis de la estructura y de las propiedades electrónicas de $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$ y $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_5(OH)^a]^{+}$ indica que la sustitución de una molécula de agua por un ligando hidroxilo afecta tanto la geometría como la distribución de carga atómica del clúster. En particular, en $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)^a_6]^{2+}$, la carga promedio asignada a los átomos de Ta, Br y a las moléculas de agua es $0.449|e|$, $-0.162|e|$ y $0.209|e|$, respectivamente. Con la sustitución de un ligando apical, el átomo de Ta axial unido al -OH se vuelve menos positivo ($0.427|e|$), y la carga del átomo de Ta en la posición *trans* permanece casi invariable ($0.443|e|$), mientras que los otros cuatro átomos de Ta ecuatoriales se vuelven más positivos en carga (promedio $0.471|e|$).

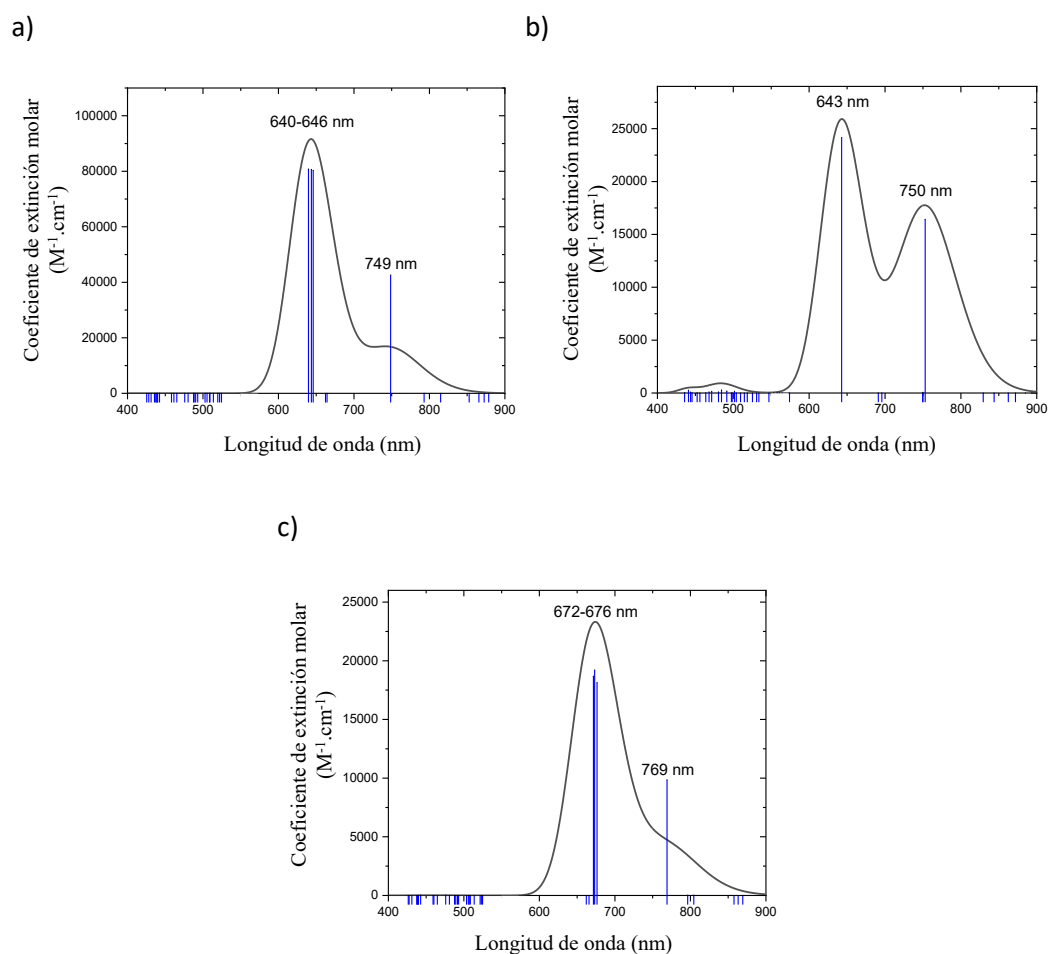


Figura 5.17. Espectros calculados de absorción TD-DFT (B3LYP/Def2-TZVPP) para las especies a) $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}](\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, b) $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}](\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ y c) $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}](\text{H}_2\text{O})_5(\text{MeOH})^{2+}$.

Parte de la carga negativa se distribuye sobre los átomos de Br puentes, que se vuelven más negativos (promedio $-0.195|e|$), y sobre las moléculas de agua, que se vuelven menos positivas (promedio $0.194|e|$); la carga atribuida al OH es $-0.382|e|$. Esta aparente heterogeneidad en la distribución de carga para la especie $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}](\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ sugiere diferentes sitios catalíticos en el clúster. La capacidad coordinante del metanol puede promover la generación *in situ* de especies metanólicas del clúster, dado que se conoce la afinidad química de la unidad Ta₆Br₁₂ por los ligandos alcoholes.^{20,21,30,31} En las condiciones experimentales empleadas, se propuso que las reacciones de intercambio de ligandos aqua/metanol condujeran a especies de tipo $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}](\text{H}_2\text{O})_x(\text{MeOH})_{6-x}^{2+}$ ($x = 1$ a 5) al inicio de la reacción.

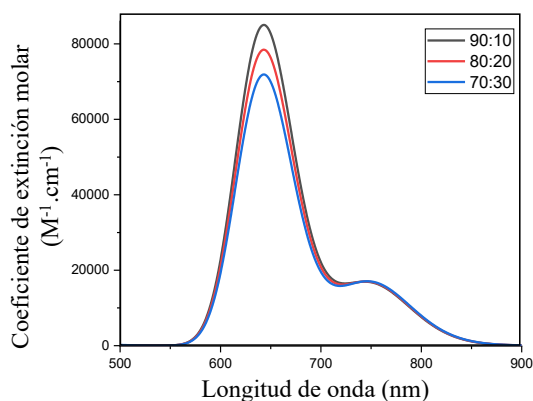


Figura 5.18. Representación de los espectros calculados TD-DFT (B3LYP/Def2-TZVPP) de la mezcla de clústeres $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ y $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_5(OH)^a]^{+}$ a diferentes concentraciones molares.

El espectro de absorción de la especie $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_5(MeOH)]^{2+}$ calculado mediante TD-DFT muestra dos bandas de absorción en el NIR con huellas dactilares similares a $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$, pero con un desplazamiento batocrómico de 20-30 nm (Figura 5.17c). Estos picos no se aprecian en los espectros experimentales (Figura 5.10c-e), incluso registrados en presencia de metanol y ácido en concentraciones de 4.94 y 1.0 mol·L⁻¹, respectivamente. No obstante, no se descarta que las especies $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_5(MeOH)^a]^{2+}$ se generen en condiciones catalíticas, en baja concentración o como especies transitorias en un intercambio rápido de ligandos.

Tal y como propusieron Vogler y Kunkely, los clústeres oxidados en los estados +3 y +4 están involucrados en las transformaciones fotorredox promovidas por la luz. Para aclarar más los aspectos termodinámicos de las reacciones de intercambio de ligandos propuestas en $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{n+}$ (n = 2, 3, 4), se calcularon los cambios en entalpías y energías libres de Gibbs (Tabla 5.4). Los resultados obtenidos indicaron que el intercambio aqua-hidroxo es exotérmico (reacción 1), como era de esperar. El balance energético también es favorable para los estados de oxidación más altos del clúster (reacciones 2 y 3). Asimismo, se investigaron las reacciones de intercambio de ligandos aqua-metanol (reacciones 4-6). En estos casos, los datos termodinámicos indican que las reacciones de intercambio agua/metanol son mucho menos favorables que las reacciones de intercambio agua/hidroxo. Aunque los valores termodinámicos de las reacciones 4 y 6 todavía favorecen la formación de complejos metanólicos en solución, la formación de estas especies es menos factible. Los parámetros termoquímicos de las transformaciones redox indican que todas las reacciones de oxidación $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}/\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}$ y $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}/\{Ta_6Br_{12}\}^{4+}$, asociadas con los precursores $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$, $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_5(OH)^a]^{+}$ y $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_5(MeOH)^a]^{2+}$, son

endotérmicas. Esto apoya la necesidad de una fuente de energía externa, como la luz, para impulsar la reacción. Vale la pena mencionar que la oxidación del clúster es aproximadamente 50 kJ·mol⁻¹ más favorable cuando están involucrados clústeres que contienen hidroxilo, lo que sugiere que estos son intermedios más accesibles energéticamente involucrados en las reacciones fotorredox estudiadas en este trabajo.

Tabla 5.4. Datos termoquímicos (en kJ·mol⁻¹) para las reacciones enumeradas a $T = 298.15$ K y $p = 1$ atm. Nivel teórico: M06-2X/Def2-TZVPP Modelo de Solvatación basado en la Densidad (SMD, por sus siglas en inglés).

	Reacción	ΔH	ΔG
(1)	$\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{\text{a}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-132.3	-134.1
(2)	$\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{\text{a}}]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-171.1	-164.8
(3)	$[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{\text{a}}]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-217.6	-222.1
(4)	$[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{MeOH} \rightleftharpoons [\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{MeOH})^{\text{a}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-10.3	-2.2
(5)	$[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{MeOH} \rightleftharpoons [\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{MeOH})^{\text{a}}]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-9.4	+9.2
(6)	$\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} + \text{MeOH} \rightleftharpoons [\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{MeOH})^{\text{a}}]^{4+} + \text{H}_2\text{O}$	-9.1	-2.3

El mecanismo de reacción propuesto para la transformación fotorredox se revisó mediante enfoques computacionales y experimentales, involucrando los complejos de clústeres Ta₆Br₁₂ⁱ aqua-hidroxilo como las especies más plausibles en la transformación catalítica. En un primer paso, tras la fotoexcitación de la especie de clúster {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺ (Ecuación 5.4), puede seguir una desactivación (Ecuación 5.5) que compite con una oxidación de dos electrones de {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺ a {Ta₆Br₁₂ⁱ}⁴⁺ (Ecuación 5.6). Se registraron mediciones de fotoluminiscencia de la mezcla de reacción catalítica, que no mostraron emisión del clúster en la ventana del visible y del NIR (Figura 5.19), lo que confirma un proceso rápido de transferencia de electrones fotoinducido.



Los pasos de reacción subsiguientes del mecanismo propuesto para la reacción de producción de hidrógeno y las energías de reacción correspondientes se describen en la Tabla 5.5. En primer lugar, se propuso la transferencia intramolecular y bielectrónica del clúster de unidad {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺ a la molécula de agua para generar H⁻ y {Ta₆Br₁₂ⁱ}⁴⁺ (Tabla 5.5, reacciones 8 y 10, respectivamente).

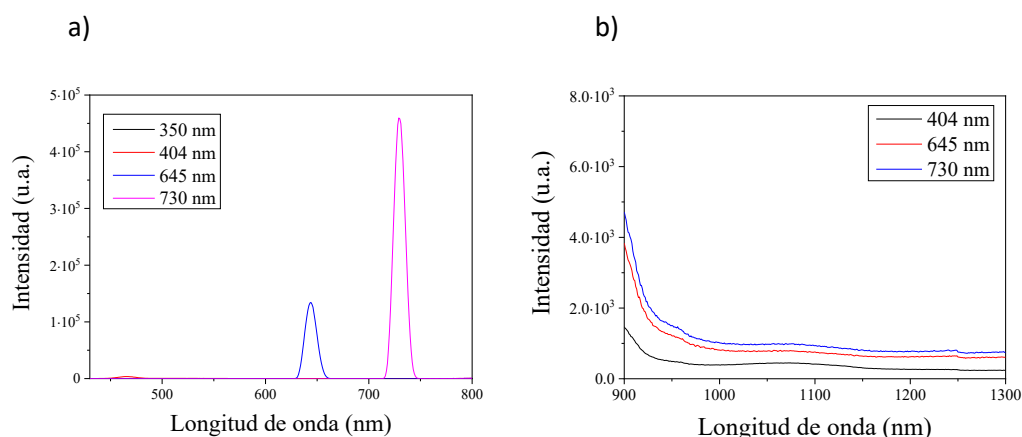


Figura 5.19. Espectro de fotoluminiscencia de la mezcla MeOH/HBr registrado diferentes longitudes de onda de excitación y atmósfera de Ar con a) detector UV-Vis y b) detector InGaAs.

Ambas reacciones están muy favorecidas termodinámicamente, con pequeñas diferencias en entalpía y energía libre de Gibbs entre ellas (5.3 y 1.5 kJ·mol⁻¹, respectivamente).

Tabla 5.5. Datos termoquímicos (en kJ·mol⁻¹) para las reacciones enumeradas a $T = 298.15$ K y $p = 1$ atm. Nivel teórico: M06-2X / Def2-TZVPP (SMD).

	Reacciones	ΔH	ΔG
(8)	$[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_5(\text{OH})^{\text{a}}]^+ \rightleftharpoons \text{trans}-[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4(\text{OH})^{\text{a}}_2]^{2+} + \text{H}^+$	-927.0	-961.6
(9)	$\text{trans}-[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4(\text{OH})^{\text{a}}_2]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_5(\text{OH})^{\text{a}}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	-45.6	-41.2
(10)	$[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_5(\text{OH})^{\text{a}}]^+ \rightleftharpoons \text{cis}-[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4(\text{OH})^{\text{a}}_2]^{2+} + \text{H}^+$	-921.8	-960.1
(11)	$\text{cis}-[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4(\text{OH})^{\text{a}}_2]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_5(\text{OH})^{\text{a}}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	-50.9	-42.7
(12)	$[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_5(\text{OH})^{\text{a}}]^+ + [\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_5(\text{OH})^{\text{a}}]^{3+} \rightleftharpoons 2 [\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_5(\text{OH})^{\text{a}}]^{2+}$	-56.2	-65.2

La identificación de hidruros de Ta₆, como posibles intermedios transitorios en medio de reacción, se investigó en fase gaseosa mediante ESI-MS a partir de una solución compuesta por $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}\text{Br}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y metanol (20% v/v). Se detectó un pico a $m/z = 2205.8347$ en el espectro de masas, asociado al catión $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}(\text{MeOH})^{\text{a}}_5(\text{H})]^+$ (Figura 5.20). Cabe destacar que este es el primer hidruro de clúster de Ta₆ identificado hasta la fecha. La formación de hidruros de Ta₆ podría ser consecuencia de las condiciones fotoquímicas en el seno de la reacción, pero también a las condiciones ESI en fase gas. Así, la reducción de una molécula de agua puede lograrse mediante la generación de hidruro promovida por esta transferencia de clúster de dos electrones. Adicionalmente, se plantea un mecanismo alternativo a la generación de H⁻, que consiste en la transferencia directa de 2 electrones del clúster $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}^{2+}$ a 2 H⁺, provenientes de la disociación de agua en protones e hidroxilos, para proporcionar H₂ y especies $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{\text{i}}_{12}\}^{4+}$.

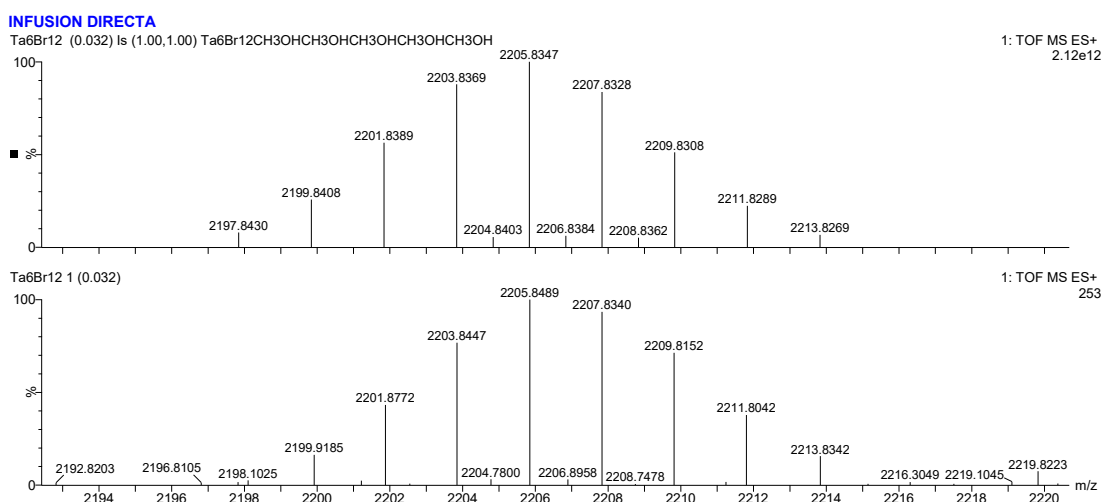


Figura 5.20. Espectro ESI-MS experimental (abajo) y simulado (arriba) de la señal centrada a $m/z = 2205.85$.

Una segunda etapa del mecanismo propuesto (reacciones 9 y 11) implica la protonación de los intermedios dihidroxo para dar $[\{Ta_6Br_{12}(H_2O)^a_5(OH)^a_1\}^{3+}]$. Las especies generadas en las reacciones de oxidación-protonación en dos pasos contribuyen a la producción de especies de clúster aqua-hidroxo $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}$ a través de un proceso de comproporción (reacción 12), como se propuso en la ecuación 5.5. La formación de las especies listadas en la Tabla 5.5 explica la lenta velocidad de reacción y el período de inducción descrito en el estudio cinético de la reacción estequiométrica (Figura 5.16b). Las especies de clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}$ formadas reaccionarían con el agente dador de electrones (MeOH), presente en exceso en la mezcla de reacción, para recuperar el clúster inicial dentro del ciclo catalítico, en concordancia con el mecanismo de desactivación oxidativa propuesto en la Figura 5.15b.

5.4. Conclusiones

La obtención del aqua clúster octaédrico de tántalo $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$, de fórmula $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$, con alta pureza (99%) demuestra la robustez de la metodología de preparación. Su composición se comprobó mediante técnicas texturales, estructurales y espectroscópicas y concuerda con datos descritos en la literatura.

La eficiencia del clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ en la HER (reacción de evolución de hidrógeno), asistida por luz en medio acuoso de MeOH/HBr, fue superior en comparación con los experimentos realizados en metanol, ácido acético y ácido láctico como compuestos de sacrificio, con y sin la asistencia de ácidos, como HBr y ácido fosfórico. Además, el uso de mezclas de MeOH/HBr garantiza la robustez de las especies del clúster de tántalo involucradas en la reacción catalítica.

Los estudios de reactividad *in situ/in operando* de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con ácido bromhídrico confirmaron que la reacción fotorredox involucrada en la HER es efectiva y que el aumento de la concentración de ácido favorece la precipitación del clúster, lo que conlleva una disminución de la producción de hidrógeno. Las cantidades de ácido y metanol utilizadas en la HER se optimizaron mediante una RSM (metodología de superficie de respuesta) con la intención de mejorar el rendimiento en la producción de H_2 . Los modelos mostraron una buena capacidad predictiva, con una alta correlación entre los valores experimentales y teóricos a un nivel de confianza del 95%. Se determinaron las concentraciones óptimas de MeOH y HBr para la HER de 4.83 y $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

La producción óptima de H_2 alcanzada experimentalmente en presencia de cantidades catalíticas del material Ta_6 es de $442 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (TOF de $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). La eficiencia catalítica alcanzada en condiciones homogéneas mejora en un orden de magnitud las descritas para otros sólidos de tántalo en condiciones heterogéneas y asistidos por metales nobles. Hasta donde sabemos, esta es la mayor producción lograda por materiales constituidos por tántalo.

De entre los dos mecanismos sugeridos, se propusieron intermedios de clústeres aqua-hidroxo como las especies activas más plausibles involucradas en el mecanismo fotorredox, a partir de estudios computacionales y experimentales. Estos estudios mecanísticos destacan la importancia de los ligandos circundantes de las unidades $\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}$ y abren nuevas posibilidades para mejorar la eficiencia catalítica de los sitios del clúster de tántalo mediante la modificación de la composición química del clúster.

De manera general, esta investigación constituye la primera aplicación fotocatalítica de clústeres $\text{Ta}_6\text{X}_{12}^{\text{i}}$ (X = halógeno). El elevado rendimiento fotocatalítico óptimo de aquacomplejos de $\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}$ moleculares en la reacción de HER, en condiciones homogéneas y ácidas, queda demostrado mediante la combinación de técnicas experimentales y computacionales. Los resultados obtenidos suponen un avance respecto a los estudios fotorredox descritos por Vogler y Kunkely y aportan claridad al conocimiento y la comprensión de la reactividad de los clústeres octaédricos de Ta con haluros.

