

## De la nanoestructura al átomo: la revolución silenciosa de la catálisis

*M. Arturo López Quintela*

Departamento de Química Física  
Grupo NANOMAG, IMATUS  
Universidad de Santiago de Compostela

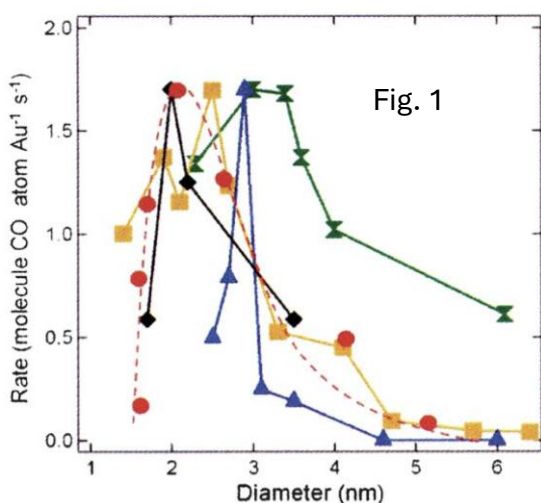
La catálisis es uno de los pilares fundamentales de la química moderna y de la industria. En las últimas décadas hemos asistido a una transformación profunda: la transición desde los materiales catalíticos convencionales hacia sistemas que operan en el régimen nanométrico. Este cambio no es únicamente una mera disminución de tamaño; es una transformación profunda que altera la naturaleza misma del catalizador.

Al reducir la escala, la relación superficie-volumen aumenta drásticamente, exponiendo un mayor número de átomos activos y mejorando de forma notable la actividad catalítica. Gracias a esta estrategia ha sido posible disminuir la cantidad necesaria de metales nobles - como el Pt- manteniendo prestaciones catalíticas elevadas y reduciendo considerablemente los costes.

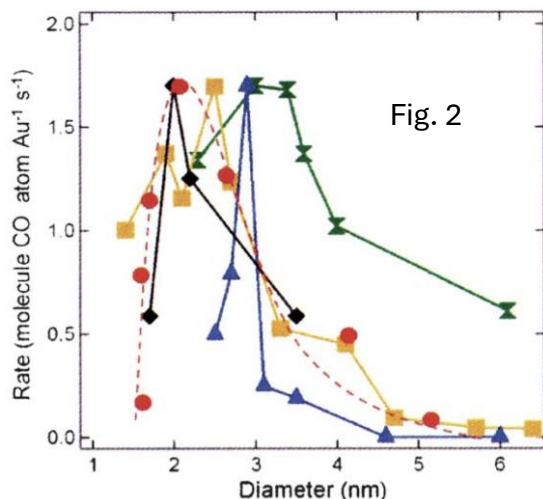
Un ejemplo ilustrativo del impacto de la nanoescala lo encontramos en materiales no nobles con energías de oxidación muy elevadas. Al transformar estos sólidos en nanopartículas (NPs), su oxidación libera una gran cantidad de energía en muy poco tiempo al contacto con el aire. Esto ha permitido su uso como combustibles altamente eficientes en tecnologías de propulsión aeroespacial, sustituyendo a materiales tradicionales como el hidrógeno.

Pero esta evolución nos plantea una pregunta fundamental: **¿existe un límite en la reducción del tamaño para mejorar las propiedades de un material?** La respuesta es sí. Los estudios experimentales muestran que la actividad catalítica alcanza un máximo

alrededor de los **3 nanómetros**. Por debajo de esas dimensiones, como puede observarse en la Figura 1 (ref. 1) para la oxidación selectiva de alcohol bencílico sobre nanopartículas de Pd, la actividad disminuye con rapidez y se vuelve prácticamente nula por debajo de los 2 nm.



Este comportamiento excepcional revela que las propiedades fisicoquímicas cambian de manera cualitativa en ese rango crítico. De hecho, metales considerados históricamente inertes, como el oro, muestran una actividad catalítica notable cuando sus nanopartículas alcanzan tamaños próximos a 3 nm, tal y como ilustran los resultados en la reducción de CO<sub>2</sub> (Figura 2, ref. 2). Estos hallazgos abrieron la puerta al uso catalítico de materiales que anteriormente se consideraban inapropiados para tales fines.

