

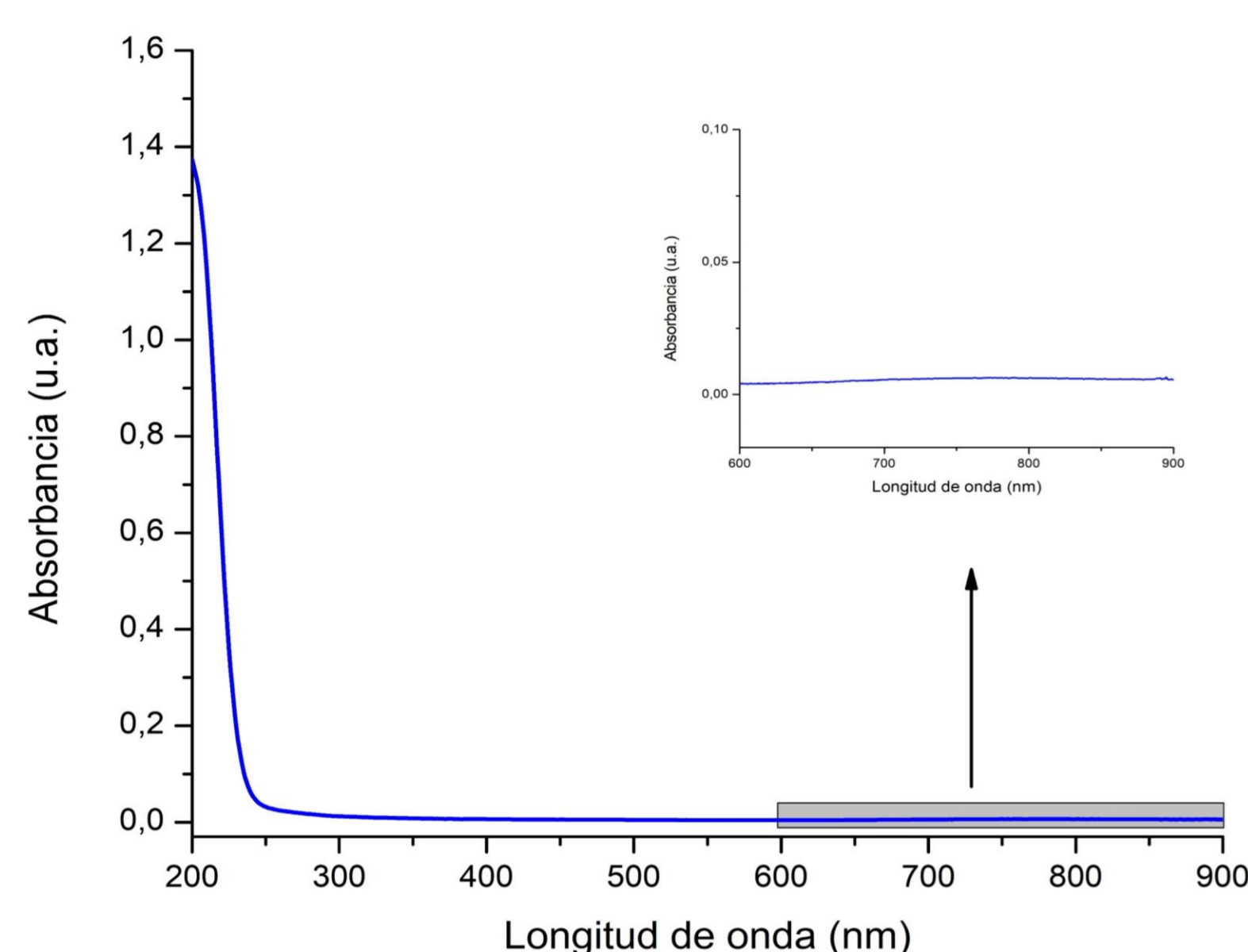
SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS METÁLICAS SUBNANOMÉTRICAS

Goitia, Helen¹; Bava, Yanina¹; Silveira, Joaquin¹; Giovanetti, Lisandro ¹; Requejo, Félix¹

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP-CONICET), La Plata, Buenos Aires, Argentina.
hgoitia@gmail.com