5.5. Referencias

- (1) Nguyen, N. T. K.; Lebastard, C.; Wilmet, M.; Dumait, N.; Renaud, A.; Cordier, S.; Ohashi, N.; Uchikoshi, T.; Grasset, F. A Review on Functional Nanoarchitectonics Nanocomposites Based on Octahedral Metal Atom Clusters (Nb₆, Mo₆, Ta₆, W₆, Re₆): Inorganic 0D and 2D Powders and Films. *Sci. Technol. Adv. Mate.* **2022**, 547. <https://doi.org/10.1080/14686996.2022.2119101>.
- (2) Cotton F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorg. Chem.* **1964**, 3 (9), 1217.
- (3) Puche, M.; García-Aboal, R.; Mikhaylov, M. A.; Sokolov, M. N.; Atienzar, P.; Feliz, M. Enhanced Photocatalytic Activity and Stability in Hydrogen Evolution of Mo₆ Iodide Clusters Supported on Graphene Oxide. *Nanomaterials*. **2020**, 10 (7), 1. <https://doi.org/10.3390/nano10071259>.
- (4) 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 {Ta₆I₁₂} Clusters. *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (14), 9028. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00364>.
- (5) Shamshurin, M. V.; Martynova, S. A.; Sokolov, M. N.; Benassi, E. Niobium and Tantalum Octahedral Halides: Vibrational Properties and Intra-Cluster Interactions. *Polyhedron*. **2022**, 226. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116107>.
- (6) Sokolov, M. N.; Abramov, P. A.; Mikhailov, M. A.; Peresyphkina, E. V.; Virovets, A. V.; Fedin, V. P. Simplified Synthesis and Structural Study of {Ta₆Br₁₂} Clusters. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636 (8), 1543. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000030>.
- (7) Nagashima, S.; Kamiguchi, S.; Chihara, T. Catalytic Reactions over Halide Cluster Complexes of Group 5–7 Metals. *Metals*. **2014**, 235–313. <https://doi.org/10.3390/met4020235>.
- (8) Feliz, M.; Puche, M.; Atienzar, P.; Concepción, P.; Cordier, S.; Molard, Y. In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem*. **2016**, 9 (15), 1963. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600381>.
- (9) 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. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02529>.
- (10) Vogler, A.; Kunkely, H. Photolysis of the Tantalum Cluster Ta₆Br₁₂²⁺ in Aqueous Acidic Solution. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1460. <https://doi.org/10.1021/ic00178a012>.
- (11) Hay, D. N. T.; Messerle, L. Low-Temperature, High Yield Synthesis, and Convenient Isolation of the High-Electron-Density Cluster Compound Ta₆Br₁₄*8H₂O for Use in Biomacromolecular Crystallographic Phase Determination. *J. Struct. Biol.* **2002**, 139, 147. [https://doi.org/10.1016/S1047-8477\(02\)00501-4](https://doi.org/10.1016/S1047-8477(02)00501-4).
- (12) Burbank R. D. Crystallographic Evidence for Non Equivalent Ligand Fields in Tantalum Subchloride. *Inorg. Chem.* **1966**, 5 (9), 1491. <https://doi.org/10.1021/ic50043a005>.
- (13) 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. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (23), 8002. <https://doi.org/10.1039/d0dt04200e>.
- (14) Koknat, F. W.; Parsons, J. A.; Vongvusharintra, A. Metal Cluster Halide Complexes. I. Efficient Synthesis of Hydrated Hexanuclear Niobium and Tantalum Cluster Halides $M_6X_{14} \cdot 8H_2O$. *Inorg. Chem.* **1974**, 13 (1), 1699.
 - (15) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. James.; Crouch, S. R.; Mora Lugo, E. de la. *Fundamentos de Química Analítica*; Cengage Learning, **2015**.
 - (16) Nancy E. Cooke; Theodore Kuwana; James H. Espenson. Electrochemistry of Tantalum Bromide Cluster Compound. *Inorg. Chem.* **1971**, 10 (5). <https://doi.org/10.1021/ic50099a047>.
 - (17) Pellegrin, Y.; Odobel, F. Les Donneurs d'électron Sacrificiels Pour La Production de Combustible Solaire. *C. R. Chim.* **2017**, 20 (3), 283. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.026>.
 - (18) Costantino, F.; Kamat, P. V. Do Sacrificial Donors Donate H_2 in Photocatalysis? *ACS Energy Lett.* **2022**, 7 (1), 242. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c02487>.
 - (19) A. KASHTA; N. BRNICEVIC and R. E. MCCARLEY. Reactions of Niobium and Tantalum Clusters with Aliphatic Alcohols. Synthesis and Properties of $[M_6X_{12}(ROH)_6X_2]$, $M = Nb$ OR Ta , $X = Cl$ or Br , $R = Me$, Et , $i-Pr$ OR $i-Bu$. *Polyhedron.* **1991**, 10 (17), 2031. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86028-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86028-3).
 - (20) Bašić, I.; Brničević, N.; Beck, U.; Simon, A.; McCarley, R. E. Compounds with Cluster Cations Together with Cluster Anions $[(M_6X_{12})(EtOH)_6]^{2+}$ besides $[(Mo_6Cl_8)Cl_4X_2]^{2-}$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) -Synthesis and Crystal Structures. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624 (4), 725. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199804\)624:4<725::AID-ZAAC725>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199804)624:4<725::AID-ZAAC725>3.0.CO;2-X).
 - (21) N. Brnicevic, D. Nothig-Hus, B. Kojic-Prodic, Z. Ruzic-Toros, Z. Danilovic, R. E. McCarley. Synthesis and Structures of Hexanuclear Tantalum Clusters with the $[Ta_6Cl_{12}(CH_3OH)_6]^{3+}$ Unit. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 19, 3924. <https://doi.org/10.1021/ic00045a014>.
 - (22) Moon, S. Y.; Gwag, E. H.; Park, J. Y. Hydrogen Generation on Metal/Mesoporous Oxides: The Effects of Hierarchical Structure, Doping, and Co-Catalysts. *Energy Tech.* **2018**, 459. <https://doi.org/10.1002/ente.201700409>.
 - (23) Noda, Y.; Lee, B.; Domen, K.; Kondo, J. N. Synthesis of Crystallized Mesoporous Tantalum Oxide and Its Photocatalytic Activity for Overall Water Splitting under Ultraviolet Light Irradiation. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (16), 5361. <https://doi.org/10.1021/cm703202n>.
 - (24) Kato, H.; Kudo, A. New Tantalate Photocatalysts for Water Decomposition into H_2 and O_2 . *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 487. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01001-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01001-X).
 - (25) 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**, 2 (16), 1698. <https://doi.org/10.1039/b202393h>.
 - (26) Fukasawa, Y.; Takanabe, 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. Asian. J.* **2011**, *6* (1), 103. <https://doi.org/10.1002/asia.201000523>.
- (27) Vojnović, M.; Jozić, D.; Giester, G.; Perić, B.; Planinić, P.; Brničević, N. Bis(Tetramethylammonium) Hexa-Aquadodeca-μ-Bromo-Octahedrohexatantalum Tetrabromide Dihydrate. *Acta Crystallogr. C.* **2002**, *58* (4), m219. <https://doi.org/10.1107/S0108270102001841>.
- (28) Anyushin, A. V.; Sokolov, M. N.; Peresypkina, E. V.; Fedin, V. P. Crystal Structure of a Tantal Cluster with Tetraphenylborate-Anion: [Ta₆Br₁₂(H₂O)₆](BPh₄)₂·4H₂O. *J. Struct. Chem.* **2013**, *54* (2), 454. <https://doi.org/10.1134/S0022476613020261>.
- (29) Moussawi, M. A.; Leclerc-Laronze, N.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Cordier, S.; Ponchel, A.; Monflier, E.; Bricout, H.; Landy, D.; Haouas, M.; Marrot, J.; Cadot, E. Polyoxometalate, Cationic Cluster, and γ-Cyclodextrin: From Primary Interactions to Supramolecular Hybrid Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (36), 12793. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07317>.
- (30) U. Beck; H. Borrmann; A. Simon. (C₁₈H₃₆N₂O₆Na)₂[Ta₆Cl₁₂(CH₃O)₆].6CH₃OH with Partial Substitution of CH₃O⁻ by OH⁻. *Acta Crystallograp. C.* **1994**, *50*, 695. <https://doi.org/10.1107/S0108270193008546>.
- (31) N. Brničević; R. E. McCarley; S. Hilsenbeck; B. Kojić-Prodić. Structure of [Na₂(CH₃OH)₉][Ta₆Cl₁₂(OCH₃)₆].3CH₃OH. *Acta Crystallograp. C.* **1991**, *47*, 315. <https://doi.org/10.1107/S0108270190008228>.

6. Clústeres octaédricos bromados de Ta₆ soportados en OG para la generación fotocatalítica de H₂

6. Clústeres octaédricos bromados de Ta₆ soportados en OG para la generación fotocatalítica de H₂

6.1. Introducción

6.2. Síntesis y caracterización

6.2.1. Análisis por DRXP

6.2.2. Espectroscopía UV-Vis DRS

6.2.3. Espectroscopías FTIR y Raman

6.2.4. Análisis SEM y EDX

6.2.5. Análisis elemental y de superficie específica

6.3. Estudio de los nanomateriales {Ta₆Br₁₂ⁱ}@OG en la HER

6.4. Conclusiones

6.5. Referencias

6.1. Introducción

El diseño y desarrollo de materiales híbridos con una elevada actividad catalítica en procesos fotoinducidos se ha consolidado como un campo prometedor de investigación, orientado a encontrar soluciones sostenibles para la generación y almacenamiento de energía. En este contexto, los fotocatalizadores basados en óxido de grafeno (OG) han despertado un creciente interés como una alternativa viable para mejorar el rendimiento catalítico en procesos mediados por luz.¹ El OG es un material con una nanoestructura en forma de láminas, derivado del grafeno, que presenta una alta área superficial y un elevado porcentaje y variedad de grupos oxigenados anclados a su superficie.²⁻⁴ El OG posee un plano basal hidrofóbico y una naturaleza hidrofílica que se debe a la abundancia de grupos funcionales que contienen oxígeno en los bordes de las láminas, lo que lo convierte en un material anfifílico.^{3,5,6} Las propiedades químicas y estructurales de este nanomaterial también determinan su estabilidad mecánica y térmica y su baja conductividad.

Las propuestas estructurales del OG han sido motivo de debate durante años, a pesar del empleo de técnicas analíticas avanzadas y robustas (como la estructura fina extendida de absorción de rayos X (EXAFS), la espectroscopía de RMN de ¹³C, la dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y la microscopía electrónica de transmisión en modo de barrido (STEM)) para intentar determinar su estructura.²⁻⁷ Esta incertidumbre se debe, en parte, a la inestabilidad térmica de los grupos oxigenados (entre 80 y 100 °C en aire o al vacío) y a la dificultad de establecer una fórmula molecular precisa, ya que su estequiometría varía según las condiciones de síntesis. Se han propuesto diversos modelos para describir la estructura del óxido de grafeno (OG), entre los cuales el más ampliamente aceptado es el modelo de Lerf-Klinowski (Figura 6.1).⁸ Según este modelo, los grupos carboxilo se encuentran en los bordes de las láminas, mientras que en el plano basal se localizan grupos epóxido e hidroxilo. Estos grupos funcionales permiten la funcionalización del OG, ya sea mediante la formación de nuevos enlaces químicos con los átomos de oxígeno presentes en su estructura o a través de interacciones no covalentes, posibilitando la obtención de nuevos materiales grafénicos.⁸

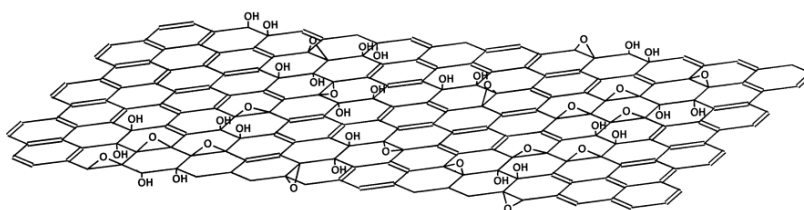


Figura 6.1. Modelo estructural de Lerf-Klinowski para el OG. Tomado de Jacek Klinowski y col.⁸

La abundancia de grupos oxigenados y defectos estructurales en el OG lo convierte en un material altamente versátil y susceptible de modificación química. Esta capacidad de funcionalización amplía significativamente su potencial en diversas aplicaciones, tales como la fabricación de compuestos (composites), películas delgadas (films),^{2,9} sensores,¹⁰ celdas fotovoltaicas,¹¹ dispositivos de almacenamiento de energía,¹² catálisis,¹³ fotocatálisis,¹⁴ así como en los campos de la biotecnología,¹⁵ biomedicina¹⁶ y bioingeniería.¹⁷ Uno de los procedimientos más comunes para la modificación química del OG consiste en la inmovilización o anclaje de complejos metálicos sobre su superficie mediante enlaces covalentes o coordinativos.^{2-4,7,18} En la inmovilización covalente, el complejo metálico reacciona directamente con los grupos funcionales del soporte a través de los ligandos coordinados al metal.¹⁸ En cambio, la inmovilización coordinativa implica la interacción directa del átomo metálico con uno o varios grupos funcionales del OG, sin la necesidad de formar un enlace covalente con el ligando.^{4,5} Ambos tipos de anclaje pueden realizarse de forma directa, aprovechando los grupos funcionales oxigenados presentes en el plano basal y los bordes del OG, o de manera indirecta, utilizando moléculas bifuncionales previamente fijadas al soporte, que actúan como espaciadores entre el complejo metálico y la superficie grafénica.^{2,3} El anclaje de complejos metálicos (ya sea covalente o coordinativo) sobre soportes grafénicos mejora la estabilidad, la capacidad de recuperación y el reciclaje del catalizador durante reacciones químicas. Además, permite un mayor control sobre la quimio-, regio- y estereoselectividad, aspectos que dependen en gran medida del entorno de coordinación del metal.^{2-4,7}

El desarrollo de sistemas híbridos funcionales derivados de OG y compuestos metálicos han repercutido favorablemente en el campo de la fotocatálisis, especialmente en la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés).^{1,19-21} Recientemente, en nuestro laboratorio, se han inmovilizado clústeres octaédricos de molibdeno con halógenos, que son fotosensibilizadores óptimos y catalizadores de transferencia de electrones, sobre superficies de OG para obtener nanohíbridos que resultaron ser eficientes en reacciones fotocatalíticas para la reducción de agua.^{22,23} Si bien la integración de clústeres de metales de transición en OG es una estrategia atractiva para mejorar su actividad y estabilidad catalíticas, los clústeres hexanucleares de tántalo se presentan como un tipo alternativo de moléculas susceptibles de inmovilización. Estos nanomateriales, también de topología octaédrica, contienen propiedades ópticas y fotorredox útiles en el diseño de sistemas híbridos enfocados en la HER. En particular, el clúster bromado $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{L}^a_6]^{n+/-}$ (L^a = aqua, aqua/hidrox), que es el más estudiado respecto a sus análogos clorado y yodado, ha

demostrado ser activo en procesos redox, específicamente en la reacción de reducción fotoquímica del agua a hidrógeno molecular en condiciones ácidas.²⁴ El fácil intercambio de ligandos aqua en el complejo $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$, que es la especie predominante en soluciones acuosas de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$, no solo está involucrado en el mecanismo de la transformación de H₂O a H₂, sino que también es accesible con otros ligandos O-dadores, como alcoholes o alcoxos.²⁵ Estas propiedades abren perspectivas favorables dirigidas al anclaje coordinativo de los clústeres de tántalo bromados en soportes funcionalizados con grupos oxigenados en su superficie, tales como el OG, con el fin de obtener nuevos materiales híbridos con actividades fotocatalíticas mejoradas.

En este capítulo se describe la inmovilización del clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ sobre nanoláminas de OG para proporcionar nanohíbridos $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$, así como su caracterización con diversas técnicas espectrométricas y texturales. Se presenta y analiza la eficiencia y reciclabilidad de estos nanomateriales como fotocatalizadores en la HER a partir de agua en fase gas y con radiación UV-Vis, así como la sinergia entre el clúster y el soporte grafénico.

6.2. Síntesis y caracterización

Los clústeres de Ta₆ y OG, empleados en la construcción de los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$, se prepararon a partir de sus precursores mediante adaptación de procesos descritos en la literatura. El soporte grafénico se sintetizó mediante la oxidación de grafito con KMnO₄ en una mezcla concentrada de H₂SO₄/H₃PO₄ seguido de un tratamiento con H₂O₂, mediante un procedimiento mejorado de Hummers y Offeman.²³ El clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ se obtuvo a partir del tratamiento de K₄ $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_6]$ con agua a temperatura.²⁶ Este clúster se inmovilizó en OG mediante calentamiento de la mezcla clúster/OG en THF, durante 2 o 16 h. Tras la reacción, los sólidos de color negro obtenidos se etiquetaron como $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ -XS y $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ -XL, donde “X” indica el % en masa del clúster respecto al OG, y “S” y “L” hacen referencia a tiempos de reacción cortos (2 h) y largos (16 h), respectivamente. Estos materiales se caracterizaron textural, estructural y espectroscópicamente mediante las técnicas que se muestran a continuación:

6.2.1. Análisis por DRXP

Se registraron los patrones de PDRX de los nanomateriales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ y se compararon con los de los precursores $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ y OG (Figura 6.2.). El difractograma del híbrido $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ -5L muestra dos únicos picos de difracción característicos del OG,

centrados en 2θ de 11.7° y 42.6° , característicos de su baja cristalinidad.²⁵ La incorporación del clúster metálico al OG proporciona nuevas señales que muestran buena correspondencia con el material cristalino $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$, con patrones de difracción indistinguibles en cuanto a la intensidad de los picos y los valores de 2θ .²⁷ Esto indica que el clúster $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ se encuentra soportado sobre las hojas de OG en su forma cristalina. Los difractogramas PDRX de los híbridos muestran que a concentraciones crecientes de clúster de Ta_6 , la intensidad relativa de las señales de difracción del clúster aumenta respecto a las del OG, lo que contribuye en un aumento de la cristalinidad del híbrido.

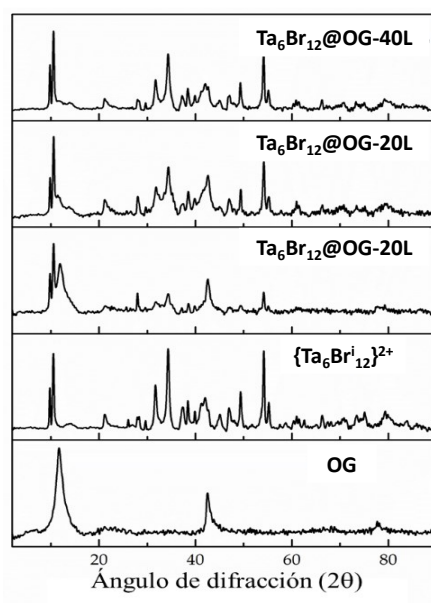


Figura 6.2. Patrones de PDRX de $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$, $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ y OG.

6.2.2. Espectroscopía UV-Vis DRS

La identificación mediante UV-Vis-NIR DRS de los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ confirmó la presencia de las unidades de clúster metálico en el soporte grafénico. La Figura 6.3 ilustra una comparación entre los espectros de DRS de los nanohíbridos, del compuesto $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ y del OG. Los espectros de los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ muestran una buena correspondencia con las bandas de absorción de mayor energía del material molecular. En general, estas bandas son comparables a las asignadas en los espectros UV-Vis (en disolución) y UV-Vis DRS medidos para el compuesto molecular en esta investigación (sección 5.2).

Las bandas del clúster en la región Vis-NIR son más sensibles en las muestras con mayores cantidades de material de clúster. Los espectros de los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ -

20S y -20L muestran señales a 630 y 735 nm, seguidas de una banda más intensa a 890 nm. Estas bandas no son detectables en el soporte grafénico y difieren en forma y longitud de onda con respecto al material molecular. Las bandas NIR de los híbridos {Ta₆Br₁₂}@OG-20S y -20L evidencian un desplazamiento hipsocrómico respecto al clúster molecular, debido a la interacción de la unidad clúster {Ta₆Br₁₂}²⁺ con las funcionalidades oxigenadas del OG. Así, el espectro DRS del material cristalino [{Ta₆Br₁₂}Br₂(H₂O)₄]_a·4H₂O muestra las bandas registradas a longitudes de onda más altas (641 y 750 nm), que corresponden a las excitaciones locales dentro de la unidad clúster de este material, descritas en detalle en la sección 5.2. En el espectro de [{Ta₆Br₁₂}Br₂(H₂O)₄]_a·4H₂O también se puede apreciar la aparición de una banda a 850 nm, que puede estar asociada al ruido generado en el detector causado por el paso de una absorción de radiación muy alta en la región visible a una muy baja en el NIR; también puede deberse a un efecto debido a la cristalinidad del material en las condiciones de adquisición DRS.

