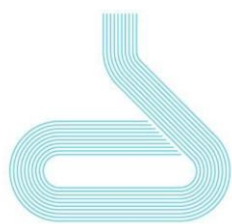


Nanocápsulas plasmónicas de Pd: síntesis, caracterización y aplicación



Facultade de Química



Lucía Gil Fandiño

Tutora: Isabel Pastoriza Santos

Cotutor: Jorge Pérez Juste

Acrónimos, siglas y símbolos

AA: ácido L-ascórbico

CB: banda de conducción

CTAB: bromuro de hexadeciltrimetilamonio

E_F : energía de Fermi

ϵ_m : permitividad eléctrica

IR: radiación infrarroja (del inglés *Infrared Radiation*)

LPS: plasmón superficial localizado

LPSR: resonancia del plasmón superficial localizado

NP: nanopartícula

Ox.: oxidación

Red.: reducción

Res.: restauradora

rpm: revolución por minuto

SERS: espectroscopía Raman de superficie mejorada (del inglés *Surface-Enhanced Raman Scattering*)

TEM: microscopía electrónica de transmisión (del inglés *Transmission Electron Microscopy*)

UV-vis: ultravioleta-visible

VB: banda de valencia

λ : longitud de onda

$\sigma_{ext.}$: sección eficaz de extinción

Φ_B : altura de la barrera de Schottky

*: reimpreso/adaptado con permiso de las fuentes. Copyright 2020 American Chemical Society.

** : copyright IOP Publishing. Reimpreso con permiso de las fuentes. Todos los derechos reservados.

***: usado con permiso de la Royal Society of Chemistry, permiso adquirido a través de Copyright Clearance Center, Inc.

*: usado con permiso de Elsevier, permiso adquirido a través de Copyright Clearance Center, Inc.

** : usado con permiso de John Wiley and Sons, permiso adquirido a través de Copyright Clearance Center, Inc.

†: usado con permiso de The American Association for the Advancement of Science, permiso adquirido a través de Copyright Clearance Center, Inc.

††: pendiente de permiso

Índice

1. Resumen.....	3
2. Introducción.....	3
3. Objetivos y plan de trabajo.....	9
4. Procedimiento experimental.....	9
5. Presentación y discusión de resultados.....	11
5.1. Formación y caracterización de NPs núcleo-corteza Au@Ag.....	11
5.2. Formación y caracterización de nanocápsulas de Au.....	12
5.3. Formación y caracterización de nanocápsulas de Pd.....	14
5.4. Análisis de las capacidades catalíticas de las nanocápsulas de Pd.....	17
6. Conclusiones.....	18
7. Bibliografía.....	18

1. Resumen

La nanotecnología se desarrolla en base a la manipulación de materiales a escala nanométrica. Ciertos nanomateriales adquieren nuevas propiedades respecto a los correspondientes materiales masivos. Este es el caso del Pd, un elemento con una capacidad catalítica extraordinaria, además de una importante estabilidad térmica. En las nanopartículas (NPs) de Pd, la capacidad catalítica podría verse reforzada gracias a las propiedades ópticas que adquiere el propio material a escala nanométrica. El estudio comenzará con la síntesis de nanocápsulas de Au, sistema modelo que se empleará con la finalidad de adquirir los conocimientos necesarios (métodos de síntesis y caracterización) para la fabricación de las nanocápsulas de Pd. Posteriormente, se continuaría con la síntesis de nanocápsulas de Pd, buscando alcanzar esa sinergia entre las propiedades ópticas y catalíticas. Sin embargo, debido a la irrupción de la pandemia COVID-19, esta síntesis de nanocápsulas de Pd no se ha podido llevar a cabo y por ello se ha tenido que complementar el trabajo realizado en el laboratorio con una revisión bibliográfica. En este contexto, la falta de literatura respecto a las nanocápsulas de Pd ha provocado la reorientación de la temática a la síntesis, caracterización y aplicación fotocatalítica de nanocápsulas compuestas por aleaciones Ag-Pd. La síntesis de las nanocápsulas se lleva a cabo de dos formas diferentes: mediante reemplazamiento galvánico combinado con correducción, y sin combinar. Los resultados respaldan el uso de correducción como la alternativa más robusta. En las nanocápsulas Ag-Pd, la excepcional respuesta óptica de la Ag en el rango UV-visible e IR cercano, refuerza la capacidad catalítica del Pd. Además, la elevada relación superficie/volumen de las NPs aumenta aún más el rendimiento reactivo de las reacciones catalizadas, ya que se desarrollan en la superficie de las mismas. La extraordinaria capacidad que tienen las superficies de Pd para la adsorción de moléculas de H_2 (g), convierte a este tipo de nanocápsulas en magníficos mediadores donde catalizar multitud de reacciones orgánicas que implican transferencia de protones, sin generación de residuos tóxicos para las personas y el medio ambiente.