1.- Identificación AQC's por Espectroscopia UV-Vis

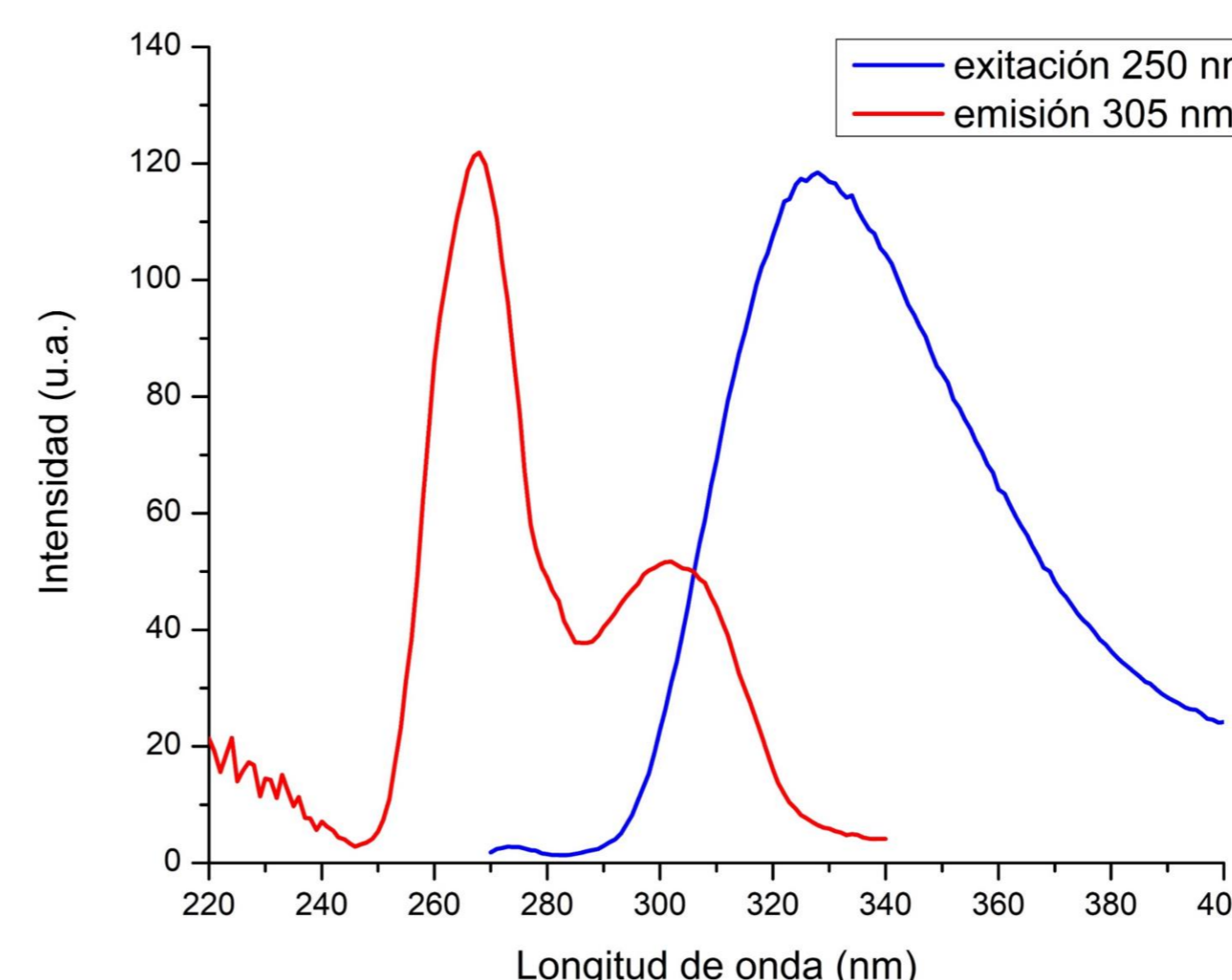


Mediante la medida del espectro de absorbancia UV-Visible de una muestra de Cu-AQCs en estudio, se observa la presencia de una banda de absorción debida a la presencia de AQC's y la ausencia del plasmón característica de NPs en la región de 400-900 nm.