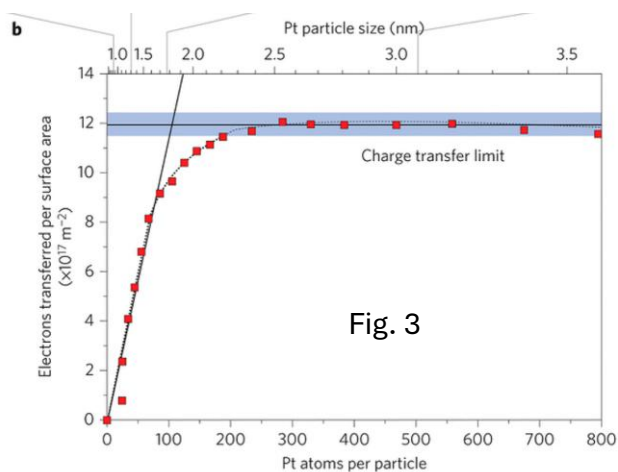


Otro aspecto fascinante es que, optimizando tamaño y composición, se pueden generar nanomateriales capaces de **imitar funciones enzimáticas naturales**, dando lugar a **nanoenzimas** más estables y resistentes a condiciones extremas que sus equivalentes biológicos (ref. 3).

Debemos resaltar aquí que, en los últimos años, el uso de **electrones calientes** en catálisis ha emergido como una estrategia prometedora para activar reacciones químicas de forma altamente selectiva. Estos electrones,

generados en nanoestructuras (tales como agregados de NPs metálicas) mediante fotoexcitación de los plasmones superficiales poseen energías muy superiores a las térmicas convencionales. Gracias a ello, pueden inyectarse en moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador y desencadenar transformaciones químicas **sin necesidad de superar las barreras de activación por vía térmica**. Este enfoque abre la puerta a nuevas rutas catalíticas más eficientes, controlables mediante luz y potencialmente operables en condiciones más suaves que la catálisis tradicional. En conjunto, los electrones calientes representan un puente entre catálisis heterogénea y fotocatalisis avanzada, ampliando de forma notable el alcance de las reacciones impulsadas por nanoestructuras metálicas (ref. 4)

Sin embargo, las Figuras 1 y 2 revelan que por debajo de  $\sim 3$  nm las propiedades catalíticas de muchas nanopartículas desaparecen. Para comprender este fenómeno es esencial considerar su estabilidad. Las nanopartículas son intrínsecamente menos estables que las partículas micro- o macroscópicas debido a su elevada energía superficial. Tienden a aglomerarse e incluso a fundirse a temperaturas relativamente bajas, por lo que deben protegerse mediante ligandos. Estos ligandos evitan su sinterización, pero pueden bloquear el acceso de las moléculas reactantes a la superficie activa. Por ello, en catálisis heterogénea se depositan sobre sustratos que estabilizan las nanopartículas y, además, modifican —a veces de forma determinante— sus propiedades catalíticas.