2. Introducción

La observación de color en un material es una manifestación del comportamiento del mismo frente a la luz. Por ejemplo, las vidrieras de las catedrales góticas construidas entre los s. XIII – XV, de las cuales destacan los colores vivos, son resultado de la utilización de diferentes materiales como impurezas del vidrio en su elaboración ^{1,2}. El cambio de color de un material que es iluminado también pone de manifiesto un comportamiento del mismo frente a la luz. Este fenómeno lo observaron ya en el s. IV los romanos en el vidrio de la Copa de Licurgo ², la cual mostraba diferente coloración en función de la iluminación. Tras numerosos intentos de dar respuesta a estos fenómenos ópticos, un avance importante llegó en la mitad del s. XIX cuando la contribución de James Clerk Maxwell con su extraordinario trabajo sobre el comportamiento ondulatorio de la luz abrió las puertas al conocimiento, estudio y desarrollo de la física óptica. Maxwell unificó en unas pocas ecuaciones los, hasta ese momento independientes, campos eléctrico y magnético. Extraordinariamente, estas pocas ecuaciones permiten explicar en su

totalidad el comportamiento cuántico de los materiales frente a la luz, dando entonces comienzo a décadas de estudio e investigación de las propiedades ópticas de los mismos.

Cuando un material es iluminado, está siendo bombardeado con cuantos de energía (fotones) que viajan como ondas electromagnéticas. La luz puede ser reflejada y/o refractada por el material; además, se sabe que cierta cantidad de luz es absorbida y otra cierta cantidad de luz es dispersada. De acuerdo con el *Principio de conservación de energía*, la energía absorbida y/o dispersada en el material es transformada en otra forma energética, por lo que, cuanto mayor sea la absorción y/o la dispersión de luz, más cantidad de energía será transformada.

La sección eficaz de extinción ($\sigma_{\text{ext.}}$) de cada material define su capacidad para absorber y dispersar la energía que le llega en forma de ondas electromagnéticas^{2,3}. Se expresa en términos de superficie, por lo que *a priori* cabe pensar que resultará en un área algo inferior a la del material, ya que hay ciertas zonas donde la luz es reflejada y/o refractada, y no han de tenerse en cuenta. Sin embargo, para las nanopartículas (NPs) de Au y Ag la $\sigma_{\text{ext.}}$ resulta mucho mayor que la superficie que delimitan² [Figura 1A]⁴. Esto hace que sus propiedades ópticas hayan adquirido un gran interés, pues partículas de tamaños muy pequeños son capaces de transformar cantidades muy grandes de energía cuando son iluminadas^{2,5}. Fue a comienzos del s. XX cuando el físico alemán Gustav Mie consiguió dar una solución analítica, basada en la resolución de las ecuaciones de Maxwell, a los fenómenos de absorción y dispersión en partículas esféricas diminutas ($d \ll \lambda$)³ [Figura 1B].