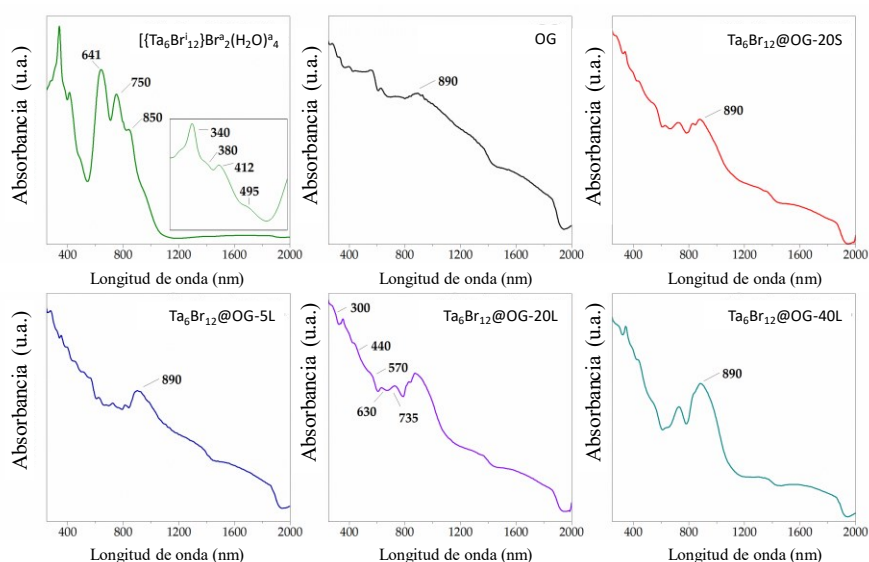


Figura 6.3. Espectros UV-Vis DRS de {Ta₆Br₁₂}@OG, [{Ta₆Br₁₂}Br₂(H₂O)₄]_a·4H₂O y OG.

La aparición de la banda intensa a 890 nm en los espectros de los nanohíbridos y el aumento en la intensidad de la banda a 735 nm (en relación con las bandas de clúster mencionadas anteriormente) con el tiempo de reacción de la síntesis, sugieren la presencia y acumulación de las especies oxidadas de unidades {Ta₆Br₁₂}³⁺.^{28–31} Esto no es inesperado, ya que se encuentran ejemplos en la literatura de clústeres análogos, con unidades {Ta₆Br₁₂}ⁿ (n = 3+ y 4+), con ligandos alcohólicos y alcoxo, aislados en reacciones de intercambio de ligandos a partir de los clústeres 2+ en aire.^{32–35} En este caso, la oxidación parcial del clúster Ta₆ podría deberse a una reacción redox entre el clúster y las

funcionalidades oxigenadas en la superficie del OG durante el proceso de inmovilización. El tiempo de reacción respalda esta hipótesis: la banda a 890 nm aparece con una intensidad relativa más baja en $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}@\text{OG}-20\text{S}$ con respecto a los espectros de $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}@\text{OG}-20\text{L}$, lo que implica que el material $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}@\text{OG}-20\text{L}$ contiene más especies clúster con mayor estado de oxidación. Además, se sabe que la oxidación del clúster se favorece en solución en presencia de cetonas en condiciones ambientales²⁷ y que los grupos cetona también forman parte del soporte grafénico. Por lo tanto, en ausencia de O_2 , la presencia de unidades oxidadas de clúster $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}^{3+}$ es consecuencia del acoplamiento entre las funcionalidades oxigenadas y el soporte.

6.2.3. Espectroscopias FTIR y Raman

El tipo de inmovilización de las unidades de clúster de tántalo octaédricas en la superficie de OG se evaluó mediante espectroscopía FTIR. La Figura 6.4 muestra los espectros de los nanohíbridos, el OG y los precursores $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los materiales grafénicos exhiben una banda ancha centrada alrededor de 3430 cm^{-1} , asociada a los modos de estiramiento de los grupos hidroxilo,³⁶ la cual permanece sin cambios tras la inmovilización del clúster. Por su parte, el espectro de una muestra cristalina de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presenta bandas de libración del agua en 3040 y 3243 cm^{-1} , que también aparecen en los nanohíbridos después de la inmovilización del clúster. Además, se observa una señal en 1627 cm^{-1} correspondiente a la vibración de flexión de las moléculas de agua. Sin embargo, el espectro del clúster de tántalo puro no muestra señales adicionales en el rango de $500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$. Es importante señalar que las bandas de vibración infrarroja características de la unidad $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}^{2+}$, situadas a frecuencias más bajas, no son detectables dentro de la ventana espectral registrada.³⁷

La identificación por FTIR de $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}\}@\text{OG}$ muestra las dos intensas bandas características de vibración $\text{C}=\text{O}$ a 1726 y 1584 cm^{-1} y una banda adicional a 1627 cm^{-1} . La primera banda se desplaza respecto a la del OG y se asocia con la vibración del grupo carbonilo del material OG, mientras que la banda a 1627 cm^{-1} , correspondiente a vibración de los grupos carboxílico/agua adsorbida, permanece inalterada. Aparece una nueva y fuerte banda a 1584 cm^{-1} tras la inmovilización del clúster. Una banda a frecuencias similares (1603 cm^{-1}) también fue detectable en el espectro del nanohíbrido $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{OG}$, que se atribuyó a la interacción de las unidades de clúster hexametálicas Mo_6I_8 con las funcionalidades carboxilato del soporte grafénico.³⁸ Esta banda confirma, por primera vez, la interacción de las unidades $\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{I}}$ con las funcionalidades carboxilato.

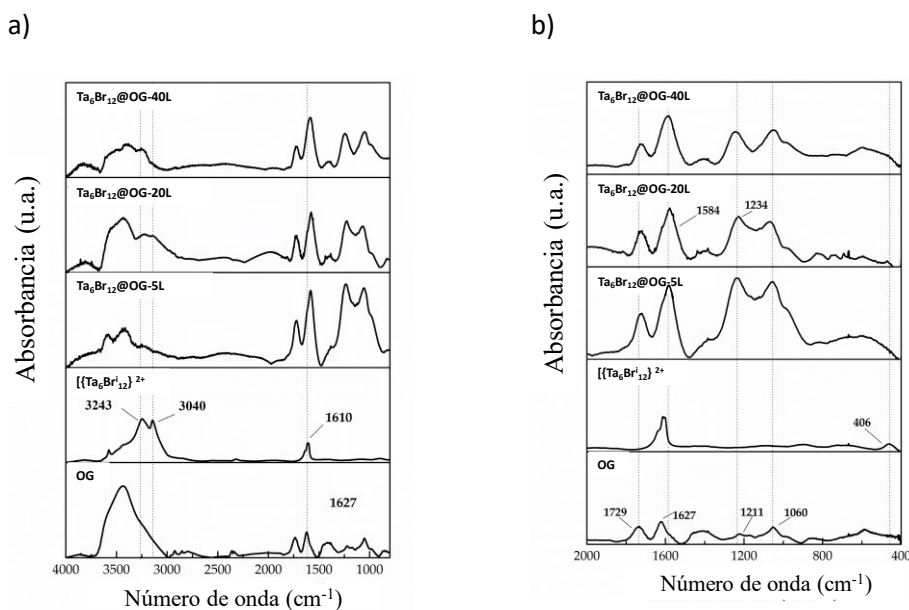


Figura 6.4. Regiones de los espectros FTIR a) estándar; b) ampliada de los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$, $[(Ta_6Br_{12})Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ y OG.

En los espectros de $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$, la región de vibración de los grupos hidroxilo característica del OG aparece distorsionada: la banda a 1210 cm^{-1} , que es característica de las vibraciones C-OH del grafeno en OG, se desplaza hacia longitudes de onda más largas ($1234\text{-}1244\text{ cm}^{-1}$) y aumenta en intensidad. Este pico se asocia con una nueva vibración Ta-O-C de los grupos carboxilato y alcoxo/alcoholes coordinados. Esta asociación es previsible, considerando que los clústeres de tántalo octaédricos intercambian fácilmente y de manera selectiva los ligandos apicales con alcoholes^{32,34} y alcoxo,^{33,35} y que las especies alcoxo se asocian generalmente a los clústeres oxidados, $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}$ y $\{Ta_6Br_{12}\}^{4+}$. Sin embargo, la región de vibración de los grupos epoxi del espectro FTIR del OG no se altera: la banda intensa alrededor de 1060 cm^{-1} , asignada a la vibración C-O-C del OG, no se desplaza y no aparecen nuevas bandas. Esto sugiere que el clúster de tántalo no es lo suficientemente reactivo como para abrir el éter cíclico soportado en la superficie grafénica en las condiciones experimentales de inmovilización. Este comportamiento contrasta con el descrito para otros nanocompuestos clúster@OG ($(TBA)_2Mo_6I_8@OG$ y $(TBA)_2Mo_6Br_8F_6@OG$), que muestran cambios en la región FTIR epoxi/hidroxilo del OG.^{22,23}

La región menos energética del espectro FTIR del material $[(Ta_6Br_{12})Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ presenta una banda a 466 cm^{-1} , que podría asignarse a las vibraciones Ta-O de Ta_2O_5 ,^{39,40} que está presente como impureza en el precursor $[(Ta_6Br_{12})Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ (1% m/m), según la cuantificación del clúster en solución acuosa por espectroscopía UV-Vis). Esta banda se puede detectar después de la inmovilización del clúster, pero solo en los espectros

de las muestras con cargas más altas de tántalo. La baja intensidad de esta señal sugiere que la degradación del clúster se evitó, de manera eficiente, durante y después de la reacción de inmovilización del clúster.

De todo lo expuesto anteriormente se confirma, de manera inequívoca, que la inmovilización del clúster ocurrió por un intercambio parcial de ligandos entre los ligandos acuosos y los grupos carboxílico e hidroxilo de la superficie de OG, lo que permitió el anclaje coordinado de las unidades de clúster $\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}$.

Los híbridos $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}@\text{OG}$ y el precursor cristalino también se caracterizaron mediante espectroscopía Raman. El espectro más representativo se midió a 785 nm para $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}@\text{OG-20L}$ (Figuras 6.5a y b). Las bandas más intensas están centradas a desplazamientos Raman de 1342 y 1598 cm^{-1} que corresponden a las bandas características D y G del grafeno, respectivamente.⁴¹ La banda G se asigna a las vibraciones de los átomos de carbono con hibridación sp^2 en anillos aromáticos, mientras que la banda D se relaciona con el grado de distorsión o desorden estructural, estando vinculada a la presencia de defectos.^{42,43} En el material $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}@\text{OG-20L}$, también se identifica una banda alrededor de 2700 cm^{-1} que se conoce como banda 2D, y está vinculada al número de capas de grafeno y a las interacciones entre ellas, lo que permite estimar cuántas láminas componen una muestra de grafeno, además, la banda se ensancha y disminuye en intensidad a medida que aumenta el desorden estructural.^{42,43} Mientras que el compuesto $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}\text{Br}_2^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_4^{\text{a}}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es altamente activo con excitación a 785 nm a bajos desplazamientos Raman, el nanohíbrido muestra solo dos bandas centradas en 140 y 153 cm^{-1} (Figura 6.4b), que se atribuyen a las vibraciones de las unidades $\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}$.³⁷

La caracterización Raman de $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}@\text{OG-20L}$, con una baja energía de excitación, indica que el OG influye fuertemente en las propiedades electrónicas del clúster, lo que encaja con la interacción coordinativa de las funcionalidades del soporte con el clúster. Esta conclusión también se evidencia en la caracterización Raman de ambos materiales con una energía de excitación más alta (514 nm): el nanohíbrido muestra una banda ancha y de baja intensidad en bajos desplazamientos Raman (Figura 6.4c), mientras que el espectro del compuesto cristalino muestra el patrón característico de los compuestos del clúster $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{\text{i}}\}^{2+}$, con las bandas más intensas del clúster a 122, 172 y 233 cm^{-1} , sin bandas adicionales a frecuencias Raman más altas.²⁷ Cabe señalar que se registraron espectros Raman similares bajo atmósfera de N_2 , que no dieron lugar a cambios espectroscópicos, por lo que se descartó la descomposición del clúster en aire.

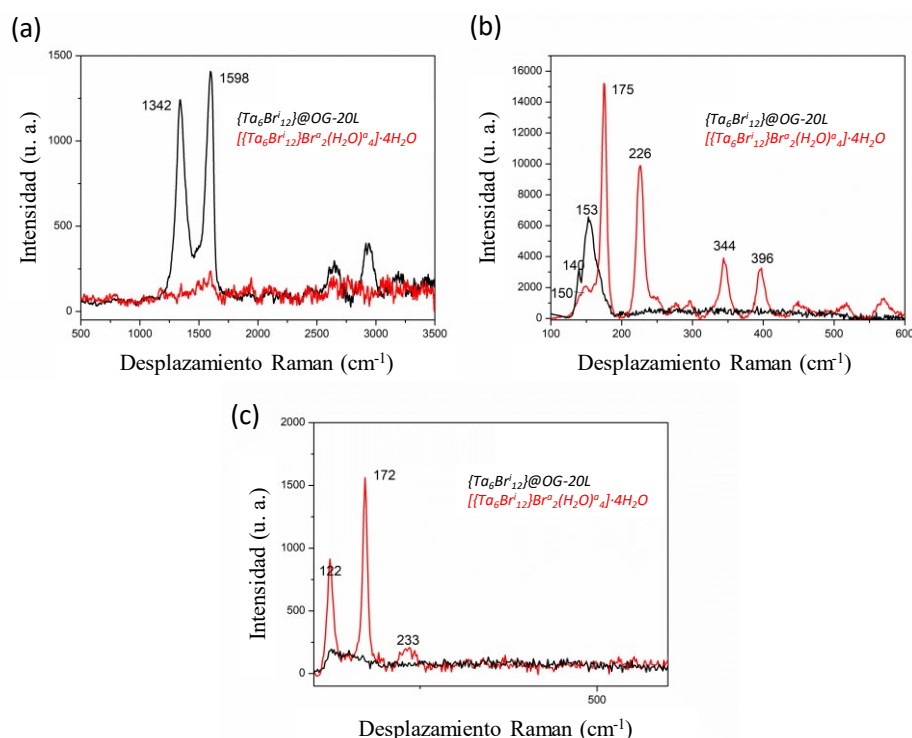


Figura 6.5 Espectros Raman de los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ y $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ registrados a 785 nm en a) y b) y a 514 nm en c).

6.2.4. Análisis SEM y EDX

La morfología del OG y la composición química de los nanohíbridos $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ obtenidos se examinaron mediante las técnicas de SEM y EDX. La textura escamosa del OG (Figura 6.6a) refleja su microestructura en capas característica, los espacios entre capas más grandes y los bordes más delgados de las capas de OG.⁴⁴ En cuanto a los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ (Figuras 6.6b, 5c y 5d), se identifican los cristales del clúster como pequeñas partículas de color más claro con formas hexagonales distintivas (Figura 6.7a), que se encuentran distribuidas homogéneamente sobre la superficie gráficica. Es importante destacar que, en los materiales con un mayor contenido del clúster, los cristales tienden a formar agregados en forma de microcristales de mayor tamaño (≈ 2 mm).

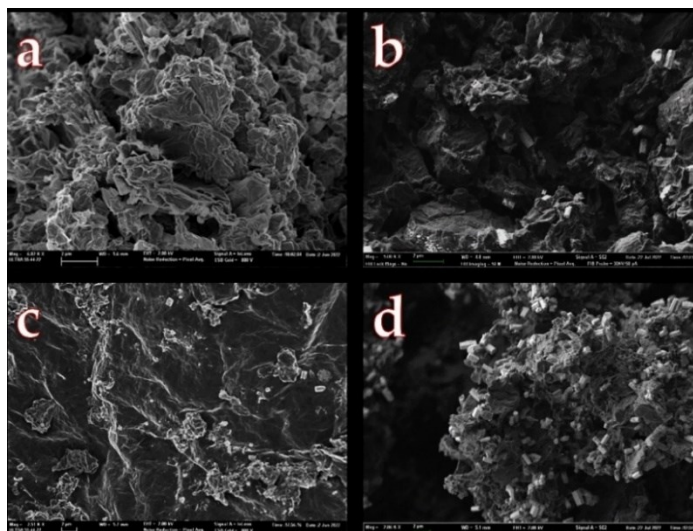


Figura 6.6. Micrografías SEM de los materiales grafénicos: a) OG, b) $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-5L$, c) $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ y d) $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-40L$.

Con el fin de obtener más evidencia de la presencia de las unidades $\{Ta_6Br_{12}\}$ en los nanohíbridos $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$, se registraron y analizaron varios espectros EDX en diferentes regiones de la muestra (Figura 6.7b).

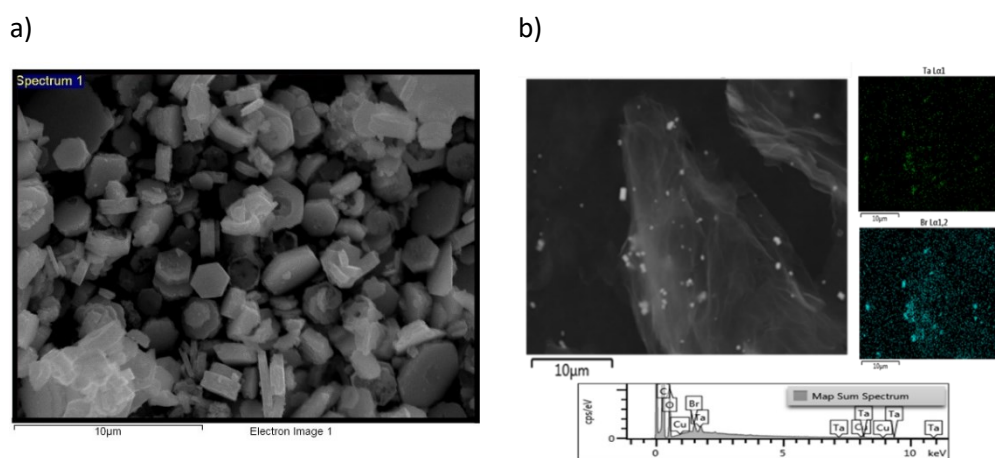


Figura 6.7. a) Imagen SEM de $\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ y b) análisis EDX de $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ de una zona del material representada en la micrografía; micrografías con indicación de las señales correspondientes al porcentaje en masa de bromo y tántalo. La señal de cobre que aparece no es significativa, ya que la concentración calculada de este metal estaba por debajo del límite de cuantificación de la técnica ($< 0.05\% \text{ m/m}$).

Los resultados revelaron que el material estaba compuesto exclusivamente por carbono, oxígeno, bromo y tántalo. El tántalo se detectó únicamente en las zonas más brillantes y se determinó una relación Ta/Br promedio de 0.48, que corresponde con aproximadamente el valor esperado (0.43) para la estequiometría de los clústeres Ta_6Br_{14} .

El análisis EDX del precursor $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ muestra ambos elementos en la misma proporción. Estos resultados demuestran la integridad de los clústeres Ta₆ soportados sobre OG.

6.2.5. *Análisis elemental*

La cantidad del clúster inmovilizado para cada sólido se determinó mediante análisis de ICP-AES. El contenido de tántalo en los materiales obtenidos tras los tiempos de reacción más prolongados (en % m/m) fue de 2.58 para $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-5L$, 11.95 para $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20L$ y 19.66 para $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-40L$. Estos valores coinciden aproximadamente con las cargas añadidas de $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4] \cdot 4H_2O$ en el proceso de inmovilización. En contraste, se encontró un bajo contenido de tántalo en el material $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-20S$ (1.54 % m/m), lo que indica que la inmovilización del clúster se acercó a ser cuantitativa para tiempos de reacción más largos. Este resultado confirmó que el control del tiempo de agitación es importante para permitir que la totalidad del clúster se ancle de manera efectiva en las superficies del OG. Adicionalmente, para comprobar si el OG se modificaba químicamente durante el anclaje se midió la cantidad de C, N, S e H mediante análisis elemental y los valores obtenidos para el soporte grafénico en los materiales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-40L$ (48.23%, 0.06%, 2.24% y 2.03%, respectivamente) y $\{Ta_6Br_{12}\}@OG-40L$ (70.39%, 0.14%, 0.69% y 0%, respectivamente) son coherentes con la naturaleza de un OG no reducido.

6.3. *Estudio de los nanomateriales $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ en la HER*

Las transformaciones fotocatalíticas en fase gaseosa del agua constituyen una alternativa prometedora a las metodologías más comunes en fase líquida, ya que las condiciones de reacción utilizadas con vapor de agua pueden favorecer la estabilidad y la recuperación del catalizador.^{22,23,45,46} Esta estrategia supone también una vía sostenible para la producción de hidrógeno mediante fotólisis de la humedad del aire.^{47,48} En esta investigación, se investigó el rendimiento catalítico de los nanohíbridos $\{Ta_6Br_{12}\}@OG$ y de los precursores, $[\{Ta_6Br_{12}\}Br^a_2(H_2O)^a_4]$ y OG, en la producción de H₂ a partir de mezclas de vapor de agua y en condiciones fotocatalíticas. En el diseño experimental, el agua se mezcló con ácido bromhídrico como fuente de protones y con metanol como dador de electrones. Se tomaron como óptimas las concentraciones de MeOH y HBr obtenidas en los resultados de RSM del capítulo 5. Se llevaron a cabo reacciones de control en ausencia de catalizador y/o de luz, que mostraron producciones de H₂ inferiores a 0.12 μmol·g⁻¹, valor que se encuentra en el límite de detección de la técnica, lo que indica que la HER no tiene lugar en estas condiciones (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Cantidad de H_2 producido en pruebas de control realizadas en las condiciones fotocatalíticas estándar.