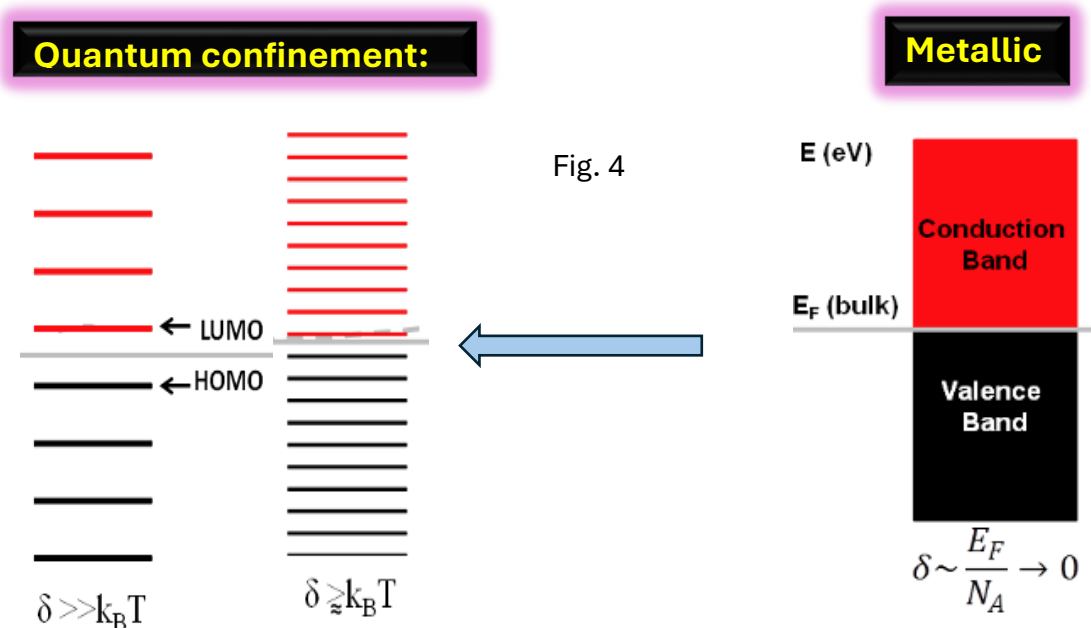


Para entender qué ocurre por debajo del límite crítico ( $\sim 2,5-3$  nm) podemos analizar la interacción entre nanopartículas de Pt y un sustrato de óxido de cerio (Figura 3, ref. 5). A partir de unos 2,5 nm, la estructura electrónica del Pt no cambia; sin embargo, al descender por debajo de ese tamaño, la transferencia electrónica entre el metal y el soporte se reduce drásticamente, acompañada de una

pérdida abrupta de actividad catalítica. Esto se produce cuando las partículas contienen menos de  $\sim 200$  átomos.

Ahora bien, la desaparición de actividad a escala nanoparticulada no implica que no exista actividad catalítica en sistemas aún más pequeños. Al contrario: cuando continuamos reduciendo el tamaño entramos en un nuevo territorio científico, el de los **nanoclústeres (NCs)**. Estos sistemas presentan propiedades químicas inéditas, propias de su carácter intermedio entre un átomo/molécula y una nanopartícula metálica.

La razón de este cambio radical reside en el **confinamiento cuántico**. A escalas inferiores a unos 2 nm (correspondientes a  $\approx 200$  átomos), los electrones dejan de comportarse como en un metal ya que el confinamiento origina una separación de los niveles energéticos, siendo el confinamiento -y por tanto la separación de los niveles- mayor a medida que disminuye el tamaño. El modelo de *Jellium*, que supone que el NC es como una especie de "super-átomo", permite predecir de forma aproximada la separación de los niveles electrónicos ( $E_g$ ) cerca del nivel de Fermi del metal ( $E_F$ ) mediante la siguiente fórmula:  $E_g = E_F N^{-1/3}$ , siendo N el número de átomos del NC. Así, este sencillo modelo nos permite predecir la separación de los niveles HOMO (orbital ocupado de mayor energía) y LUMO (orbital desocupado de menor energía) en función del número de átomos del clúster para cualquier metal (Figura 4, ref. 6), permitiendo anticipar sus propiedades ópticas, electrónicas y



catalíticas. Dentro de estas propiedades podemos resaltar la luminiscencia. El hecho de que la energía  $E_g$  se pueda variar con el número de átomos hace que se pueda variar también su luminiscencia, de forma similar a lo que ocurre con los puntos cuánticos (*quantum dots* o *QDots*), que son NPs de semiconductores cuya emisión cambia de color dependiendo del tamaño y, por ese motivo, se usan en las pantallas de los televisores QLEDs. Lo mismo podría realizarse con los NCs, pero a tamaños mucho más pequeños que los QDots lo que permitiría un aumento de la resolución de las pantallas.

En la última década, los NCs se han consolidado también como materiales catalíticos de enorme interés, ya que combinan estructura atómica definida, distribución electrónica modulable y una densidad excepcional de sitios activos. Esto abre oportunidades sin precedentes para el diseño racional de catalizadores con precisión atómica, ya que se puede modular la distribución electrónica, las energías de adsorción y las rutas de transferencia de carga, aspectos críticos en procesos catalíticos tanto térmicos como electro- y foto-químicos (ref. 7-9).