Es conocido que los AQC's, aglomerados atómicos con tamaños inferiores a 1-2 nm, presentan niveles discretos de energía por efecto cuántico. De esta manera, la presencia de una banda de absorbancia de "tipo molecular" en el espectro es asignada a la transición HOMO-LUMO, cuya energía aumenta con la disminución del tamaño de los AQC's.

Los Atomic Quantum Clusters (AQC's) de metales consisten en grupos de átomos, de composición bien definida, de unos pocos átomos con estructuras geométricas estables. Se caracterizan por tener diámetros inferiores al nanómetro, lo que les confiere propiedades físicoquímicas diferentes a las conocidas para los materiales masivos o incluso a los nanoparticulados.[1] El objetivo de este trabajo es mostrar una metodología sencilla para sintetizar y caracterizar los AQC's, mediante el uso de cinco técnicas experimentales: espectroscopia UV-visible, espectroscopia de Fluorescencia, espectroscopia de reflectancia difusa, Colorimetría y plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

2.- Estudios de Nuclearidad por Espectroscopia de Fluorescencia



Comparando los valores experimentales con los valores estimados por el modelo de Jellium se asignan en la tabla tamaños de AQC's a cada banda. El rango de fluorescencia del espectro indica que hay una dispersión de tamaños presentes en la muestra, desde 5 hasta 11 átomos.

A partir de la medida del espectro de fluorescencia de la muestra de AQC's, es posible determinar la energía de la banda de emisión, para luego estimar la nuclearidad o tamaño de los AQC's. El comportamiento de tipo molecular que presentan los AQC's, debido a sus niveles discretos de energía, les confiere la posibilidad de transiciones electrónicas intrabanda discretas y dependientes del tamaño. La relación entre la energía del *bandgap* (E_g) y el tamaño del aglomerado se puede correlacionar mediante el modelo de Jellium.[3]

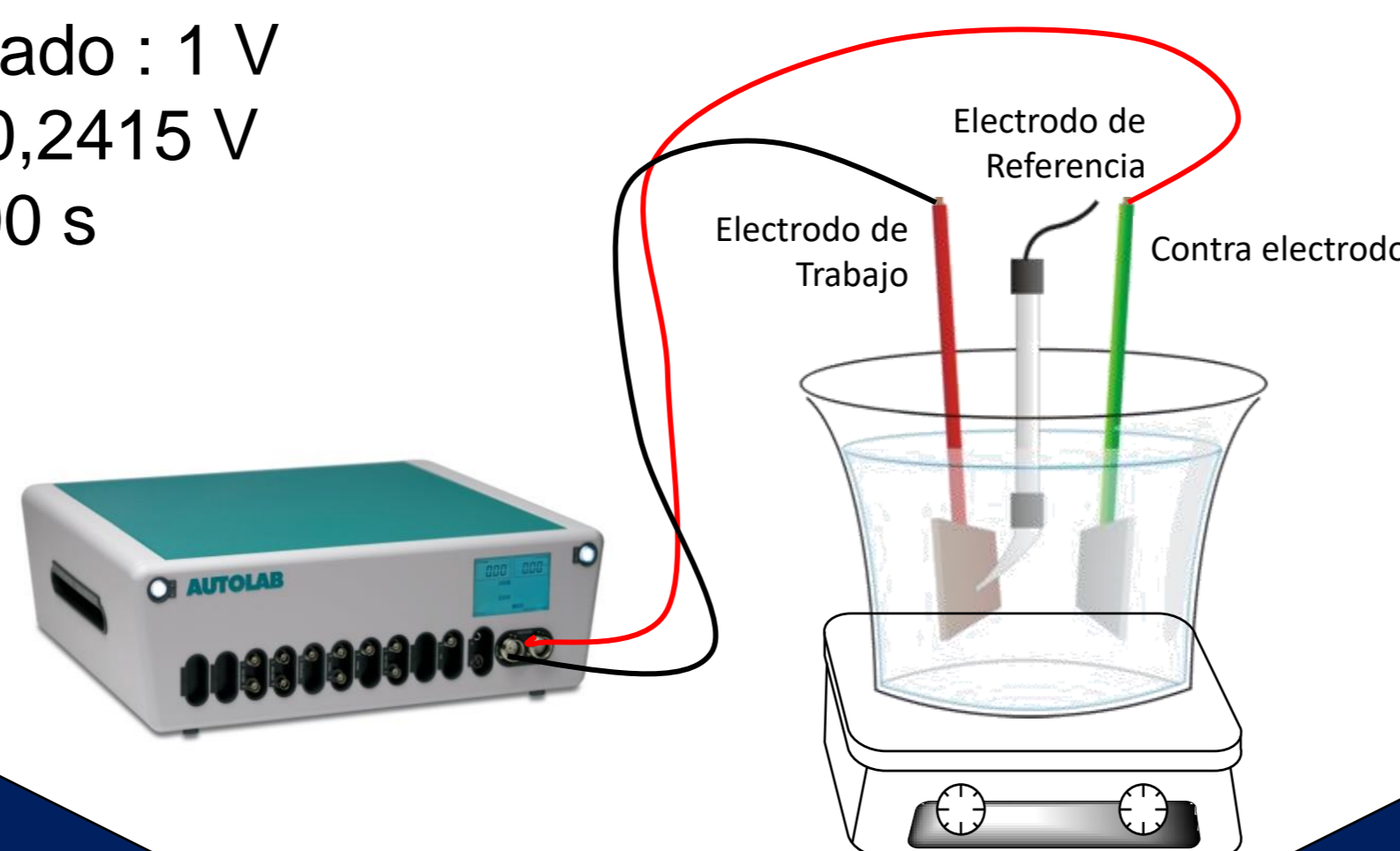
Estimación del tamaño vs Energía de band gap