Como ya se comentó, la luz llega a la partícula en forma de ondas electromagnéticas. Las longitudes de onda (λ) correspondientes a la parte visible del espectro electromagnético comprenden desde los 400 nm hasta los 750 nm. Estas son longitudes de onda mucho más grandes que el radio de las NPs estudiadas por Mie, por lo que el efecto de la onda sobre las NPs, en concreto el efecto del campo eléctrico, es uniforme la gran mayoría del tiempo^{2,6} [Figura 2]⁷. Los electrones de conducción del material se desplazan en sentido contrario a las líneas de

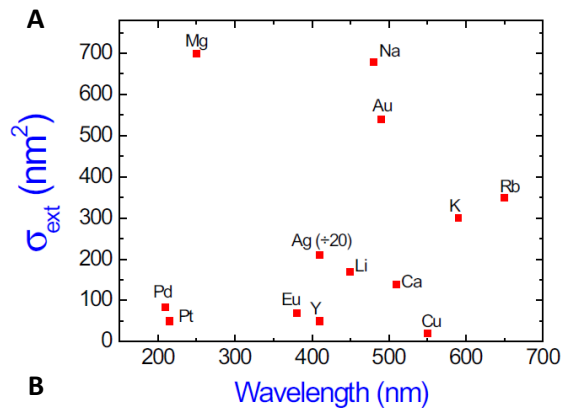


Figura 1. (A) Sección eficaz de extinción y frecuencia de resonancia en aire correspondientes de varios metales (tamaño de partícula < 10 nm). La $\sigma_{\text{ext.}}$ de la Ag se ha dividido entre 20^{4**}; (B) Ecuación de Mie para los fenómenos de absorción y dispersión en partículas esféricas diminutas³.

campo, generando de esta forma un dipolo en las NPs y creando a su vez un nuevo campo eléctrico que arrastra a los electrones hacia su posición de equilibrio ¹ mediante una fuerza denominada fuerza restauradora ² [Figura 2] ⁷.

La oscilación simultánea de los electrones de conducción es lo que se conoce como plasma ⁷. El plasma está cuantizado mediante plasmones, y la frecuencia correspondiente a la oscilación se denomina frecuencia de plasma ^{1,2}. Como la oscilación ocurre cerca de la interfase y, además, los volúmenes de las NPs son muy pequeños, estos plasmones se denominan específicamente plasmones de superficie localizados (LPSs) ⁷.

Cuando ambas frecuencias (las de las ondas electromagnéticas de la luz y las frecuencias de plasma de las NPs) se acoplan, se produce la resonancia del plasmón superficial localizado (LPSR) ¹, por el cual la amplitud de oscilación de los electrones es máxima. Esto quiere decir que la NP ha absorbido el máximo de energía lumínica posible. La parte imaginaria de la función dieléctrica de cada material permite conocer la frecuencia de LPSR y, por ende, las longitudes de onda de máxima absorción ⁵ [Figura 3] ⁵. Los electrones de conducción del Au y la Ag se encuentran muy alejados del núcleo, prácticamente libres. Esta es la razón por la que estos nanomateriales tienen σ_{ext} tan elevadas ², pues la LPSR se produce en las inmediaciones de la sección geométrica del material.

Una de las ventajas fundamentales que nos ofrece trabajar con LPSs es la especificidad de obtener respuestas solamente a determinadas frecuencias. Esto no sería posible sin la capacidad de manipulación que tiene el investigador a la hora de sintetizar las NPs en cuanto a forma, tamaño, medio en el que se sintetizan, etc. ^{1,2,6,7}. Por ejemplo, cuanto más grandes son las dimensiones del material, la banda de máxima absorción aparece a longitudes de onda mayores [Figuras 4A y 4B] ⁶. En cuanto a la forma de las NPs existen multitud de posibilidades, como por ejemplo nanocilindros en los que se diferencian dos LPS, uno en la sección vertical, con una LPSR a longitudes de onda inferiores, y otro en la base, con una LPSR a longitudes de onda superiores [Figura 4C] ¹. Por otra parte, a cada material (medio) le define una permitividad eléctrica específica (ϵ_m); cuanto más polarizable es el medio, el momento dipolar en las NPs más disminuye, desplazando la banda de LPSR hacia longitudes de onda mayores [Figura 4D] ³. Por último, es fundamental tener en cuenta las interacciones que se producen entre las propias NPs ⁸; las interacciones interelectrónicas que se producen tienen un efecto amortiguador sobre los LPSs, lo que desplaza la banda hacia mayores longitudes de onda [Figura 4E] ⁸.