Test	Condiciones de la reacción control				H_2 producido (μmol)
	Fotocatalizador ($\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\}@OG-20L$)	Luz	MeOH	HBr	
1	✗	✓	✓	✓	-
2	✓	✗	✓	✓	-
3	✓	✓	✗	✓	-
4	✓	✓	✓	✗	-

Los resultados obtenidos tras 24 h de irradiación y determinados mediante análisis GC indican que todos los materiales probados produjeron selectivamente H_2 con actividades catalíticas distintivas (Figura 6.8a), siempre superiores a las reacciones de control. Los valores óptimos obtenidos con los nanocompuestos $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\}@OG$ y sus precursores superan el mejor rendimiento registrado para $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($25 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) en HCl acuoso en condiciones no catalíticas, es decir, en ausencia de agente de sacrificio.²⁴ El $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cristalino mostró una mayor actividad catalítica que el OG no modificado. Sin embargo, la baja área superficial del compuesto de tántalo no favorece la interacción entre las moléculas de gas y las unidades clúster, por lo que se espera que su dispersión en las láminas de OG favorezca la adsorción de las especies reactivas (agua, el metanol y los H^+) y así aumentar su rendimiento catalítico.

El nanomaterial $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\}@OG-20L$ ha sido el más efectivo entre todos los fotocatalizadores utilizados, con una generación máxima de H_2 ($84 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ catalizador). Esta cantidad obtenida es superior a la suma de los rendimientos alcanzados con las contrapartes individuales, lo que demuestra tanto el efecto sinérgico y la verdadera naturaleza híbrida de este nanomaterial. De hecho, la actividad de los sitios del clúster de $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\}@OG-20L$ y de los materiales moleculares es de $706 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ frente a $101 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de tántalo atómico contenido en el material (Figura 6.8b). Esto indica que el rendimiento de $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\}@OG-20L$ es 7 veces superior a la producción lograda con el $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^i\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ microcristalino, lo que demuestra la mejora de la eficiencia catalítica del sitio del clúster soportado sobre la superficie grafénica.

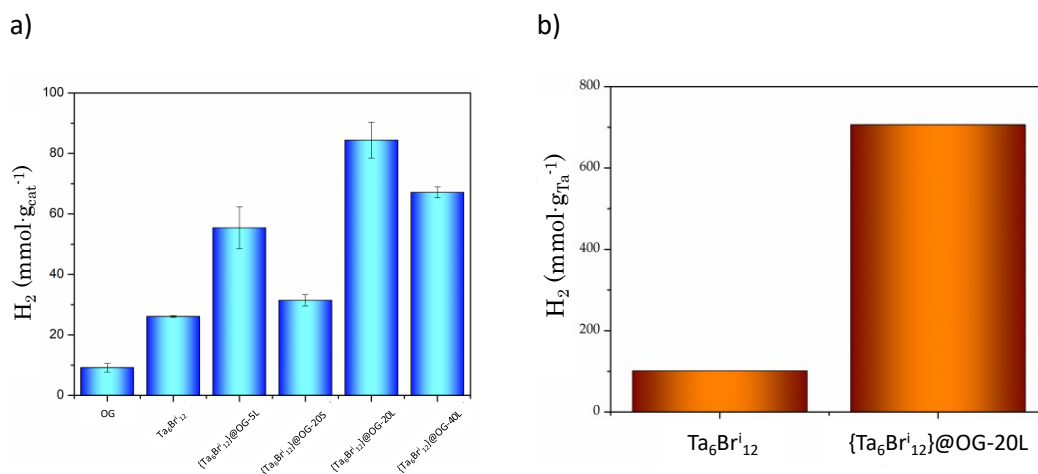


Figura 6.8. Cantidad de H₂ generado durante las pruebas fotocatalíticas a partir de H₂O/MeOH/HBr en fase vapor después de 24 horas de irradiación: a) respecto del OG, clúster molecular de tántalo microcristalino y catalizadores nanohíbridos; b) respecto del contenido de tántalo en los catalizadores [{Ta₆Br₁₂}Br₂(H₂O)₄] y {Ta₆Br₁₂}@OG-20L.

Las actividades encontradas para los otros nanohíbridos fueron menores, con valores de 32, 55 y 67 μmol·g⁻¹ de clúster para {Ta₆Br₁₂}@OG-20S, {Ta₆Br₁₂}@OG-5L y {Ta₆Br₁₂}@OG-40L, respectivamente. Curiosamente, la cantidad de clúster soportado y los rendimientos catalíticos no siempre son proporcionales, ya que la actividad disminuye con cargas más altas de tántalo ({Ta₆Br₁₂}@OG-40L) con respecto al material menos enriquecido ({Ta₆Br₁₂}@OG-20L) y obtenido en las mismas condiciones de reacción. Esto podría deberse al excesivo tamaño de los microcristales del clúster de tántalo en {Ta₆Br₁₂}@OG-40L o a su aglomeración, lo que limita la transferencia de carga efectiva entre el clúster y el OG, reduciendo así la eficiencia del proceso fotocatalítico. Por el contrario, aunque para el material {Ta₆Br₁₂}@OG-5L se identificaron microcristales más pequeños, el bajo número de sitios activos clúster-OG donde ocurre la HER limita el rendimiento de producción de H₂.

Cabe destacar que estos rendimientos catalíticos derivados de esta investigación son superiores a los descritos para nanocompuestos análogos de clústeres octaédricos de molibdeno anclados en OG, como (TBA)₂Mo₆I₈@OG (30 μmol·g⁻¹)²² y (TBA)₂Mo₆Br₈@OG (< 60 μmol·g⁻¹),²³ tanto en fase vapor como en fase líquida, con el mismo agente reductor de sacrificio. Sin embargo, la velocidad de reacción se mantiene en el mismo orden de magnitud (Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Actividades catalíticas óptimas de $\{Ta_6Br^{I}_{12}\}@OG-20L$ y su comparación con fotocatalizadores basados en clústeres octaédricos de molibdeno y fotocatalizadores seleccionados de tántalo dirigidos a la producción de H_2 a partir de agua.^a

Fotocatalizador	Agente de sacrificio	Cocatalizador/ fotosensibilizado r	Producción de H_2 ($mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	Ref.
$\{Ta_6Br^{I}_{12}\}@OG-20L$	Metanol	Ninguno	4 ^b	Este trabajo
$(TBA)_2Mo_6I^{I}_8@OG$	Metanol	Ninguno	3 ^b	22
$(TBA)_2[Mo_6I^{I}_8(O_2CCH_3)^{a}_6]$	Metanol	Ninguno	7 ^b	22
$(TBA)_2Mo_6Br^{I}_8@OG$	Metanol	Ninguno	2 ^c	23
$LiTaO_3$	Ninguno	Ninguno	6 ^c	49
$NaTaO_3$	Ninguno	Ninguno	4 ^c	49
$MgTaO_3$	Ninguno	Ninguno	5 ^c	49
$BaTa_2O_3$	Ninguno	Ninguno	7 ^c	49
$TpBpy/20\%NaTaO_3$	Ácido L-ascórbico	Ninguno	17300 ^c	50
$MgTa_2O_6-xN_y/TaON$	Ninguno	PtO_x-WO_3	1444 ^c	51
Ta_2O_5	Metanol	H_2PtCl_6	8 ^c	49
Oxinitruro de tántalo	Metanol	Pt (3% wt)	5 ^c	52
$Ta_2O_5@NRGO$	Trietanolamina	Ninguno	6500 ^c	53

^a NRGO = óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno; ^b Resultados obtenidos a partir de mezclas acuosas en fase vapor; ^c Resultados obtenidos a partir de mezclas acuosas en fase líquida.

Es de resaltar que la mayor actividad catalítica encontrada en este estudio ($4 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) es del mismo orden de magnitud que la descrita en la literatura para una amplia representación de fotocatalizadores de tántalo, como los tantalatos $MTaO_3$ ($M = Li, Na, K, Mg$) y MTa_2O_6 ($M = Mg, Ba$),⁴⁹ utilizados en sistemas heterogéneos en fase líquida, en mezclas de agua/metanol y sin cocatalizadores (Tabla 6.2). Hasta donde sabemos, no existen trabajos previos sobre la actividad fotocatalítica de nanocompuestos de Ta-OG en la reducción del agua.

Se puede proponer un mecanismo plausible de fotosensibilización considerando la baja energía de banda prohibida del clúster $\{Ta_6Br^{I}_{12}\}^{2+}$ (1.44 eV), asociada a su buena absorción en el rango visible-NIR, lo que permite un uso eficiente de la energía solar. La posición energética de los orbitales LUMO (-3.48 eV) del clúster de tántalo octaédrico garantiza su papel catalítico en la reacción de reducción del agua desde un punto de vista termodinámico.⁵⁴ El papel del OG como co-catalizador se basa en su naturaleza semiconductora, que se debe a la presencia de dominios de carbono sp^2 conductivos y sp^3 no conductivos en su superficie.⁵⁵⁻⁵⁷ La banda prohibida del OG (2.9 – 3.7 eV) depende de la

cobertura, disposición y relación relativa de los grupos epoxi e hidroxilo²¹. Incluso si ocurre una reducción parcial del OG, la posición de la banda de conducción del OG es prácticamente independiente del grado de oxidación (de -0.52 a -0.75 eV vs Ag/AgCl).^{21,56–58} La capacidad de separar el par electrón-hueco fotogenerado, su alta movilidad electrónica, su elevada área superficial y la facilidad de modificación química de la superficie hacen del OG y sus materiales híbridos excelentes fotocatalizadores para la reducción del agua con irradiación UV y visible.^{1,59} Teniendo en cuenta estas características, se espera que el anclaje coordinativo de las unidades de clúster Ta₆Br₁₂ⁱ sobre las láminas de OG mejore el rendimiento de ambos componentes en la región de la luz visible, como se ha demostrado experimentalmente. Así, tras la excitación lumínica, la transición HOMO-LUMO del compuesto del clúster alcanza el estado excitado como primer paso en la activación del clúster.²⁴ El sistema {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺/ {Ta₆Br₁₂ⁱ}³⁺ actúa como transportador de electrones y, en el siguiente paso, inyecta electrones en la banda de conducción del OG, los cuales se utilizan en la reducción del agua para generar H₂ (Figura 6.9).

Aunque no se realizaron estudios de mecanismos de reacción con metodologías teóricas o experimentales, considerando lo expuesto anteriormente y el carácter redox casi-reversible de la unidad Ta₆Br₁₂ⁱ, la transferencia de electrones desde el metanol hacia la banda de valencia del OG sería factible y proporcionaría los electrones necesarios para reducir el clúster de Ta₆ oxidado y transformarlo a su estado reducido, cerrando así el ciclo catalítico.

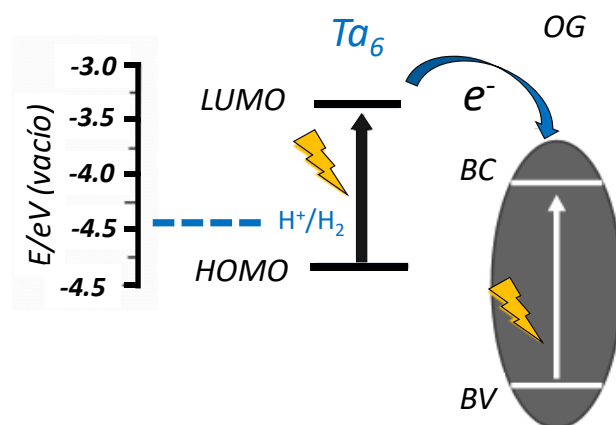


Figura 6.9. Diagrama de energía esquemático que muestra la inyección de electrones desde los orbitales LUMO del clúster {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺ hacia la banda de conducción (BC) del OG.

Por lo tanto, el papel del OG es mejorar la eficiencia de la transferencia de electrones desde los sitios del clúster hacia las moléculas de agua y prevenir la recombinación

electrónica. Este comportamiento se asocia al enlace coordinativo de los sitios del clúster y a la alta exposición de estos sitios anclados en las láminas de OG. La mejora del rendimiento catalítico en los nanohíbridos, en comparación con el clúster de tántalo y el OG por separado, es consecuencia de la alta movilidad de carga y el área superficial del OG, lo que genera un efecto sinérgico entre el clúster y el soporte.

Con el fin de demostrar la eficiencia del catalizador tras varios usos, se examinó la reciclabilidad de $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}\text{@OG-20L}$ en tres pruebas de reacción consecutivas en las mismas condiciones, para proporcionar los resultados que se presentan en la Figura 6.10. El material demostró ser estable después de tres ciclos de reutilización, con una ligera disminución en la producción de H_2 en el primer ciclo de reciclaje (aproximadamente un 10%). Sin embargo, en los dos ciclos de reutilización siguientes, se mantuvo estable con una variación menor, lo que demuestra la reciclabilidad del material.

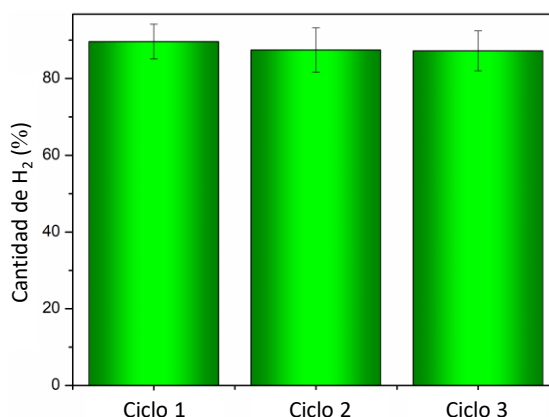


Figura 6.10. Reciclaje del fotocatalizador $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}\text{@OG-20L}$ en la producción fotoquímica de H_2 a partir de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{HBr}$ en fase vapor después de 24 horas de irradiación.

6.4. Conclusiones

La obtención de nanohíbridos estructurados $\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}\text{@OG}$ se alcanzó con éxito en una sola etapa, a partir de OG y $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en THF y en ausencia de oxígeno. La inmovilización fue efectiva con diferentes proporciones de clúster:OG y tiempos de reacción para proporcionar cuatro nanohíbridos de distinta naturaleza. De entre ellos, los materiales obtenidos con tiempos de reacción más largos fueron los más efectivos para la producción fotocatalítica de H_2 a partir de H_2O . La integridad de las unidades de clúster se conservó después de la inmovilización, tal y como lo demostraron los análisis de ICP-AES y EDX.

Las caracterizaciones mediante PXRD y SEM de los nanohíbridos muestran una alta cristalinidad del $[\{\text{Ta}_6\text{Br}^{12}\}\text{Br}^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ inmovilizado sobre capas de OG. El material del

clúster se ancló a través de funcionalidades carboxilo e hidroxilo, según lo evidenciado por los análisis de FTIR y Raman. La identificación por UV-Vis-DRS de las muestras mostró la presencia de unidades de clúster $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ y $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$, siendo estas últimas atribuibles a una oxidación parcial del material, que está asociada con una reducción de las funcionalidades del OG en el transcurso del anclaje coordinativo entre los precursores inorgánico y orgánico.

La fotorreducción selectiva del agua en H₂ en presencia de los catalizadores híbridos $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}@\text{OG}$ fue efectiva con una generación máxima de H₂ (84 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ catalizador). Todos los nanohíbridos exhibieron mayores rendimientos de reacción que sus precursores, lo que concuerda con un efecto sinérgico entre el clúster y los componentes grafénicos. La mejora en el comportamiento fotocatalítico de las unidades Ta₆Br₁₂ y el soporte se debe al anclaje del clúster sobre las superficies de OG, que resulta clave para promover la transferencia de electrones desde el clúster fotoexcitado hacia el soporte. El mejor rendimiento catalítico corresponde al híbrido con una carga de tántalo en el clúster del 20% (m/m), cuya eficiencia es comparable a la de nanohíbridos de OG decorados con clústeres análogos de molibdeno. La reciclabilidad y el alto rendimiento de este material se demostraron en tres ciclos consecutivos de reúso.

La simplicidad en la preparación de los nanohíbridos y en el diseño fotocatalítico en fase vapor, junto con la elevada estabilidad, fácil recuperación y eficiente reciclaje del catalizador de Ta₆, hacen que la metodología desarrollada en esta investigación sea muy ventajosa para la conversión de agua en H₂.

Los nanohíbridos formados por clústeres octaédricos de tántalo anclados sobre OG presentan una actividad catalítica comparable a la de otros fotocatalizadores de tántalo descritos en la literatura, incluso en ausencia de cocatalizadores. Esta eficiencia se debe a la baja energía de banda prohibida del clúster, su buena absorción en el rango visible-NIR y a la capacidad del OG para facilitar tanto la separación de pares electrón-hueco como la transferencia electrónica hacia las moléculas de agua. El enlace coordinativo entre el clúster y el soporte genera un efecto sinérgico que mejora significativamente el rendimiento fotocatalítico frente a los materiales individuales. Además, la alta movilidad de carga, la amplia superficie específica del OG y la eficiente inyección de electrones desde el clúster hacia el soporte permiten establecer un ciclo catalítico eficiente para la generación de hidrógeno, posicionando a estos nanohíbridos como candidatos prometedores en la HER.

6.5. Referencias

- (1) Yeh, T. F.; Cihlář, J.; Chang, C. Y.; Cheng, C.; Teng, H. Roles of Graphene Oxide in Photocatalytic Water Splitting. *Mater. Today*. **2013**, 78. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.03.006>.
- (2) Xu, P. T.; Yang, J. X.; Wang, K. S.; Zhou, Z.; Shen, P. W. Porous Graphene: Properties, Preparation, and Potential Applications. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, 57 (23), 2948. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5121-3>.
- (3) Raidongia, K.; Tan, A. T. L.; Huang, J. Graphene Oxide: Some New Insights into an Old Material. In *Carbon Nanotubes and Graphene: Edition 2*; Elsevier Inc., **2014**; 341. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098232-8.00014-0>.
- (4) Sekhar Chandra Ray. CHAPTER 2 - Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. In *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*; **2015**; Vol. 1, 39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37521-4.00002-9>.
- (5) Subrahmanyam, K. S.; Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. A Study of Graphenes Prepared by Different Methods: Characterization, Properties and Solubilization. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 (13), 1517. <https://doi.org/10.1039/b716536f>.
- (6) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80 (6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- (7) Salavagione, H. J. Promising Alternative Routes for Graphene Production and Functionalization. *J. Mater. Chem. A Mater.* **2014**, 2 (20), 7138. <https://doi.org/10.1039/c3ta15455f>.
- (8) He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. A New Structural Model for Graphite Oxide. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 53. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4).
- (9) Robinson, J. T.; Burgess, J. S.; Junkermeier, C. E.; Badescu, S. C.; Reinecke, T. L.; Perkins, F. K.; Zalalutdniov, M. K.; Baldwin, J. W.; Culbertson, J. C.; Sheehan, P. E.; Snow, E. S. Properties of Fluorinated Graphene Films. *Nano Lett.* **2010**, 10 (8), 3001. <https://doi.org/10.1021/nl101437p>.
- (10) Valand, R.; Sivaiah, A. Graphene Oxide Based Gas Sensors. *Compr. Anal. Chem.* **2024**, 106, 373. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2024.05.001>.
- (11) Jain, P.; Rajput, R. S.; Kumar, S.; Sharma, A.; Jain, A.; Bora, B. J.; Sharma, P.; Kumar, R.; Shahid, M.; Rajhi, A. A.; Alsubih, M.; Shah, M. A.; Bhowmik, A. Recent Advances in Graphene-Enabled Materials for Photovoltaic Applications: A Comprehensive Review. *ACS Omega*. **2024**, 9, 11, 12403. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07994>.
- (12) Tian, Y.; Yu, Z.; Cao, L.; Zhang, X. L.; Sun, C.; Wang, D. W. Graphene Oxide: An Emerging Electromaterial for Energy Storage and Conversion. *J. Energy Chem.* **2021**, 323. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.07.006>.
- (13) Sachdeva, H. Recent Advances in the Catalytic Applications of GO/RGO for Green Organic Synthesis. *Green Process. Synth.* **2020**, 9 (1), 515. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0055>.