AQC	n° átomos	Banda (nm)	AQC	n° átomos	Banda (nm)
Cu9	9	368	Cu5	5	303
Cu10	10	382	Cu6	6	322
Cu11	11	394	Cu7	7	339
			Cu8	8	354

SÍNTESIS DE Cu-AQC's

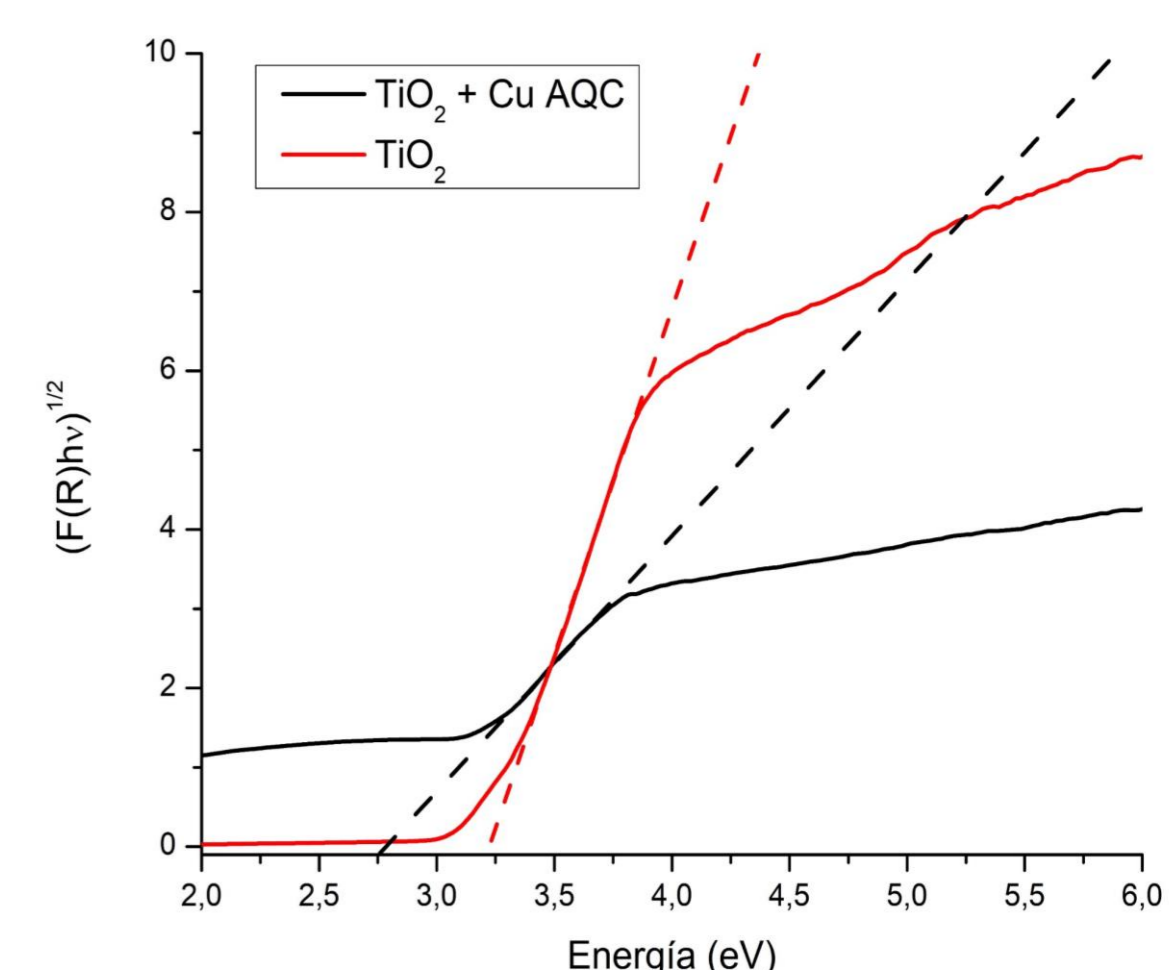
La síntesis de Cu-AQC's se realizó por vía electroquímica, (ver figura). La celda estaba compuesta por dos electrodos de cobre metálico, uno como electrodo de trabajo y otro como contraelectrodo, y como referencia un electrodo de hidrógeno.[2] Se aplicó el potencial por el tiempo indicado. La solución resultante se concentró a un volumen de 5 mL.