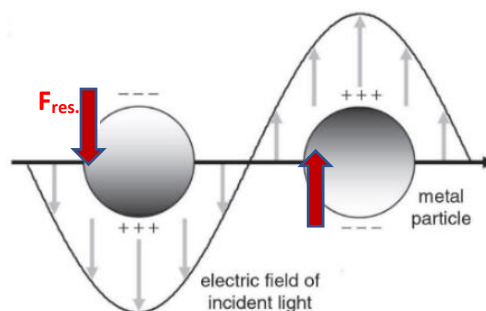


Figura 2. Plasmones de superficie localizados (LPSs). Las flechas rojas indican el sentido de la fuerza restauradora ^{7*}.

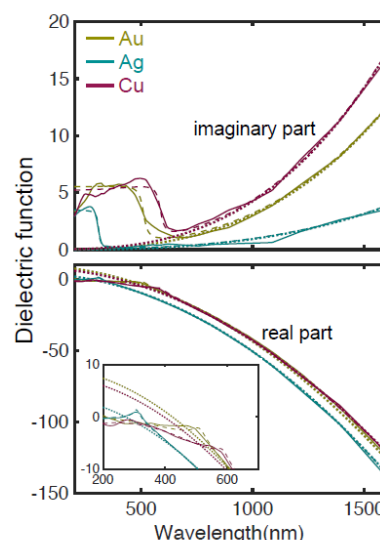


Figura 3. Funciones dieléctricas de tres metales nobles (tamaño de partícula < 10 nm) ^{5***}.