- (14) Xu, Q.; Yu, J. Graphene Oxide-Based Heterojunction Photocatalysts. In *Graphene Oxide-Metal Oxide and other Graphene Oxide-Based Composites in Photocatalysis and Electrocatalysis*; Elsevier, **2022**; 173–188. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824526-2.00006-4>.
- (15) Singh, D. P.; Herrera, C. E.; Singh, B.; Singh, S.; Singh, R. K.; Kumar, R. Graphene Oxide: An Efficient Material and Recent Approach for Biotechnological and Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. C.* **2018**, 173. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.01.004>.
- (16) Zare, P.; Aleemardani, M.; Seifalian, A.; Bagher, Z.; Seifalian, A. M. Graphene Oxide: Opportunities and Challenges in Biomedicine. *Nanomaterials.* **2021**, 11 (5), 1083. <https://doi.org/10.3390/nano11051083>.
- (17) Zhao, J.; Liu, L.; Li, F. *Graphene Oxide: Physics and Applications*; Springer, **2015**; Vol. 1. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44829-8>.
- (18) Kiang Chua, C.; Pumera, M. Covalent Chemistry on Graphene. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (8), 3222. <https://doi.org/10.1039/c2cs35474h>.
- (19) Reza, M. S.; Ahmad, N. B. H.; Afroze, S.; Taweekun, J.; Sharifpur, M.; Azad, A. K. Hydrogen Production from Water Splitting through Photocatalytic Activity of Carbon-Based Materials. *CET.* **2023**, 420. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100513>.
- (20) Lu, K. Q.; Li, Y. H.; Tang, Z. R.; Xu, Y. J. Roles of Graphene Oxide in Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Mater. Au.* **2021**, 37. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.1c00022>.
- (21) Li, F.; Jiang, X.; Zhao, J.; Zhang, S. Graphene Oxide: A Promising Nanomaterial for Energy and Environmental Applications. *Nano Energy.* **2015**, 488. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.014>.
- (22) Puche, M.; García-Aboal, R.; Mikhaylov, M. A.; Sokolov, M. N.; Atienzar, P.; Feliz, M. Enhanced Photocatalytic Activity and Stability in Hydrogen Evolution of Mo₆ Iodide Clusters Supported on Graphene Oxide. *Nanomaterials.* **2020**, 10 (7), 1. <https://doi.org/10.3390/nano10071259>.
- (23) Feliz, M.; Puche, M.; Atienzar, P.; Concepción, P.; Cordier, S.; Molard, Y. In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem.* **2016**, 9 (15), 1963. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600381>.
- (24) Vogler, A.; Kunkely, H. Photolysis of the Tantalum Cluster Ta₆Br₁₂²⁺ in Aqueous Acidic Solution. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1363. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic00178a012>.
- (25) A. KASHTA; N. BRNICEVIC and R. E. McCARLEY. Reactions of Niobium and Tantalum Clusters with Aliphatic Alcohols. Synthesis and Properties of [M₆X₁₂(ROH)₆X₂], M = Nb OR Ta, X = Cl or Br, R = Me, Et, i-Pr OR i-Bu. *Polyhedron.* **1991**, 10 (17), 2031. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86028-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86028-3).
- (26) Hay, D. N. T.; Messerle, L. Low-Temperature, High Yield Synthesis, and Convenient Isolation of the High-Electron-Density Cluster Compound Ta₆Br₁₄*8H₂O for Use in Biomacromolecular Crystallographic Phase Determination. *J. Struct. Biol.* **2002**, 139, 147. [https://doi.org/10.1016/S1047-8477\(02\)00501-4](https://doi.org/10.1016/S1047-8477(02)00501-4).
- (27) Wilmet, M.; Lebastard, C.; Sciortino, F.; Comby-Zerbino, C.; MacAleese, L.; Chiro, 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. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (23), 8002. <https://doi.org/10.1039/d0dt04200e>.
- (28) 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 Mater.* **2017**, 5 (32), 8160. <https://doi.org/10.1039/c7tc01964e>.
- (29) Nguyen, T. K. 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 Energy Saving Applications: Fabrication of Tantalum Metal Atom Cluster-Based Nanocomposite Thin Films by Electrophoretic Deposition. *J. Mater. Chem. C Mater.* **2017**, 5 (40), 10477. <https://doi.org/10.1039/c7tc02454a>.
- (30) Chen, W.; Wilmet, M.; Giang Truong, T.; ee Dumait, N.; ephane Cordier, S.; Matsui, Y.; Hara, T.; Takei, T.; Saito, N.; Kim Ngan Nguyen, T.; Ohsawa, T.; Ohashi, N.; Uchikoshi, T.; Grasset, F. Embedding Hexanuclear Tantalum Bromide Cluster $\{Ta_6Br_{12}\}$ into SiO_2 Nanoparticles by Reverse Microemulsion Method. *Heliyon*. **2018**, 4, e00654. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018>.
- (31) 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@ SiO_2 and ITO@ $\{M_6Br_{12}\}@SiO_2$ (M = Nb, Ta) Nanocomposite Films for Ultraviolet-near Infrared Shielding. *Nanoscale Adv.* **2019**, 1 (9), 3693. <https://doi.org/10.1039/c9na00400a>.
- (32) Bašić, I.; Brničević, N.; Beck, U.; Simon, A.; McCarley, R. E. Compounds with Cluster Cations Together with Cluster Anions $[(M_6X_{12})(EtOH)_6]^{2+}$ besides $[(Mo_6Cl_8)Cl_4X_2]^{2-}$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) -Synthesis and Crystal Structures. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624 (4), 725. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199804\)624:4<725::AID-ZAAC725>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199804)624:4<725::AID-ZAAC725>3.0.CO;2-X).
- (33) Beck, U.; Borrmann H.; Simon, A. $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na)_2[Ta_6Cl_{12}(CH_3O)_6] \cdot 6CH_3OH$ with Partial Substitution of CH_3O^- by OH^- . *Acta Crystallographic. C.* **1994**, 50. <https://doi.org/10.1107/S0108270193008546>.
- (34) N. Brnicevic; D. Nothig-Hus; B Kojic-Prodic; Z. Ruzic-Toros; Z. Danilovic; R. E. McCarley. Synthesis and Structures of Hexanuclear Tantalum Clusters with the $[Ta_6Cl_{12}(CH_3OH)_6]^{3+}$ Unit. *Inorg. Chem.* **1992**, 31 (19), 3924. <https://doi.org/10.1021/ic00045a014>.
- (35) N. Brničević; R. E. McCarley; S. Hilsenbeck; B. Kojić-Prodić. Structure of $[Na_2(CH_3OH)_9][Ta_6Cl_{12}(OCH_3)_6] \cdot 3CH_3OH$. *Acta Crystallographic C.* **1991**, 47, 315. <https://doi.org/10.1107/S0108270190008228>.
- (36) Lee, D. W.; De Los Santos V., L.; Seo, J. W.; Felix, L. L.; Bustamante D., A.; Cole, J. M.; Barnes, C. H. W. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. *J. Phys. Chem. B.* **2010**, 114 (17), 5723. <https://doi.org/10.1021/jp1002275>.

- (37) Shamshurin, M. V.; Martynova, S. A.; Sokolov, M. N.; Benassi, E. Niobium and Tantalum Octahedral Halides: Vibrational Properties and Intra-Cluster Interactions. *Polyhedron*. **2022**, 226. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116107>.
- (38) Jelinska, A.; Bienkowski, K.; Jadwiszczak, M.; Pisarek, M.; Strawski, M.; Kurzydowski, D.; Solarska, R.; Augustynski, J. Enhanced Photocatalytic Water Splitting on Very Thin WO₃ Films Activated by High-Temperature Annealing. *ACS Catal.* **2018**, 8 (11), 10573. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03497>.
- (39) Ono, H.; Koyanagi, K. I. Infrared Absorption Peak Due to Ta=O Bonds in Ta₂O₅ Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77 (10), 1431. <https://doi.org/10.1063/1.1290494>.
- (40) Zhang, J.-Y.; Lim, B.; Boyd, I. W. Thin Tantalum Pentoxide Films Deposited by Photo-Induced CVD. *Thin Solid Films*. **1998**, 336 (1–2), 340. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01303-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01303-0).
- (41) Johra, F. T.; Lee, J. W.; Jung, W. G. Facile and Safe Graphene Preparation on Solution Based Platform. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20 (5), 2883. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>.
- (42) Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martinez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Raman Microprobe Studies on Carbon Materials. *Carbon N. Y.* **1994**, 32 (8), 1523. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1).
- (43) Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.* **2008**, 8 (1), 36. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>.
- (44) Song, J.; Wang, X.; Chang, C. T. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *J. Nanomater.* **2014**, 276143. <https://doi.org/10.1155/2014/276143>.
- (45) Schreck, M.; Niederberger, M. Photocatalytic Gas Phase Reactions. *Chem. Mat.* **2019**, 597. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04444>.
- (46) Dionigi, F.; Vesborg, P. C. K.; Pedersen, T.; Hansen, O.; Dahl, S.; Xiong, A.; Maeda, K.; Domen, K.; Chorkendorff, I. Gas Phase Photocatalytic Water Splitting with Rh₂Cr₂O₃/GaN:ZnO in μ -Reactors. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (8), 2937. <https://doi.org/10.1039/c1ee01242h>.
- (47) Yang, L.; Nandakumar, D. K.; Suresh, L.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Wang, J.; Ager, J. W.; Tan, S. C. Solar-Driven Gas-Phase Moisture to Hydrogen with Zero Bias. *ACS Nano*. **2021**, 15 (12), 19119. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06569>.
- (48) Daeneke, T.; Dahr, N.; Atkin, P.; Clark, R. M.; Harrison, C. J.; Brkljača, R.; Pillai, N.; Zhang, B. Y.; Zavabeti, A.; Ippolito, S. J.; Berean, K. J.; Ou, J. Z.; Strano, M. S.; Kalantar-Zadeh, K. Surface Water Dependent Properties of Sulfur-Rich Molybdenum Sulfides: Electrolyteless Gas Phase Water Splitting. *ACS Nano*. **2017**, 11 (7), 6782. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01632>.
- (49) Kato, H.; Kudo, A. New Tantalate Photocatalysts for Water Decomposition into H₂ and O₂. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 487. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01001-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01001-X).
- (50) Zhang, H.; Gu, H.; Huang, Y.; Wang, X.; Gao, L.; Li, Q.; Li, Y.; Zhang, Y.; Cui, Y.; Gao, R.; Dai, W. L. Rational Design of Covalent Organic Frameworks/NaTaO₃ S-Scheme Heterostructure for Enhanced

- Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Colloid Interface Sci.* **2024**, *664*, 916. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.03.102>.
- (51) Chen, S.; Qi, Y.; Hisatomi, T.; Ding, Q.; Asai, T.; Li, Z.; Ma, S. S. K.; Zhang, F.; Domen, K.; Li, C. Efficient Visible-Light-Driven Z-Scheme Overall Water Splitting Using a $\text{MgTa}_2\text{O}_{6-x}\text{N}_y/\text{TaON}$ Heterostructure Photocatalyst for H_2 Evolution. *Angew. Chem.* **2015**, *127* (29), 8618. <https://doi.org/10.1002/ange.201502686>.
- (52) 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**, *2* (16), 1698. <https://doi.org/10.1039/b202393h>.
- (53) Yogesh Kumar, K.; Parashuram, L.; Prashanth, M. K.; Pradeep Kumar, C. B.; Alharti, F. A.; Krishnaiah, P.; Jeon, B. H.; Govindasamy, M.; Raghu, M. S. N-Doped Reduced Graphene Oxide Anchored with $\delta\text{Ta}_2\text{O}_5$ for Energy and Environmental Remediation: Efficient Light-Driven Hydrogen Evolution and Simultaneous Degradation of Textile Dyes. *Adv. Powder Technol.* **2021**, *32* (7), 2202. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.04.031>.
- (54) Nancy E. Cooke; Theodore Kuwana; James H. Espenson. Electrochemistry of Tantalum Bromide Cluster Compound. *Inorg. Chem.* **1971**, *10* (5). <https://doi.org/10.1021/ic50099a047>.
- (55) Hsu, H. C.; Shown, I.; Wei, H. Y.; Chang, Y. C.; Du, H. Y.; Lin, Y. G.; Tseng, C. A.; Wang, C. H.; Chen, L. C.; Lin, Y. C.; Chen, K. H. Graphene Oxide as a Promising Photocatalyst for CO_2 to Methanol Conversion. *Nanoscale*. **2013**, *5* (1), 262. <https://doi.org/10.1039/c2nr31718d>.
- (56) Aragaw, B. A. Reduced Graphene Oxide-Intercalated Graphene Oxide Nano-Hybrid for Enhanced Photoelectrochemical Water Reduction. *J. Nanostructure. Chem.* **2020**, *10* (1), 9. <https://doi.org/10.1007/s40097-019-00324-x>.
- (57) Shen, Y.; Yang, S.; Zhou, P.; Sun, Q.; Wang, P.; Wan, L.; Li, J.; Chen, L.; Wang, X.; Ding, S.; Zhang, D. W. Evolution of the Band-Gap and Optical Properties of Graphene Oxide with Controllable Reduction Level. *Carbon N. Y.* **2013**, *62*, 157. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.007>.
- (58) Yeh, T. F.; Chan, F. F.; Hsieh, C. Te; Teng, H. Graphite Oxide with Different Oxygenated Levels for Hydrogen and Oxygen Production from Water under Illumination: The Band Positions of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. C*. **2011**, *115* (45), 22587. <https://doi.org/10.1021/jp204856c>.
- (59) Yeh, T. F.; Syu, J. M.; Cheng, C.; Chang, T. H.; Teng, H. Graphite Oxide as a Photocatalyst for Hydrogen Production from Water. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (14), 2255. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000274>.

7. Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los clústeres octaédricos bromados de Ta₆

7. Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los clústeres octaédricos bromados de Ta₆

7.1. Introducción

7.2. Propiedades luminiscentes de las especies {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺

7.3. Análisis computacional de la emisión del clúster {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺

7.4. Modificación de la intensidad de la emisión por procesos de transferencia electrónica: efecto de dadores-aceptores y reactividad con ROS

7.5. Conclusiones

7.6. Referencias

7.1. Introducción

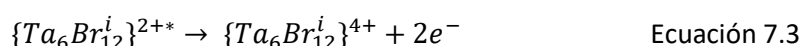
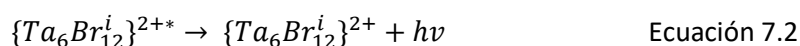
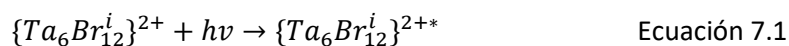
En los últimos años, las propiedades fotoluminiscentes de materiales moleculares y nanométricos se han convertido en objeto de estudio debido a su potencial de aplicación en campos como la optoelectrónica, la catálisis y la bioimagen.¹⁻⁴ Comprender los procesos de emisión inducidos por irradiación lumínica permite el diseño de nuevos sistemas funcionales para tecnologías emergentes, como sensores ópticos,^{5,6} dispositivos emisores de luz,^{2,7-9} fotocatalizadores¹⁰ o agentes de diagnóstico biomédico.¹¹ En este contexto, determinados materiales basados en clústeres octaédricos de metales de transición resultan atractivos, ya que combinan una estructura bien definida con propiedades electrónicas y ópticas modulables con su composición química. Concretamente, los clústeres octaédricos de molibdeno y wolframio con halógenos han sido ampliamente investigados por sus destacadas propiedades fotoluminiscentes.^{5,8,9,12-15} Sin embargo, existen pocos estudios que describan la luminiscencia de clústeres análogos de metales del grupo V, como el tántalo.¹⁶

Los clústeres de tántalo de la unidad Ta₆Br₁₂ⁱ han sido objeto de atención por sus notables propiedades redox y ópticas, las primeras caracterizadas por una respuesta casi-reversible a procesos de oxidación y, las últimas, por las intensas bandas de absorción que abarcan desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo cercano (NIR).^{17,18} Estas propiedades convierten a los clústeres Ta₆Br₁₂ⁱ en potencialmente útiles para la conversión de energía solar debido a sus propiedades ópticas y redox intrínsecas.¹⁹ En un capítulo anterior de esta tesis doctoral se evidenció la reactividad fotocatalítica de los clústeres acuosos {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺ hacia la reducción de protones, que resultó en una transferencia electrónica para la producción fotocatalítica de H₂ altamente eficiente a partir de agua y en condiciones homogéneas. Sin embargo, tras la excitación lumínica, poco se sabe acerca de los procesos radiativos que tienen lugar en la desactivación de estos clústeres. Por analogía con compuestos de clústeres de Mo₆ con topología similar, la exploración de las propiedades emisivas de clústeres halogenados de Ta₆ es todavía incipiente y su fotorreactividad potenciaría su posible aplicación como emisores de NIR para aplicaciones biológicas.^{11,20-23}

En este capítulo, se describen las propiedades fotofísicas de los clústeres acuosos de {Ta₆Br₁₂ⁱ}²⁺ en agua y agua deuterada y se investiga la fotorreactividad con dadores y aceptores de electrones, con un énfasis especial en el O₂ y la identificación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) generadas tras la irradiación de luz en presencia de O₂.

7.2. Propiedades luminiscentes de las especies $\{Ta_6Br_{12}^i\}^{2+}$

La disolución de $[\{Ta_6Br_{12}^i\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ en agua proporciona una solución de color verde esmeralda intenso que contiene $[\{Ta_6Br_{12}^i\}(H_2O)_6]^{2+}$ y $[\{Ta_6Br_{12}^i\}(H_2O)_5(OH)]^+$ en una proporción de 70:30, con un espectro de absorción característico que se explicó en detalle en la sección 5.3.1 (Figura 7.1a). Tras la fotoexcitación (Ecuación 7.1), la desactivación (Ecuación 7.2) puede competir con la pérdida de dos electrones (Ecuación 7.3).²⁴



Los espectros de emisión de las especies acuosas $\{Ta_6Br_{12}^i\}^{2+}$ se registraron en agua a temperatura ambiente y en atmósfera inerte (Figura 7.1b). Se observó una banda de emisión amplia, que abarca de 900 a 1300 nm, con un máximo en 1065 nm al ser excitada la muestra a 350 nm, sin detectarse otras bandas en la región de 400 a 1800 nm.

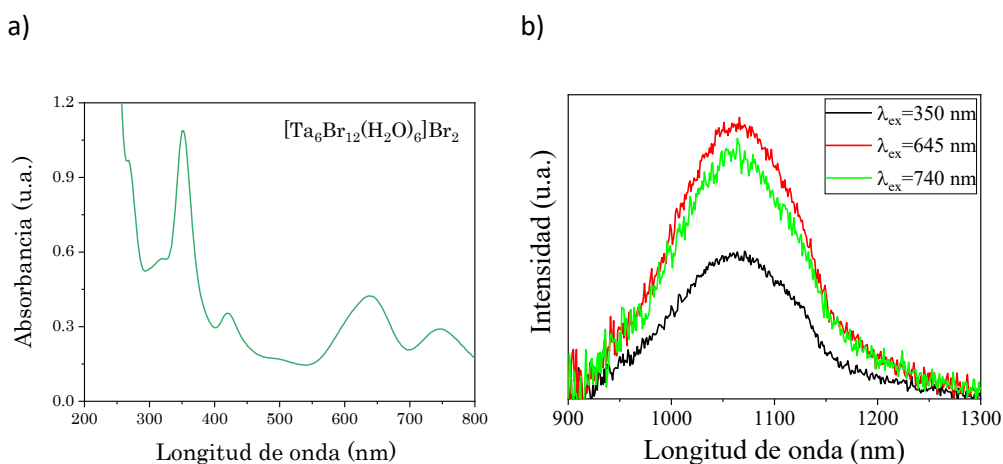


Figura 7.1. Espectros de a) UV-Vis y b) fotoluminiscencia en Ar de la muestra acuosa del clúster $\{Ta_6Br_{12}^i\}^{2+}$ ($1.28 \times 10^{-4}M$).

Esta emisión encaja en el rango del NIR-II (900-1300 nm) del espectro electromagnético y se asocia a las transiciones electrónicas de la unidad clúster $\{Ta_6Br_{12}^i\}^{2+}$. Hasta donde sabemos, el comportamiento luminiscente de la unidad clúster $\{Ta_6Br_{12}^i\}^{2+}$, así como el de toda la familia de clústeres $\{M_6X_{12}^i\}^{2+}$ ($M = Ta, Nb$; $X^i = \text{halógeno}$), no ha sido reportado previamente. El único caso conocido de fotoluminiscencia en un clúster Ta_6 se ha descrito para el compuesto $[K(H_2O)(CH_3OH)_3]_2[(C_6H_5)_4P]_2[Ta_6Cl_{12}(para-O-C_6H_4-F)_6]$, que muestra

una banda de emisión amplia centrada en la región de 300-400 nm y que corresponde a la emisión del ligando fenolato.¹⁶ Mediciones de fotoluminiscencia del compuesto de Ta₆Br₁₂ con diferentes longitudes de onda de excitación no mostraron un desplazamiento del máximo de emisión lo que sugiere que esta emisión única proviene de la misma transición electrónica. Con la intención de determinar el tipo de emisión se midió la emisión en presencia de O₂ y de Ar (Figura 7.2) y se encontró una disminución parcial de la emisión en una ratio $I(\text{Ar})/I(\text{O}_2) \approx 1.5$, lo que indica una baja sensibilidad al O₂.

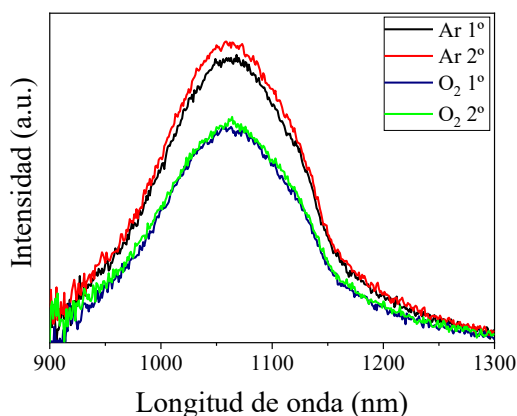


Figura 7.2. Espectros de fotoluminiscencia de la muestra acuosa del clúster $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ ($1.28 \times 10^{-4} \text{ M}$) medidos en Ar y O₂ con una excitación de $\lambda = 350 \text{ nm}$.