Vaplicado : 1 V
Vref: 0,2415 V
T: 1000 s



Un paso clave es el control de actividad de Cu-AQC. Se trata de un ensayo rápido en el cual se puede evidenciar la presencia de AQC en la muestra a través de la observación visual de un fenómeno típico de este tipo de especies subnanométricas que consiste en el corrimiento del *bandgap* a menores energías de un semiconductor como el TiO₂. Se muestra una fotografía de la muestra AQC/TiO₂ y Blanco-TiO₂.

3.- Control de Actividad por Reflectancia Difusa



Se observa el cambio de coloración de blanco a amarillo característico del corrimiento del *bandgap* del TiO₂. [4]

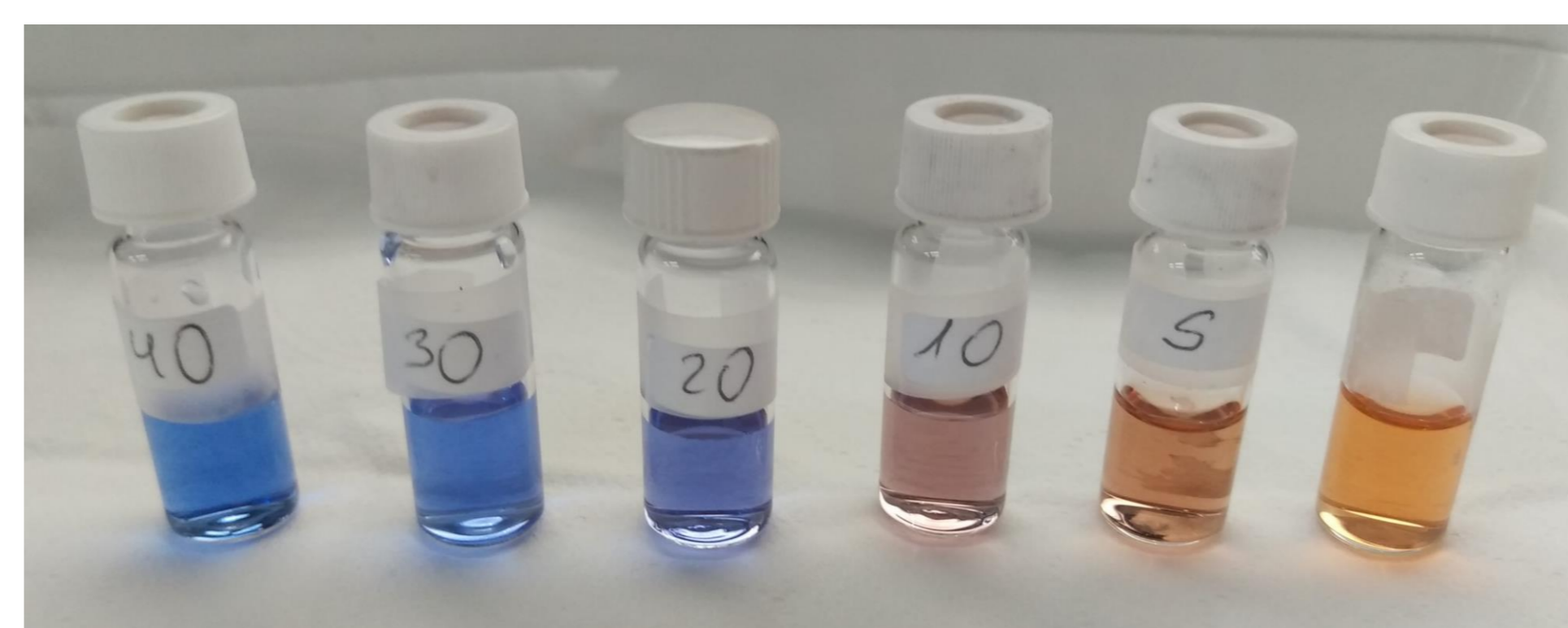
5.- Cuantificación de Cu total y Cu-AQC

La determinación de la concentración de cobre total presente en la muestra de AQC se realizó mediante el análisis por ICP-OES. Se analizó por duplicado la muestra y se determinó que la concentración de cobre total presente es de 1,56 ppm. Como primera estimación, se puede realizar el cálculo mediante la diferencia directa entre los valores de cobre total e iones en solución: $[Cu - Cu^{+2}]$. Luego, es posible realizar una segunda estimación un poco más precisa con los datos estimados para la nuclearidad de la muestra obtenida de los espectros de fluorescencia, dividiendo esta diferencia por el número de átomos que constituyen el agregado: $[Cu_n] = ([Cu^{+2}] - [Cu]) / N$

Muestra	N	[Cu _{total}] ppm	[Cu ⁺²] ppm	[Cu _{AQC}] ppm	$[Cu_n] = ([Cu_{total}] - [Cu^{+2}]) / N$ ppm
Cu-AQC	5-11	1,56	0,39	1,17	0,15

El valor estimado para la concentración de Cu-AQC es de 1,17 ppm, mientras que la concentración de Cu⁺² representa un 25% del total estimado.

Para la cuantificación de la concentración de Cu⁺² se utilizó el método espectrofotométrico ZinCon, en donde el reactivo forma un complejo coloreado con los iones de cobre que se encuentran en la solución.