Además, los NCs pueden comportarse como nanoenzimas (similar a lo visto para las NPs), mostrando actividades tipo oxidasa, peroxidasa o catalasa, con transferencias electrónicas ultrarrápidas y elevada estabilidad. Estas propiedades los convierten en herramientas prometedoras para biosensores, diagnóstico y catálisis biomimética avanzada.

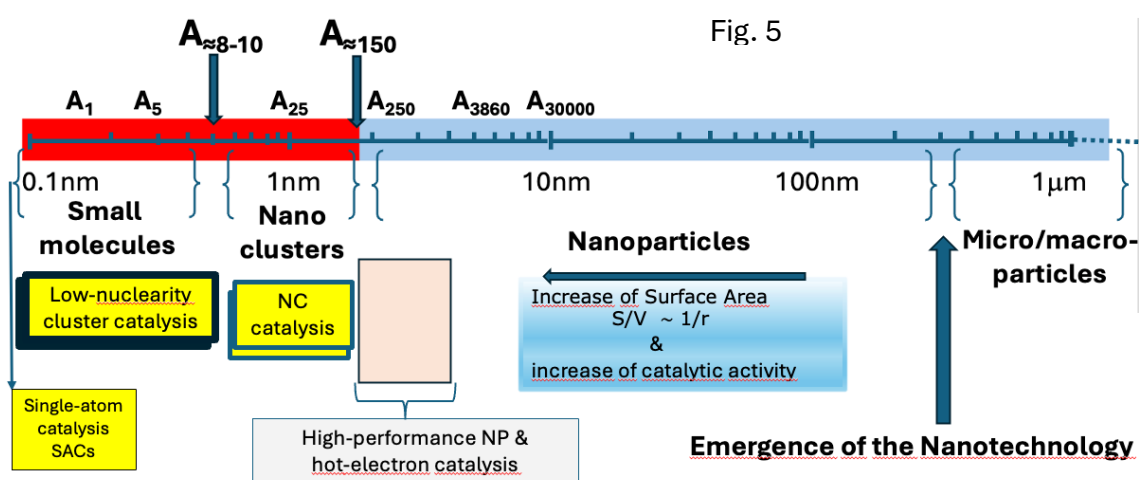
Los estudios catalíticos con NCs permiten concluir que, en muchos casos, sus actividades catalíticas superan a las NPs convencionales especialmente en procesos multielectrónicos esenciales para la energía sostenible, como la reducción de oxígeno (ORR) en celdas de combustible, la evolución y oxidación de oxígeno (OER/HER) en electrólisis del agua, la reducción de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>RR) a combustibles y productos de alto valor añadido y la reducción de nitrógeno (NRR) a amoníaco verde. Las revisiones más recientes muestran que los NCs, especialmente los atómicamente precisos, gracias al abundante repertorio de sitios activos cooperativos y su capacidad de estabilizar intermediarios reactivos, pueden superar en eficiencia y selectividad tanto a los catalizadores de NPs convencionales como también a los de *un único átomo* (**single-atom catalysts**, SACs). La *catálisis de un solo átomo* (ref. 10) ha emergido casi en paralelo a de los NCs y es un concepto que, pese a su aparente simplicidad, plantea retos significativos. Aunque su rendimiento catalítico puede ser excepcional, su estabilidad es limitada y depende de manera crítica del sustrato, que en muchos casos desempeña un papel más determinante que el propio átomo.

A pesar del enorme potencial de los NCs, aún quedan desafíos: lograr síntesis reproducibles a gran escala, controlar el papel de los ligandos, mejorar su estabilidad bajo condiciones exigentes y disponer de técnicas operando que permitan observar su estructura en tiempo real. La integración entre experimentación y modelado computacional es una vía clave para avanzar en este campo.

En este punto emerge un territorio aún más reciente y menos explorado: el de los **atomic quantum clusters (AQC)** o **clústeres de baja atomicidad (LNCs)**, formados por 2 a ~10 átomos. A diferencia de lo que se pensaba, los AQC pueden ser simultáneamente muy estables y muy activos catalíticamente ya que cada átomo cuenta para la actividad catalítica. Estos átomos metálicos pueden ofrecer múltiples sitios de adsorción para reactivos e intermediarios, y generar sinergias átomo-átomo que incrementan de manera significativa la actividad catalítica (ref. 11). Corma y colaboradores (ref. 12), por ejemplo, demostraron que átomos individuales de oro no presentan actividad catalítica, pero bajo condiciones de reacción se agregan en clústeres de muy baja atomicidad con actividad comparable a enzimas sulfhidril-oxidasa; sin embargo, cuando crecen hasta formar NCs o nanopartículas, la actividad desaparece.