Los experimentos también confirmaron la recuperación de la fotoluminiscencia después de purgar con Ar. Este comportamiento es característico de los estados excitados triplete. Tras 2 horas de irradiación, no se observaron cambios espectrales en el espectro de absorción, y la ausencia de bandas adicionales en la región NIR confirma que no ocurre oxidación del clúster en condiciones atmosféricas. Esto se debe a la presencia de una pequeña proporción de SnBr₂ (menos del 1% m/m) en la muestra microcristalina del clúster, empleado como agente reductor en el protocolo sintético para prevenir la formación lenta de especies $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$ por O₂, seguida de la oxidación a $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$ y la degradación irreversible del clúster a Ta₂O₅.^{25,26} Considerando la estabilidad del clúster $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ en agua, la disminución de la fotoluminiscencia en presencia de O₂ puede atribuirse únicamente a un proceso de transferencia de energía a O₂. Sin embargo, también se contempla el mecanismo de transferencia de electrones desde las especies clúster al O₂ (Ecuación 7.3), considerando la facilidad de oxidación a especies transitorias oxidadas del clúster, $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$ y $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$, en presencia de O₂.

Para determinar la naturaleza de la emisión de la unidad $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$, se investigó en detalle la interacción con O₂. La concentración de oxígeno se varió siguiendo procedimientos

similares a los descritos en la literatura.^{6,22,23,27} La disminución en intensidad de la emisión por O₂ se evaluó calculando la constante de extinción de Stern–Volmer (K_{SV}), de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$I_0/I = 1 + K_{SV} \cdot [O_2] \quad \text{Ecuación 7.4}$$

$$\tau_0/\tau = 1 + K_{SV} \cdot [O_2] \quad \text{Ecuación 7.5}$$

Donde K_{SV} corresponde a la constante de extinción (M⁻¹), [O₂] la concentración molar de O₂, I₀ y τ₀ las intensidades de fluorescencia y el tiempo de vida medidos en atmósfera de Ar, respectivamente; I y τ son las mismas variables, pero tras la exposición a O₂ puro o aire. En estos experimentos, se obtuvieron valores similares de la constante de extinción K_{SV}, estimados tanto a partir del cambio de la intensidad de emisión K_{SV} = (274.98 ± 14.58) M⁻¹ (pendiente de la Figura 7.3a) como a partir del tiempo de vida K_{SV} = (317.84 ± 21.26) M⁻¹ (pendiente de la Figura 7.3b).

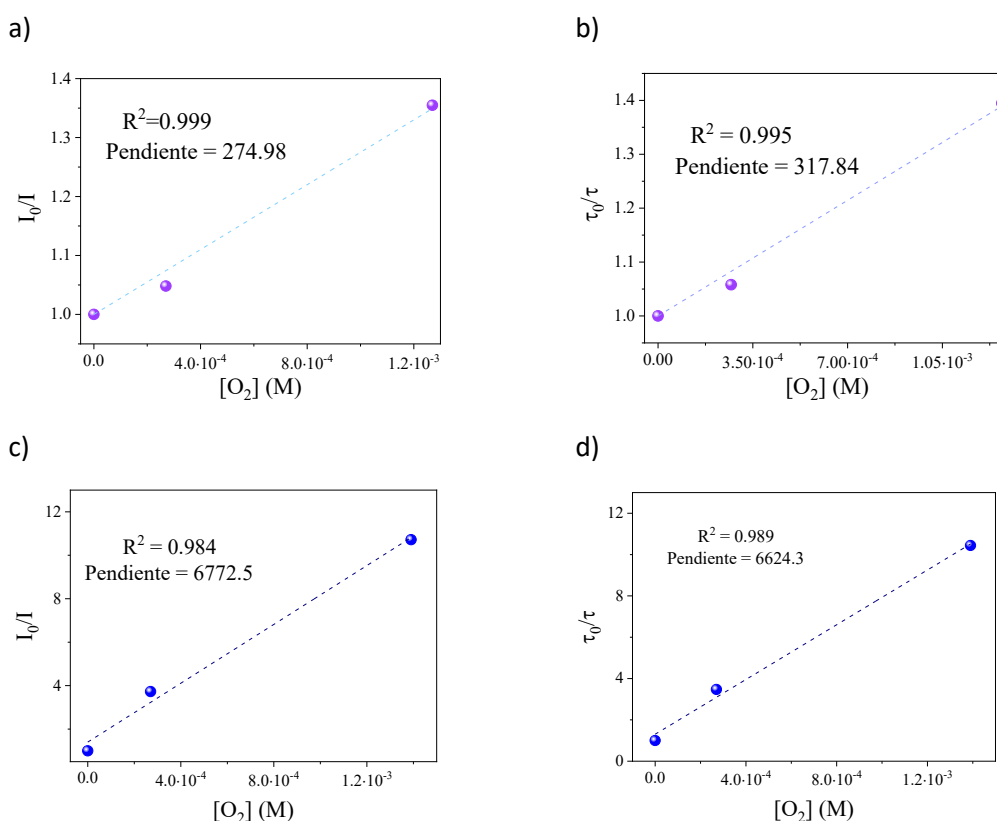


Figura 7.3. Gráfica de Stern-Volmer de los cambios en (a) la intensidad de fluorescencia y (b) el tiempo de vida en función de la concentración de O₂ en la solución acuosa del clúster {Ta₆Br₁₂}²⁺; (c) la intensidad de fluorescencia y (d) el tiempo de vida en función de la concentración de O₂ en la solución de D₂O del clúster {Ta₆Br₁₂}²⁺.

A partir de la determinación del tiempo de vida en Ar ($\tau_0 = (503.02 \pm 2.49)$ ns, (Figura 7.4 y Tabla 7.1), se encuentra que la constante de extinción calculada a partir de la Ecuación $K_{SV} = k_q/\tau_0$ varía entre $(5.46 \pm 0.29) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $(6.09 \pm 0.43) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Este valor indica que la disminución en la intensidad de la emisión es un proceso controlado por la difusión de O₂ en agua ($6.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 25 °C).²⁸ Además, tanto el cambio del tiempo de vida de la emisión en O₂ como la tendencia lineal de ambas representaciones (Figura 7.4 y Tabla 7.1) confirman el mecanismo de extinción dinámica por O₂.

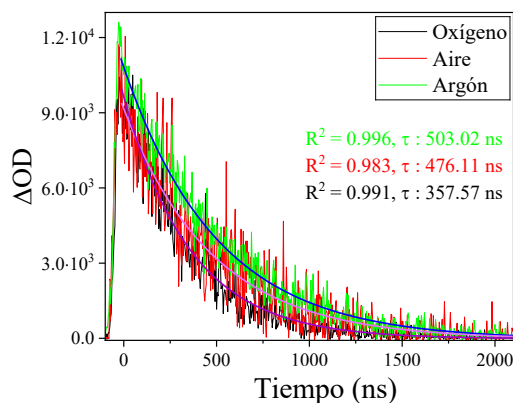


Figura 7.4. Mediciones de tiempo de vida de la solución acuosa del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ a 1050 nm, excitada con un láser de 355 nm en Ar, aire y O₂.

Tabla 7.1. Tiempo de vida de la emisión calculado a partir del mejor ajuste de una descomposición exponencial simple en H₂O y D₂O, y determinado mediante fotólisis por destello láser.

Gas	Tiempo de vida τ (ns) en H ₂ O	Tiempo de vida τ (μ s) en D ₂ O
Ar	503.02 ± 2.49	4.4670 ± 0.0567
Air	476.11 ± 5.06	3.3178 ± 0.0415
O ₂	357.57 ± 2.57	1.1264 ± 0.0217

La elección de agua deuterada (D₂O) como un solvente adecuado para las mediciones de fotoluminiscencia (Figura 7.5), proporcionó un aumento significativo de la intensidad de la emisión respecto a las medidas registradas H₂O. El k_q para estas mediciones se calculó siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. En este caso, el tiempo de vida medido en Ar fue de 4.4670 μ s; los valores de K_{SV} calculados a partir de la pendiente del cambio en la intensidad de emisión y el tiempo de vida corresponden a $K_{SV} = 6772.56 \pm 619.81 \text{ M}^{-1}$ y $K_{SV} = 6624.29 \pm 472.65 \text{ M}^{-1}$, respectivamente (Figura 7.3c y 7.3d). Por lo tanto, las constantes de extinción bimolecular asociadas calculadas fueron 1.45 ± 0.13 y $1.42 \pm 0.10 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, lo que confirma que el proceso está controlado por la difusión de O₂ ($6.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 25 °C).²⁸

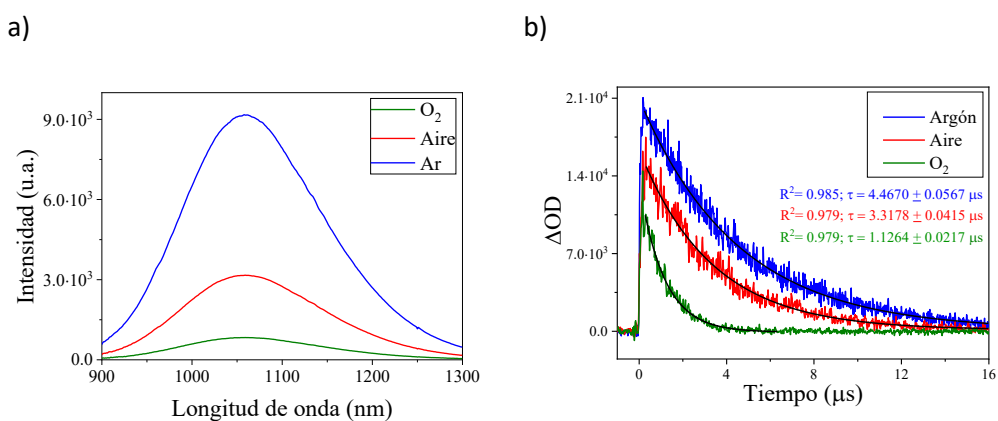


Figura 7.5. (a) Espectros en estado estacionario y (b) perfiles temporales de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O , medidos con excitación láser a 355 nm en Ar, aire y O_2 .

Los espectros de excitación se registraron en D_2O dentro del intervalo de emisión de 900 a 1300 nm (región NIR-II, Figura 7.6). Los espectros de excitación son cercanos a los espectros de absorción característicos de los clústeres acuosos de $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ y no presentan cambios significativos en comparación con el espectro de absorción (Figura 7.1a), lo cual se atribuye a la diferente población de estados electrónicos y a la mayor sensibilidad de la técnica, que puede detectar transiciones electrónicas más específicas. Curiosamente, los espectros de excitación no muestran dependencia de las transiciones del clúster metálico dentro de las longitudes de onda de irradiación NIR-II. Aunque no se pudo determinar con precisión el rendimiento cuántico, se estima que es inferior al 1% en ambos solventes.

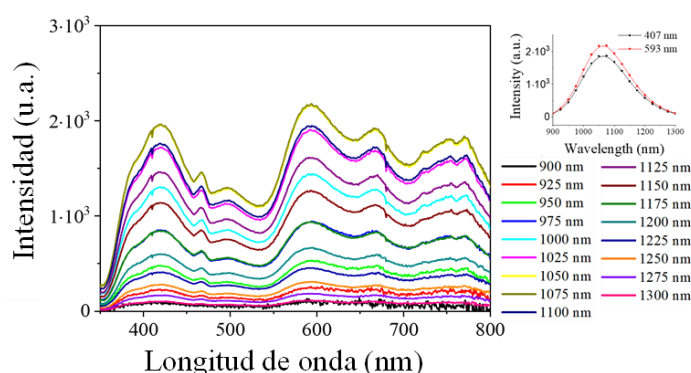


Figura 7.6. Espectros de excitación de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O , purgada con Ar y registrados a diferentes longitudes de onda de emisión (900 a 1300 nm, cada 25 nm). El recuadro corresponde a los espectros de emisión contruidos a partir de la intensidad de los espectros de excitación en las diferentes longitudes de onda de emisión (407 y 593 nm). El salto de absorbancia observado en los datos registrados a 410 nm y 680 nm corresponde a cambios automáticos en la configuración interna del equipo.

Los espectros transitorios del compuesto investigado tras la excitación láser a 355 nm, registrados en D_2O , exhiben dos bandas de absorción: una a 390 nm y una banda amplia de

450 a 550 nm (Figura 7.7a), que han sido asignadas a dos estados excitados del núcleo del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$. El componente negativo a 650 nm se atribuye a la absorción suprimida del estado fundamental o *bleaching* (fotoblanqueo).

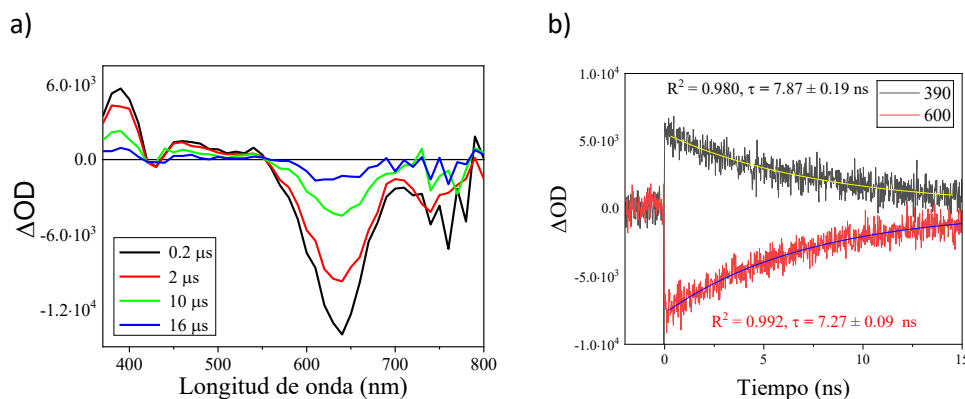


Figura 7.7. (a) Espectros transitorios de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O purgada con Ar a 10, 400, 800 y 1200 ns tras la excitación láser a 355 nm; (b) decaimiento de la señal monitoreada a 390 y 600 nm.

La Figura 7.7b muestra que los perfiles temporales correspondientes a las señales registradas a 390 y 600 nm son coincidentes, lo que es indicativo de que están asociados a la misma especie transitoria. Esto se confirma mediante el cálculo del tiempo de vida de las señales más intensas. Así, el tiempo de vida de la señal a 390 nm es similar al registrado a 580 nm (Figura 7.8). Los mismos experimentos realizados en agua proporcionaron resultados similares.

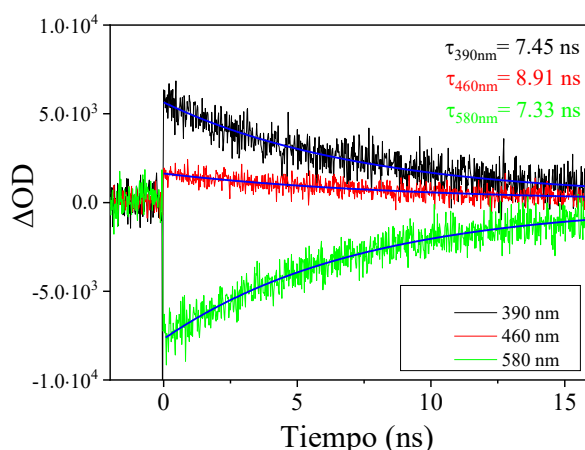


Figura 7.8. Decaimiento de la señal de los espectros transitorios de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O , monitoreada a 390, 460 y 580 nm, con sus respectivos tiempos de vida. La confianza en el ajuste de la señal a 460 nm es baja debido a la baja intensidad de esta señal.

7.3. Análisis computacional de la emisión del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$

La geometría molecular del estado fundamental se caracteriza por distancias promedio de enlace Ta-Ta, Ta-Br y Ta-O de 2.875 Å (2.974 Å), 2.672 Å (2.623 Å) y 2.308 Å (2.252 Å), respectivamente, para el clúster con carga 2+ (4+). Tras la fotoexcitación y relajación de la geometría del estado S1, los parámetros sufren cambios notables, es decir, Ta-Ta 2.957 Å (3.044 Å), Ta-Br 2.657 Å (2.607 Å) y Ta-O 2.320 Å (2.288 Å), respectivamente, para el clúster con carga 2+ (4+). La geometría del estado T1 indica valores idénticos para las distancias Ta-Br y Ta-O, junto con una ligera contracción de las distancias Ta-Ta, es decir, 2.886 Å (2+) y 2.903 Å (4+). Estos cambios geométricos apoyan la observación de emisiones en longitudes de onda largas. Se identificaron dos transiciones verticales de emisión para la especie $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ a partir de los estados excitados (optimizados) S1r y T1r, es decir, una asociada con la fluorescencia ($S_{0v} \leftarrow S_{1r}$) a 1070 nm y la otra con la fosforescencia ($S_{0v'} \leftarrow T_{1r}$) a 1205 nm (Figura 7.9a).

Por otra parte, para la especie $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{4+}$ generada por un posible proceso fotoelectroquímico, solo se asigna una transición de fluorescencia ($S_{0v} \leftarrow S_{1r}$) a 931 nm (Figura 7.9b). Estas transiciones pueden considerarse como desexcitación LUMO $\rightarrow$ HOMO, ya que la contribución de los electrones α supera 0.68. Los máximos de emisión experimental se encontraron en una longitud de onda (1065 nm) cercana a la calculada y asociada a la transición de fluorescencia de $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ (1070 nm).

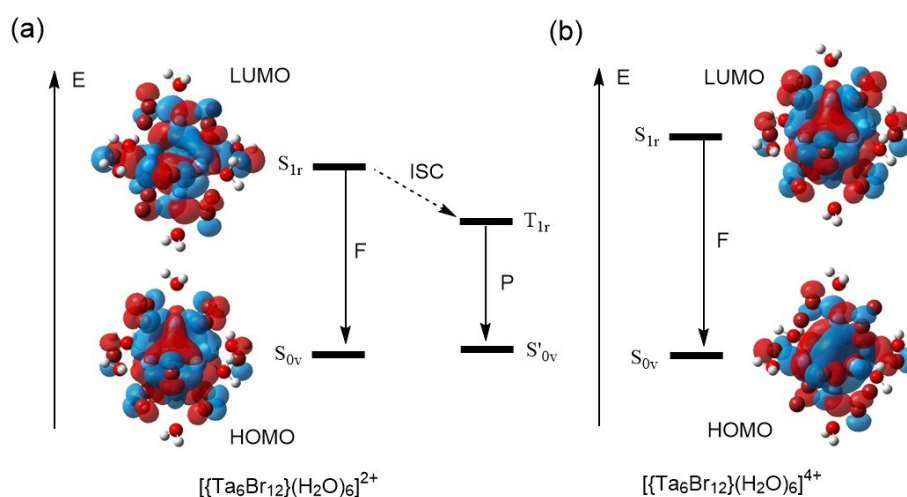


Figura 7.9. Diagrama de energía de las posibles rutas de reacción basado en las propiedades fotofísicas de $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{n+}$ ($n = 2$ (a), 4 (b)) (F = fluorescencia; P = fosforescencia; ISC = cruce entre sistemas).

No obstante, considerando la distorsión de la onda de emisión gaussiana detectada tanto en agua como en D₂O, se prevé una pequeña contribución de fotoluminiscencia

desplazada hacia el rojo de las especies de clúster de tántalo en solución acuosa. Es decir, la fosforescencia de $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})^a_6]^{2+}$ también está presente en solución acuosa.

En la Figura 7.10 se muestra el cambio en la densidad electrónica tras la desexcitación fotoinducida, $\Delta\rho$. Las tres transiciones presentan dos características comunes principales: (i) las moléculas de agua no están involucradas en el proceso fotofísico; (ii) ocurre una transferencia simétrica de densidad electrónica desde los enlaces Ta-Ta hacia los átomos de Br de enlace y entre los orbitales p de los átomos de Br.

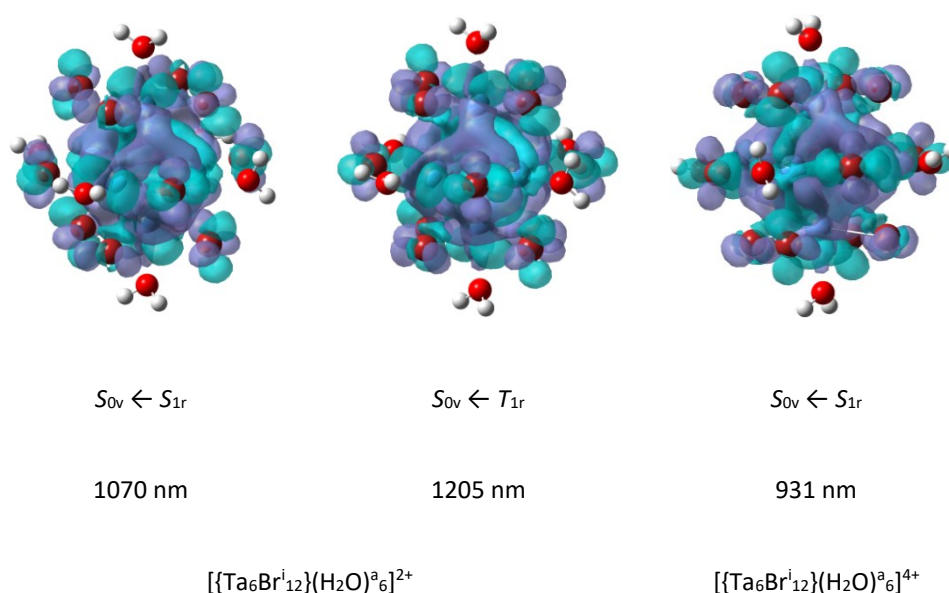


Figura 7.10. Cambio en la densidad electrónica ($\Delta\rho$) tras la foto-desexcitación vertical desde el estado relajado S_{1r} o T_{1r} al estado fundamental (S_{0v} o no relajado) excitado verticalmente. Leyenda de colores: Azul claro ($\Delta\rho < 0$), Violeta claro ($\Delta\rho > 0$). |Valor iso| = 4×10^{-4} u.a.