En la foto se puede observar la variación del color en función de la concentración. La determinación se realizó por triplicado, obteniéndose una concentración de 0,39 ppm de iones Cu⁺² en la muestra de Cu-AQC's.

Otra alternativa que se podría utilizar para la determinación de la concentración de los iones cobre en la muestra en estos sistemas es la titulación por yodometría.

CONCLUSIONES

Con todos estos análisis realizados, se logró corroborar la presencia de AQC de cobre en la muestra, la cual presenta una dispersión de tamaños entre 5 y 11 átomos. Es posible descartar la presencia de NPs en dicha muestra y se evidenció la presencia de Cu₅ activos por interacción con TiO₂. De esta manera, se puede concluir que con el uso técnicas experimentales sencillas adecuadas, que brindan información parcial y complementaria, se puede tener información certera de un sistema complejo como lo son los AQC's.

4.- Cuantificación de iones Cu +2

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] Calvo Fuentes, J.; Rivas Rey, J.; López-Quintela, M. A. *Encyclopedia of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2012.
- [2] Huseyinova, S.; Blanco, J.; Requejo, F. G.; Ramallo-López, J. M.; Blanco, M. C.; Buceta, D.; López-Quintela, M. A. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120 (29), 15902–15908.
- [3] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., *Solid State Physics*, Saunders, 1976.
- [4] Lara-Castells, M.P.; Hauser, A.; Ramallo-López, J.M.; Buceta, D.; Giovanetti, L.; López-Quintela, M. L.; Requejo, F. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 7489-7500.
- [5] Säbel, C.; Neureuther, J.; Siemann, S., *Analytical Biochemistry* (2010) 397, 218–226.