La propiedad más destacada de los AQC es su **fluxionalidad**: la capacidad de reorganizarse de forma dinámica e isomerizar rápidamente incluso a bajas temperaturas. Esta flexibilidad estructural define su actividad catalítica y permite que adapten su estructura en tiempo real a la reacción, generando sitios activos que no existirían en estructuras estáticas. Esta dinámica intrínseca (ref. 13) —ausente en NPs mayores y NCs más rígidos— los convierte en una frontera científica con un enorme potencial (ref. 12,14,15).

La Figura 5 resume este viaje a través de las escalas: desde partículas macroscópicas hasta átomos individuales, y cómo la reducción de tamaño no solo altera parámetros físicos, sino que reescribe las reglas químicas del material. En ciencia, como tantas veces ocurre, los cambios más profundos se revelan en lo más pequeño.



## Bibliografía

1. **Chen, J. et al.** Size-Dependent Catalytic Activity of Supported Palladium Nanoparticles for Aerobic Oxidation of Alcohols. **Advanced Synthesis & Catalysis** **2008**, *350*, 453–464 (Fig. 1).
2. **Valden, M. et al.** Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Letters** **1998**, *51*, 261–265 (Fig. 2).
3. **Maurer, R.J. et al.** Hot electrons in catalysis. **Phys. Chem. C** **2024**, *128*, 1863–1866.
4. **Wang, X. et al.** Recent progress of noble metal-based nanozymes: structural engineering and biomedical applications. **Nanoscale** **2025**, *17*, 10557-10580.
5. **Lykhach, Y. et al.** Counting electrons on supported nanoparticles. **Nature Materials** **2016**, *15*, 284–289 (Fig. 3).
6. **Piñeiro, Y. et al.** From Nano to Angstrom technology, in *Metal Nanoparticles and Clusters*, Ed. F.L. Deepak, **Springer Int. Publ.** **2018**, Chapter 1, 1-30 (Fig. 4).

7. **Kawawaki, T. et al.** *Precise synthesis of ligand-protected metal nanoclusters for electrochemical/photoelectrochemical applications.* **Chemistry Letters** **2024**, *53*, Article upae155.
8. **Chen, M. et al.** *Atomically Precise Cu Nanoclusters: Recent Advances, Challenges, and Perspectives in Synthesis and Catalytic Applications.* **Nano-Micro Letters** **2025**, *17*, Article 83.
9. **Li, T. et al.** *Metal cluster-mediated photocatalysis: synthesis, characterization and application.* **Nanoscale** **2025**, *17*, 9834-9869.
10. **Cui, H. et al.** *Designing single-atom catalysts: bridging metal-support interaction and adsorption energy optimization.* **Chemical Science** **2026**, Advance Article D5SC08100A.
11. **Gu, J. et al.** *Atom-precise low-nuclearity cluster catalysis: opportunities and challenges.* **ACS Catalysis** **2023**, *13*, 5609-5634.
12. **Corma, A. et al.** *Exceptional oxidation activity with size-controlled supported gold clusters of low atomicity.* **Nature Chemistry** **2013**, *5*, 775-781.
13. **Buceta, D. et al.** *Stability and reversible oxidation of sub-nanometric Cu<sub>5</sub> metal clusters: integrated experimental study and theoretical modelling.* **Chemistry** **2023**, *29*, e20231517.
14. **Porto, V. et al.** *Silver Clusters of Five Atoms as Highly Selective Antitumoral Agents Through Irreversible Oxidation of Thiols,* **Advanced Functional Materials**, **2022**, *32*, 2113028.
15. **Nguyen, A.D.** *Two-step hybrid photo-thermochemical looping process, using metallic clusters on metal oxide carriers, for very efficient green hydrogen production.* **Green Chemistry**, **2025**, *27*, 8921-8935.