7.4. Modificación de la intensidad de la emisión por procesos de transferencia electrónica: efecto de dadores-aceptores y reactividad con ROS.

Con el objetivo de evaluar si la unidad $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ puede actuar como fotosensibilizador mediante procesos de transferencia electrónica o de energía frente al O_2 y otros analitos, en esta sección se presentan estudios de reactividad fotoinducida. En primer lugar, se estudiaron los espectros transitorios de la unidad $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ en presencia de una serie de dadores y aceptores de electrones, tanto en D_2O como en agua. Los desactivadores utilizados en este estudio incluyen el metanol como inhibidor de la fotogeneración de huecos y el O_2 y el N_2O como captadores de electrones. Los espectros registrados en D_2O en tiempos de adquisición cortos (Figuras 7.11 y 7.12) muestran que el N_2O y el metanol producen solo una ligera extinción de la absorción transitoria, mientras que la extinción es

más evidente con O_2 , lo que sugiere que los estados excitados del clúster de tántalo son más sensibles al O_2 . Las diferencias espectroscópicas observadas en agua son más pronunciadas en D_2O , como se muestra en los espectros registrados en agua (Figura 7.13).

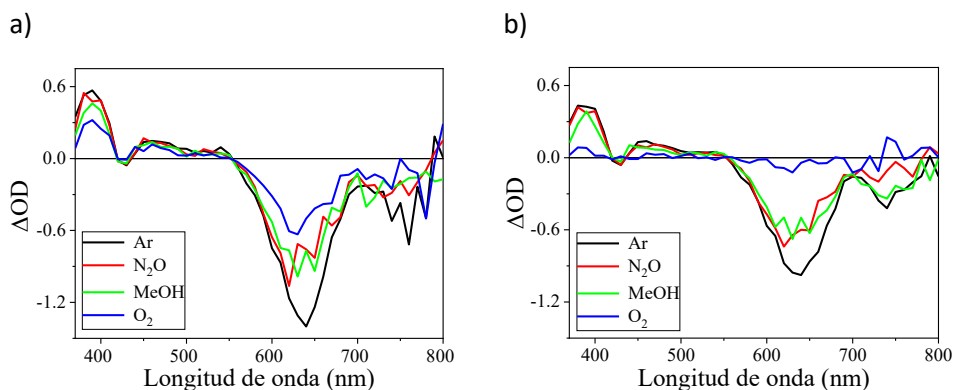


Figura 7.11. Espectros transitorios registrados a a) 0.2 y b) 2.0 μs después de la excitación con láser de 355 nm de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O en presencia de Ar (línea negra), N_2O (línea roja), MeOH (línea verde) y O_2 (línea azul).

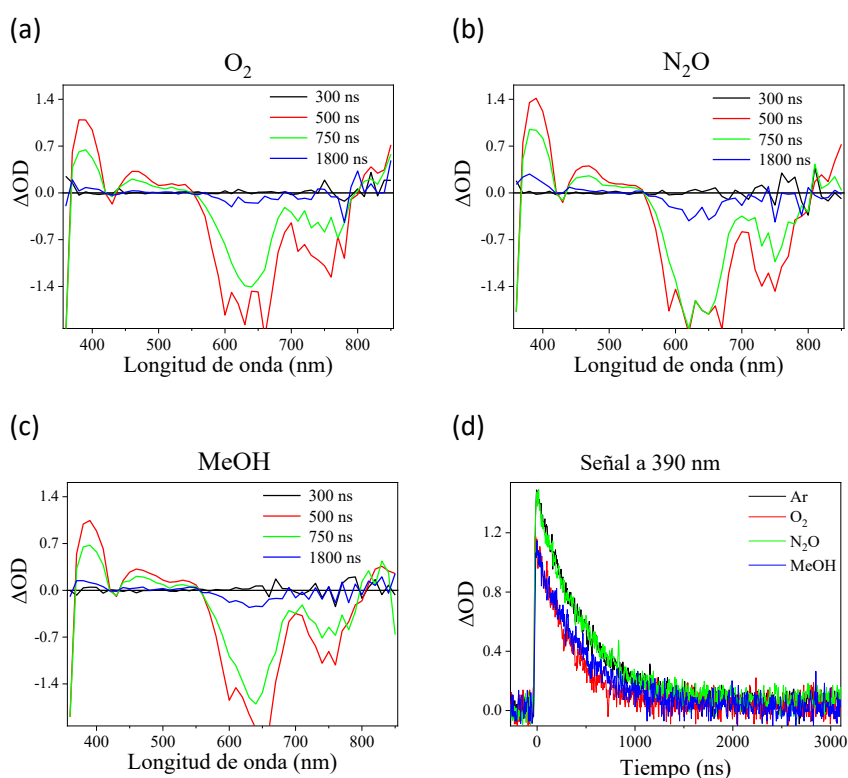


Figura 7.12. Espectros transitorios registrados a 300, 500, 750 y 1800 ns después de la excitación con láser de 355 nm de la solución acuosa del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ purgada con N_2 y en presencia de: a) O_2 , b) N_2O y c) MeOH; d) la decaída de la señal se monitoreó a 390 nm para una solución purgada con Ar, O_2 y N_2O o añadiendo 50 μl de MeOH.

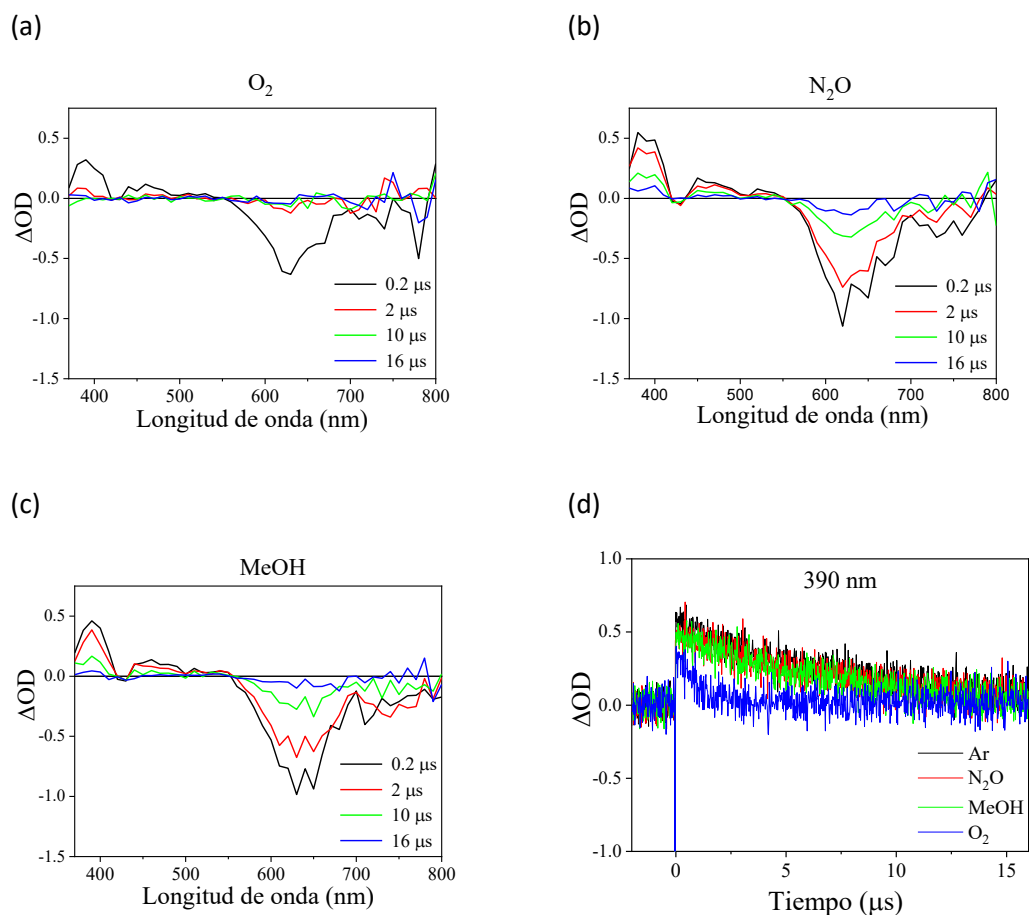


Figura 7.13. Espectros transitorios registrados a 200, 2000, 10000 y 16000 μs después de la excitación con láser de 355 nm de la solución de D₂O del clúster {Ta₆Br₁₂}²⁺ purgada con N₂ y en presencia de: a) O₂, b) N₂O y c) MeOH; d) el decaimiento de la señal se monitoreó a 390 nm para una solución purgada con Ar, O₂ y N₂O o añadiendo 50 μl de MeOH.

La disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia del clúster de tántalo debido a la presencia de O₂ en solución acuosa podría activar mecanismos competitivos de transferencia de energía y electrones, para conducir a la generación ROS en disolución acuosa. Para evaluar la posible producción de oxígeno singlete (¹O₂), se realizaron experimentos de fotólisis con destello láser en D₂O, analizando la reacción del {Ta₆Br₁₂}²⁺ en su estado triplete con O₂ en su estado fundamental (³O₂). Los espectros obtenidos (Figura 7.14) confirmaron que no se detectó ¹O₂ en las condiciones de medición, lo cual puede explicarse por el bajo rendimiento cuántico del proceso de cruce intersistema (ISC, por sus siglas en inglés) que sería responsable de una baja producción de ¹O₂ y la causa de su no detección.

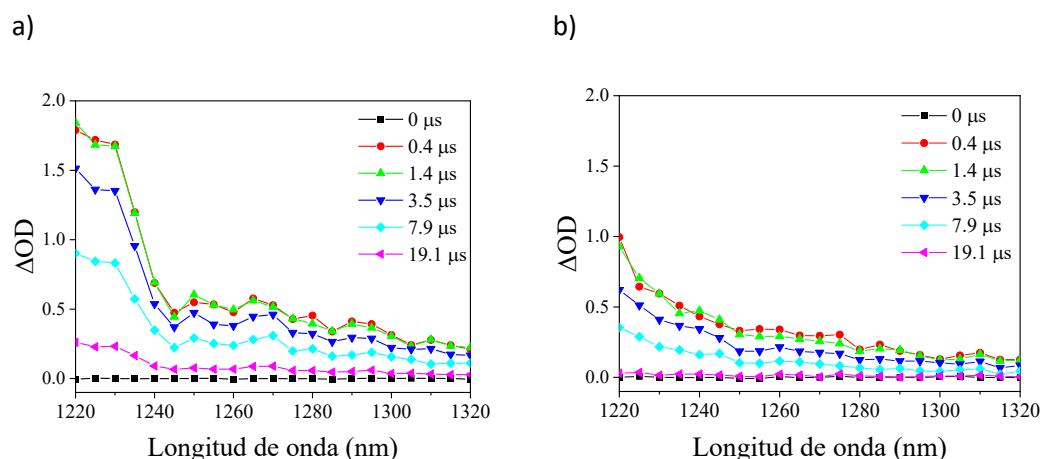


Figura 7.14. Espectros de emisión registrados después de la excitación con láser de 355 nm de la solución del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O en a) Ar y b) O_2 .

Con el fin de identificar otras ROS en solución que pudieran desactivar la emisión del clúster, se empleó, por una parte, luminol como indicador específico en la detección del radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$, rango lineal: 8.0 – 30 nM, límite de detección (LOD): 1.95 nM) y peróxido (O_2^{2-} , rango lineal: 0.6 – 3.0 mM, LOD: 18.0 nM).²⁹ El luminol reacciona con el $O_2^{\bullet-}$ fotogenerado *in situ*, para formar 3-aminoftalato en estado excitado y que emite luz al decaer a su estado fundamental. Por otra parte, se utilizó el ácido 3-coumarin carboxílico (3-CCA) para la detección específica del radical hidroxilo ($^{\bullet}OH$, rango lineal: >10 nM, LOD: 3 nM),³⁰ que podría generarse *in situ* por irradiación lumínica de las especies del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en D_2O .

La Figura 7.15 ilustra el efecto de la presencia de las especies del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en la fotoluminiscencia del luminol. En un experimento de control inicial, la irradiación de la solución acuosa de luminol (7 mM) muestra una pequeña banda de emisión centrada en 478 nm, proveniente del 3-aminoftalato excitado, que se genera debido a una producción menor de D_2O_2 por la luz en D_2O . El monitoreo de la emisión de la sonda con la irradiación de la mezcla Ta_6Br_{12} (0.3 mg/mL:7 mM) en tiempos más cortos revela un notable aumento de la intensidad de la banda en 478 nm. Estos resultados sugieren que la absorción de fotones por las especies del clúster Ta genera un estado excitado ($\{Ta_6Br_{12}\}^{2+*}$ (Ecuación 7.1) y que los electrones generados a partir de la oxidación del clúster (Ecuación 7.3) pueden reducir O_2 en D_2O , resultando en la producción del radical superóxido para este caso específico. Nuevamente, los espectros UV-Vis de la mezcla de reacción registrados antes y después de la irradiación (Figura 7.16) confirman que la oxidación del $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ se previene posiblemente debido a la presencia de $SnBr_2$ en solución. Por lo tanto, se lleva a cabo una

reacción fotocatalítica mediante la fotoexcitación de las especies del clúster {Ta₆Brⁱ₁₂}²⁺ seguida de la generación de O₂^{•-}.

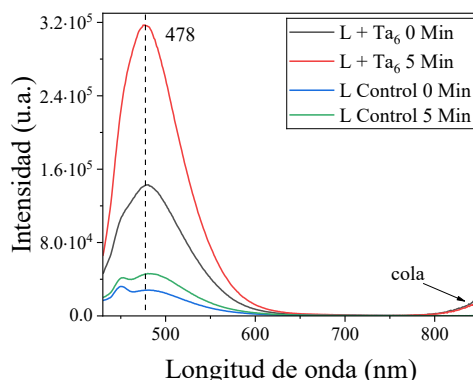


Figura 7.15. Espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario de soluciones de luminol en D₂O (7 mM) realizadas en ausencia y en presencia de las especies de clúster {Ta₆Brⁱ₁₂}²⁺ (0.3 mg·mL⁻¹). La longitud de onda de excitación se fijó en 404 nm. La emisión parcial en la región NIR-II es una característica distintiva de las especies {Ta₆Brⁱ₁₂}²⁺.

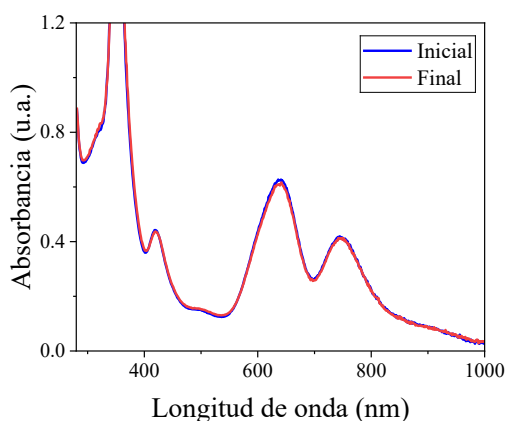
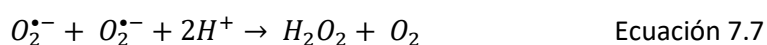
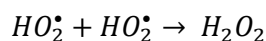


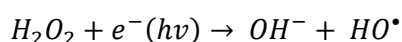
Figura 7.16. Espectros UV-Vis de las soluciones de {Ta₆Brⁱ₁₂}²⁺/luminol en D₂O antes y después de la irradiación.

Las ROS involucradas se pueden extrapolar a soluciones acuosas y pueden generarse *in situ* de acuerdo con las Ecuaciones 7.6-7.11. La determinación de la emisión del clúster (Figura 7.17), que se registró parcialmente dentro del límite de detección del detector UV-Vis, indica una disminución de la fotoluminiscencia después de 5 minutos de irradiación, lo que podría deberse a la generación de ROS.





Ecuación 7.10



Ecuación 7.11

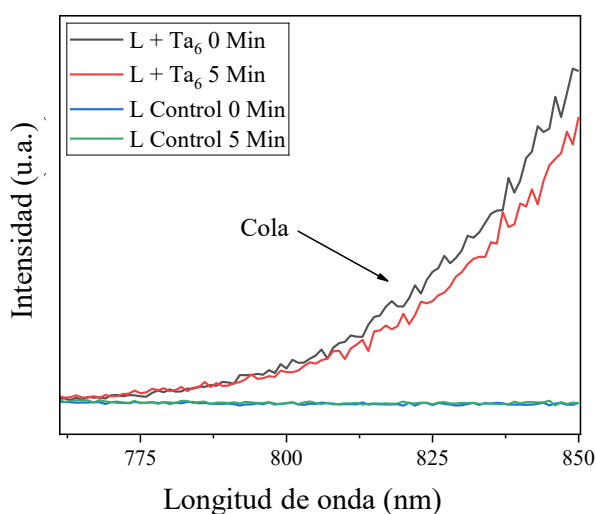


Figura 7.17. Espectros de luminiscencia en estado estacionario (región del clúster $Ta_6Br_{12}^{i2+}$ de 760 a 850 nm) de las soluciones de luminol (L) en D_2O .

El estudio de la relación entre los cambios de la emisión del clúster metálico y la producción de ROS con el tiempo se llevó a cabo en dos experimentos consecutivos y con un sistema de detección InGaAs (Este detector se usó porque es el idóneo para identificar una emisión en la región del infrarrojo). El primer ciclo de mediciones se realizó en una cubeta cerrada y el segundo ciclo en una cubeta abierta. Los espectros de fotoluminiscencia se muestran en la Figura 7.18a. En el tiempo cero, se observa la emisión característica de las especies del clúster $\{Ta_6Br_{12}^{i2+}\}$. La emisión del clúster fluctúa entre 4 y 8 minutos de tiempo de irradiación (zona 1, Figura 7.18b), pero después de 16 minutos, la intensidad de la emisión aumenta y se mantiene en su máximo hasta los 24 minutos de irradiación (zona 2, Figura 7.18b). Estos resultados indican que a medida que se consume el oxígeno inicialmente presente en la cubeta sellada, la acumulación de radicales $O_2^{\bullet-}$ disminuye la intensidad de la emisión del clúster. La demanda de oxígeno para generar estas especies disminuye después de cierto tiempo y, mientras que el luminol atrapa $O_2^{\bullet-}$, aumentando así su emisión, la cantidad de $O_2^{\bullet-}$ disminuye y se libera N_2 por descomposición del luminol, lo que finalmente permite que la emisión del clúster $\{Ta_6Br_{12}^{i2+}\}$ se recupere. Si la cubeta se abre al aire, permitiendo que el O_2 ingrese al sistema y el sistema se irradia nuevamente, la intensidad de emisión del clúster disminuye, lo que demuestra que la formación de ROS es el principal factor responsable de estos cambios en la fotoluminiscencia del clúster metálico.

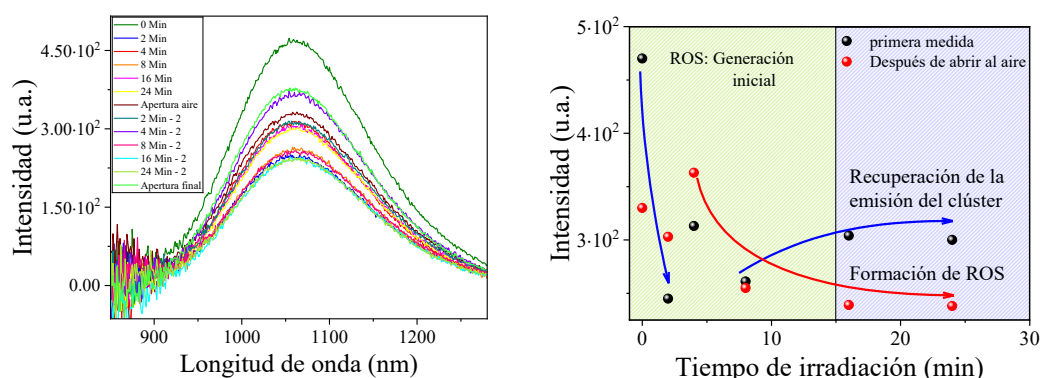


Figura 7.18. a) Fotoluminiscencia en estado estacionario del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ en soluciones de luminol/clúster. b) Representación del monitoreo de los máximos de emisión del clúster en función del tiempo.

En cuanto a los radicales hidroxilos ($\cdot OH$), éstos pueden generarse naturalmente en el sistema por la reacción entre un fotón y un grupo hidroxilo del agua y, de igual manera, los radicales $\cdot OD$ pueden formarse a partir de D_2O . En presencia de un fotocatalizador y luz, se espera la formación de especies $\cdot OH/\cdot OD$ a partir de los productos $O_2^{\cdot -}$ y H_2O_2/D_2O_2 en solución (ver Ecuación 7.11). La producción de $\cdot OH/\cdot OD$ también podría ser viable si las especies hidroxilo presentes en la solución transfieren electrones a los clústeres oxidados; sin embargo, el potencial redox requerido para este proceso no se puede alcanzar termodinámicamente, considerando las propiedades ópticas y redox de las especies del clúster $\{Ta_6Br_{12}\}^{n+}$ ($n = 2-4$).^{17,24}

Con el fin de verificar que $O_2^{\cdot -}$ es el principal inhibidor de la emisión, se realizaron experimentos con 3-CCA en la misma concentración de clúster de tántalo en D_2O (Figura 4.18). El 3-CCA es una molécula que tiende a formar diferentes especies de manera muy selectiva en presencia de $\cdot OH$. La interacción de las cumarinas con los éstos radicales puede dar lugar a productos de oxidación, algunos de los cuales podrían presentar propiedades fluorescentes diferentes al compuesto original, ya que emiten a distintas longitudes de onda.³⁰ El radical $\cdot OH$ puede reaccionar con 3-CCA alterando la estructura molecular del compuesto orgánico, lo que resulta en un desplazamiento batocrómico (>30 nm) de la banda de emisión original del 3-CCA. La emisión de cumarina medida en diferentes tiempos de irradiación, tanto con el clúster de tántalo como en su ausencia (Figuras 7.19a y 7.19b, respectivamente), tiende a disminuir en intensidad sin cambios significativos en las bandas (430 nm). La presencia de especies $\cdot OH$ desplaza el máximo de la señal inicial en 3 nm; sin embargo, después de 30 minutos de irradiación, no se detectan especies diferentes de las originalmente presentes.

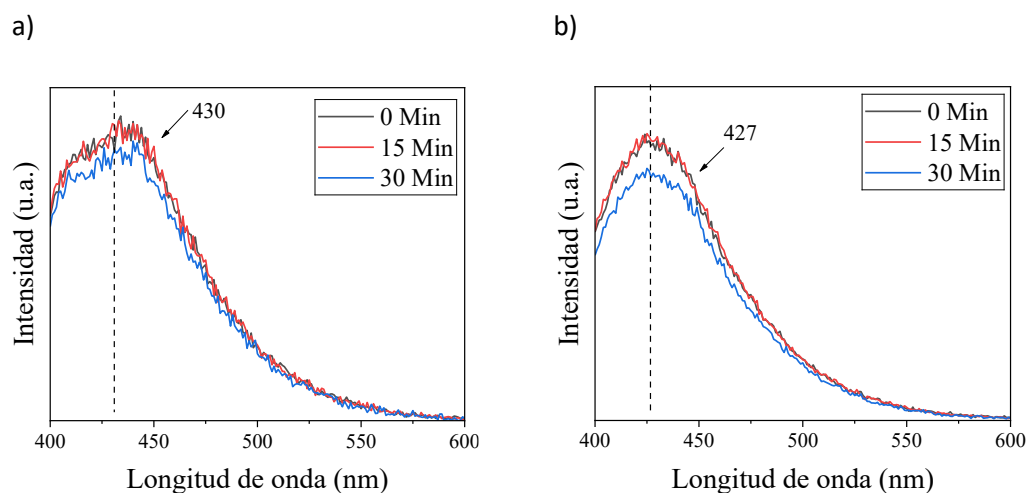


Figura 7.19. Espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario de soluciones de 3-CCA/D₂O en a) la presencia del clúster {Ta₆Br₁₂}²⁺ y b) la ausencia del clúster {Ta₆Br₁₂}²⁺.

De los resultados expuestos anteriormente, se deduce que en una solución acuosa expuesta al aire en presencia de la especie clúster mayoritaria en disolución, [Ta₆Br₁₂](H₂O)₆]²⁺, se generan principalmente O₂^{•-} y O₂²⁻, dado que no se detectó de manera confiable la producción de radicales hidroxilo.

7.5. Conclusiones

Las propiedades fotoluminiscentes de los complejos aqua/hidroxilo de {Ta₆Br₁₂}²⁺ en agua y agua deuterada se han determinado como una nueva propiedad óptica de los clústeres octaédricos del grupo V con halógenos. Estos complejos emiten dentro del rango NIR-II (900-1300 nm) al ser irradiados con luz desde el ultravioleta hasta el NIR-I. Su intensidad de emisión depende del entorno, de forma que en agua deuterada mejora notablemente con respecto a la registrada en agua.

Los espectros de excitación muestran que las transiciones del clúster metálico no dependen de la longitud de onda de irradiación cuando se trabaja en el rango NIR-II, lo que sugiere una flexibilidad única en su comportamiento lumínico. Los estudios de absorción transitoria revelaron dos bandas de absorción vinculadas a los estados excitados del clúster de tántalo.

Los análisis computacionales sugieren que la emisión observada se debe principalmente a una transición de fluorescencia. Esta fotoluminiscencia es particularmente sensible a la presencia y difusión de oxígeno, con una reducción parcial de aproximadamente un 20% en

la emisión del clúster cuando está presente O₂. Curiosamente, la emisión del clúster metálico no se ve afectada por otros desactivantes, como el metanol o el N₂O.

Los experimentos de extinción con oxígeno no demostraron la detección de ¹O₂, probablemente debido a la baja eficiencia del proceso de transferencia de energía por conversión intersistema. Sin embargo, se identificaron otras especies reactivas de oxígeno (ROS) mediante estudios fotoquímicos. El uso de luminol confirmó la generación de radicales peróxido y superóxido a través de un mecanismo de transferencia electrónica entre el clúster y el oxígeno, mientras que la prueba con 3-CCA no mostró evidencia de la formación de radicales hidroxilo.

Este estudio marca un avance significativo, abriendo la puerta a nuevas aplicaciones de los clústeres octaédricos de tántalo, especialmente en áreas como la bioimagen por fluorescencia y la terapia fotodinámica (PDT, por sus siglas en inglés) en medicina y biología. Además, ofrece perspectivas prometedoras para su uso en la fotocatálisis, especialmente en la eliminación de contaminantes que se encuentran en medios acuáticos.

7.6. Referencias

- (1) Segura-Sanchis, E.; Moreno, A.; Ramiro-Manzano, F.; Fenollosa, R.; Feliz, M.; Atienzar, P. Optoelectronic Properties of Octahedral Molybdenum Cluster-Based Materials at a Single Crystal Level. *Dalton Tran.* **2023**, 52 (47), 17818. <https://doi.org/10.1039/d3dt02501b>.
- (2) Neaime, C.; Amela-Cortes, M.; Grasset, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Dierre, B.; Mortier, M.; Takei, T.; Takahashi, K.; Haneda, H.; Verelst, M.; Lechevallier, S. Time-Gated Luminescence Bioimaging with New Luminescent Nanocolloids Based on $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$ Metal Atom Clusters. *PCCP*. **2016**, 18 (43), 30166. <https://doi.org/10.1039/c6cp05290h>.
- (3) Kamiguchi, S.; Nagashima, S.; Chihara, T. Characterization of Catalytically Active Octahedral Metal Halide Cluster Complexes. *Metals (Basel)*. **2014**, 4 (2), 84. <https://doi.org/10.3390/met4020084>.
- (4) Nagashima, S.; Kamiguchi, S.; Chihara, T. Catalytic Reactions over Halide Cluster Complexes of Group 5–7 Metals. *Metals*. **2014**, 235. <https://doi.org/10.3390/met4020235>.
- (5) Ghosh, R. N.; Baker, G. L.; Ruud, C.; Nocera, D. G. Fiber-Optic Oxygen Sensor Using Molybdenum Chloride Cluster Luminescence. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 2885. <https://doi.org/10.1063/1.125180>.
- (6) Nock, V.; Blaikie, R. J.; David, T. Patterning, Integration and Characterisation of Polymer Optical Oxygen Sensors for Microfluidic Devices. *Lab. Chip*. **2008**, 8 (8), 1300. <https://doi.org/10.1039/b801879k>.
- (7) Vorotnikov, Y. A.; Pozmogova, T. N.; Solovieva, A. O.; Miroshnichenko, S. M.; Vorontsova, E. V.; Shestopalova, L. V.; Mironov, Y. V.; Shestopalov, M. A.; Efremova, O. A. Luminescent Silica Mesoparticles for Protein Transduction. *Mat. Sci. Eng. C*. **2019**, 96, 530. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.056>.
- (8) Mikhaylov, M. A.; Sokolov, M. N. Molybdenum Iodides – from Obscurity to Bright Luminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4181. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900630>.
- (9) Szczepura, L. F.; Edwards, J. A.; Cedeño, D. L. Luminescent Properties of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Clusters Containing Thiolate Ligands. *J. Clust. Sci.* **2009**, 20, 105. <https://doi.org/10.1007/s10876-008-0214-5>.
- (10) Fan, W.; Zhang, Q.; Wang, Y. Semiconductor-Based Nanocomposites for Photocatalytic H_2 Production and CO_2 Conversion. *PCCP*. **2013**, 15 (8), 2632. <https://doi.org/10.1039/c2cp43524a>.
- (11) Yang, F.; Zhang, Q.; Huang, S.; Ma, D. Recent Advances of near Infrared Inorganic Fluorescent Probes for Biomedical Applications. *J. Mater. Chem. B*. **2020**, 8 (35), 7856. <https://doi.org/10.1039/d0tb01430c>.
- (12) Volostnykh, M. V.; Mikhaylov, M. A.; Sinelshchikova, A. A.; Kirakosyan, G. A.; Martynov, A. G.; Grigoriev, M. S.; Piryazev, D. A.; Tsivadze, A. Y.; Sokolov, M. N.; Gorbunova, Y. G. Hybrid Organic-Inorganic Supramolecular Systems Based on a Pyridine End-Decorated Molybdenum(II) Halide Cluster and Zinc(II) Porphyrinate. *Dalton Trans.* **2019**, 48 (5), 1835. <https://doi.org/10.1039/c8dt04452j>.
- (13) Efremova, O. A.; Vorotnikov, Y. A.; Brylev, K. A.; Vorotnikova, N. A.; Novozhilov, I. N.; Kuratieva, N. V.; Edeleva, M. V.; Benoit, D. M.; Kitamura, N.; Mironov, Y. V.; Shestopalov, M. A.; Sutherland, A. J.

- Octahedral Molybdenum Cluster Complexes with Aromatic Sulfonate Ligands. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (39), 15427. <https://doi.org/10.1039/c6dt02863b>.
- (14) Szczepura, L. F.; Ketcham, K. A.; Ooro, B. A.; Edwards, J. A.; Templeton, J. N.; Cedeño, D. L.; Jircitano, A. J. Synthesis and Study of Hexanuclear Molybdenum Clusters Containing Thiolate Ligands. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (16), 7271. <https://doi.org/10.1021/ic800613d>.
- (15) Vorotnikova, N. A.; Vorotnikov, Y. A.; Shestopalov, M. A. Functional Materials Containing Luminescent Octahedral Halide Clusters of Molybdenum and Tungsten: Diversity of Synthetic Approaches and Binding Modes. *Coord. Chem. Rev.* **2024**, 500. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215543>.
- (16) Xie, T.; Friedrich, A.; Lochbrunner, S.; Köckerling, M. Syntheses, Structures, and Luminescence Properties of New Octahedral Cluster Complexes with Terminal Phenolate Ligands: [K(H₂O)(CH₃OH)₃]₂[Ph₄P]₂[M₆Cl₁₂(O–C₆H₄–F)₆] (M = Nb, Ta; Ph = Phenyl). *J. Clust. Sci.* **2015**, 26 (1), 223. <https://doi.org/10.1007/s10876-014-0761-x>.
- (17) Nancy E. Cooke; Theodore Kuwana; James H. Espenson. Electrochemistry of Tantalum Bromide Cluster Compound. *Inorg. Chem.* **1971**, 10 (5). <https://doi.org/10.1021/ic50099a047>.
- (18) Wilmet, M.; Lebastard, C.; Sciortino, F.; Comby-Zerbino, C.; MacAleese, L.; Chiro, 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. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (23), 8002. <https://doi.org/10.1039/d0dt04200e>.
- (19) 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 Mater.* **2017**, 5 (32), 8160. <https://doi.org/10.1039/c7tc01964e>.
- (20) Cao, J.; Zhu, B.; Zheng, K.; He, S.; Meng, L.; Song, J.; Yang, H. Recent Progress in NIR-II Contrast Agent for Biological Imaging. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, 7. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00487>.
- (21) Wang, S.; Zhang, C.; Fang, F.; Fan, Y.; Yang, J.; Zhang, J. Beyond Traditional Light: NIR-II Light-Activated Photosensitizers for Cancer Therapy. *J. Mater. Chem. B.* **2023**, 11 (35), 8315. <https://doi.org/10.1039/d3tb00668a>.
- (22) Nguyen, N. T. K.; Lebastard, C.; Wilmet, M.; Dumait, N.; Renaud, A.; Cordier, S.; Ohashi, N.; Uchikoshi, T.; Grasset, F. A Review on Functional Nanoarchitectonics Nanocomposites Based on Octahedral Metal Atom Clusters (Nb₆, Mo₆, Ta₆, W₆, Re₆): Inorganic 0D and 2D Powders and Films. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2022**, 23 (1), 547. <https://doi.org/10.1080/14686996.2022.2119101>.
- (23) Kirakci, K.; Shestopalov, M. A.; Lang, K. Recent Developments on Luminescent Octahedral Transition Metal Cluster Complexes towards Biological Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 481, 215048. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215048>.
- (24) Vogler, A.; Kunkely, H. Photolysis of the Tantalum Cluster Ta₆Br₁₂²⁺ in Aqueous Acidic Solution. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1460. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic00178a012>.

- (25) Koknat, F. W.; Parsons, J. A.; Vongvusharintra, A. Metal Cluster Halide Complexes. I. Efficient Synthesis of Hydrated Hexanuclear Niobium and Tantalum Cluster Halides $M_6X_{14} \cdot 8H_2O$. *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (1), 1699.
- (26) Hay, D. N. T.; Messerle, L. Low-Temperature, High Yield Synthesis, and Convenient Isolation of the High-Electron-Density Cluster Compound $Ta_6Br_{14} \cdot 8H_2O$ for Use in Biomacromolecular Crystallographic Phase Determination. *J. Struct. Biol.* **2002**, *139*, 147. [https://doi.org/10.1016/S1047-8477\(02\)00501-4](https://doi.org/10.1016/S1047-8477(02)00501-4).
- (27) Tuite, E. M.; Rose, D. B.; Ennis, P. M.; Kelly, J. M. Influence of Polystyrenesulfonate on Electron Transfer Quenching of Ruthenium Trisbipyridine Luminescence by Viologens: Non-Covalent Assembly and Covalent Tethering of the Ruthenium Complex. *PCCP.* **2012**, *14* (10), 3681. <https://doi.org/10.1039/c2cp23597h>.
- (28) Montalti, Marco.; Credi, Alberto.; Prodi, Luca.; Gandolfi, M. Teresa.; Michl, Josef.; Balzani, Vincenzo. *Handbook of Photochemistry*; CRC/Taylor & Francis, **2006**.
- (29) Yu, W.; Zhao, L. Chemiluminescence Detection of Reactive Oxygen Species Generation and Potential Environmental Applications. *TrAC.* **2021**, *136*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116197>.
- (30) Louit, G.; Foley, S.; Cabillic, J.; Coffigny, H.; Taran, F.; Valleix, A.; Renault, J. P.; Pin, S. The Reaction of Coumarin with the OH Radical Revisited: Hydroxylation Product Analysis Determined by Fluorescence and Chromatography. *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *72* (2–3), 119. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.007>.

8. Conclusiones Generales

En los capítulos desarrollados en esta tesis de investigación se ha demostrado la efectividad y viabilidad de la síntesis e inmovilización de clústeres octaédricos halogenados, específicamente de Mo y Ta, sobre soportes grafiticos como nitruros de carbono dopado con hierro (Fe-g-C₃N₄) y óxido de grafeno (OG). La hibridación de estos materiales no alteró la integridad estructural y optimizó sus propiedades fisicoquímicas, tal como se evidenció mediante diversas técnicas espectroscópicas, estructurales y morfológicas.

Los materiales híbridos estudiados presentan un comportamiento fotocatalítico mejorado en procesos de conversión de energía relevantes. Por una parte, los nanohíbridos Mo₆/Fe-g-C₃N₄ demostraron una alta eficiencia en la fotorreducción selectiva de CO₂ a CO y se alcanzaron rendimientos significativos, en comparación con otros catalizadores conocidos para esta transformación, con una selectividad de hasta el 88%, con materiales con bajas proporciones de hierro y Mo₆ (<1% m/m). Por otra parte, los clústeres de Ta₆ y los materiales nanoestructurados de Ta₆ anclados sobre OG, manifestaron una actividad fotocatalítica relevante en la HER, tanto en fase homogénea como heterogénea, con rendimientos superiores a los descritos en la literatura para sistemas basados en Ta e incluso comparables a los alcanzados con metales nobles.

Los materiales híbridos mostraron una sinergia en la interacción clúster-soporte que favorece la transferencia electrónica y la separación de portadores de carga, lo que se traduce en una mejora significativa del rendimiento fotocatalítico en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) a partir de agua. Tanto en condiciones homogéneas como heterogéneas, los clústeres metálicos demostraron una notable actividad, alcanzando productividades considerables y manteniendo su capacidad catalítica tras varios ciclos de reacción. En particular, los nanohíbridos basados en Ta₆ exhibieron una alta estabilidad estructural y una excelente capacidad de reutilización, mientras que en los sistemas con clústeres de Mo₆ se observó cierta descomposición tras usos repetidos, lo que derivó en una pérdida progresiva de eficiencia catalítica. Estos resultados confirman el potencial de los clústeres metálicos, especialmente los de Ta₆, como plataformas versátiles y duraderas para la generación sostenible de hidrógeno.

Los estudios de luminiscencia de los clústeres bromados de Ta₆ en agua demostraron por primera vez la emisión característica de la unidad clúster en el intervalo NIR-II (900–1300 nm). Esta emisión es particularmente intensa en agua deuterada y es sensible a atmósferas oxigenadas. La fotoluminiscencia se atribuye fundamentalmente a una transición de fluorescencia, lo que abre nuevas oportunidades en aplicaciones de bioimagen. Se ha demostrado que los clústeres bromados de Ta₆ en agua promueven la generación de determinados ROS, lo cual es relevante en terapia fotodinámica y degradación de contaminantes en medios acuáticos.

En conjunto, esta investigación pone de manifiesto el alto potencial de los clústeres octaédricos halogenados de molibdeno y tántalo en el desarrollo de materiales híbridos multifuncionales para aplicaciones en conversión de energía y medioambientales. La combinación de estrategias sintéticas simples, estabilidad estructural, eficiencia catalítica y propiedades ópticas avanzadas posiciona a estos nanomateriales como plataformas prometedoras para futuras aplicaciones en conversión de energía y tecnologías emergentes en el ámbito biomédico y fotocatalítico.

9. Lista de Publicaciones

Octahedral Tantalum Bromide Clusters as Catalysts for Light-Driven Hydrogen Evolution

Hernández, J. S.; Guevara, D.; Shamshurin, M.; Benassi, E.; Sokolov, M. N.; Feliz, M. Octahedral Tantalum Bromide Clusters as Catalysts for Light-Driven Hydrogen Evolution. *Inorg. Chem.* **2023**, 62 (46), 19060–19069.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03045>.

Nanostructured Hybrids Based on Tantalum Bromide Octahedral Clusters and Graphene Oxide for Photocatalytic Hydrogen Evolution

Hernández, J. S.; Shamshurin, M.; Puche, M.; Sokolov, M. N.; Feliz, M. Nanostructured Hybrids Based on Tantalum Bromide Octahedral Clusters and Graphene Oxide for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Nanomaterials*. **2022**, 12 (20), 3647.
<https://doi.org/10.3390/nano12203647>.

Luminescence and Generation of Reactive Oxygen Species in Solution by Ta₆Br₁₂ Clusters

Hernández, J. S.; Atienzar, P.; Shamshurin, M.; Benassi, E.; Sokolov, M. N.; Feliz, M. Luminescence and Generation of Reactive Oxygen Species in Solution by Ta₆Br₁₂ Clusters. *Chem. Eur. J.* **2025**, 31, e202403384. <https://doi.org/10.1002/chem.202403384>.

Efficient and Selective Photocatalytic Transformation of CO₂ to CO with Mo₆ Clusters Supported on Fe-Doped g-C₃N₄

Hernández, J. S.; Feliz, M. Efficient and Selective Photocatalytic Transformation of CO₂ to CO with Mo₆ Clusters Supported on Fe-Doped g-C₃N₄. *ACS Appl Energy Mater.* **2025.**, en prensa. <https://doi.org/10.1021/acsaem.5c02019>.