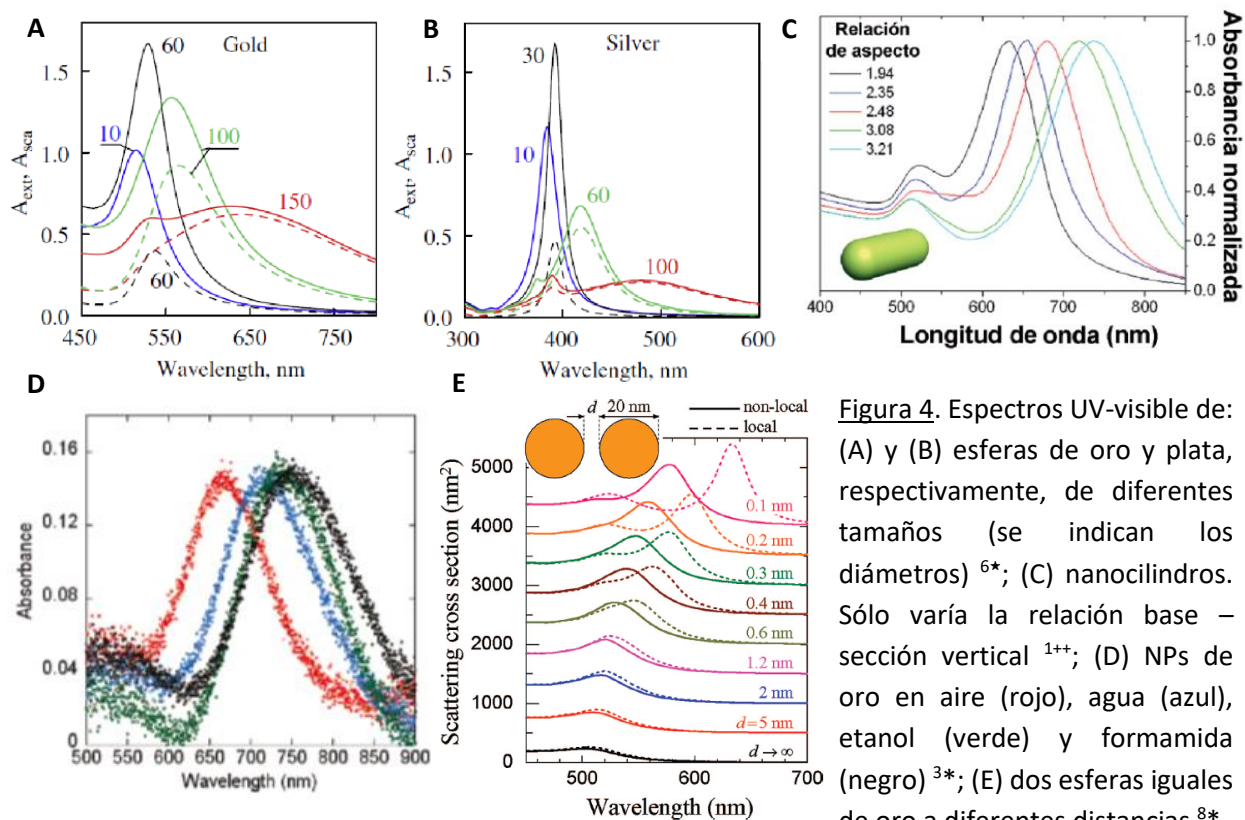


Figura 4. Espectros UV-visible de: (A) y (B) esferas de oro y plata, respectivamente, de diferentes tamaños (se indican los diámetros) ^{6*}; (C) nanocilindros. Sólo varía la relación base – sección vertical ¹⁺⁺; (D) NPs de oro en aire (rojo), agua (azul), etanol (verde) y formamida (negro) ^{3*}; (E) dos esferas iguales de oro a diferentes distancias ^{8*}.

Mediante una técnica conocida como reemplazamiento galvánico ^{9–13} se puede provocar la formación de cavidades en el interior de las NPs. Se desarrolla en base a reacciones REDOX en las que el metal que constituye la parte exterior de las NPs es oxidado simultáneamente a la reducción de un segundo metal que se sitúa sobre la superficie de las mismas. De esta forma, a medida que las reacciones avanzan, se conforma una cápsula con una oquedad a causa del vaciado del metal que constituía en primera instancia la parte exterior de las NPs [Figura 5] ¹¹. Este proceso puede mejorarse acompañándolo con la correducción por

un agente reductor suave, el cual confiere control sobre el transcurso reactivo, además de modificar el modo en el que se corroe la superficie de las NPs. Otra forma de mejorar el proceso de reemplazamiento galvánico es trabajar con NPs que contengan un núcleo interior. Ambas mejoras aportan consistencia morfológica, pues permiten controlar que no se produzca una transmetalación excesiva que conlleve a la fragmentación de las NPs ¹².

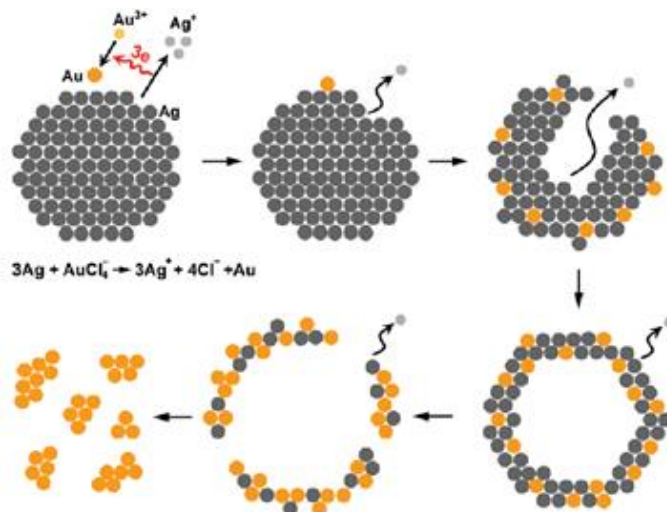


Figura 5. Esbozo del proceso de reemplazamiento galvánico para la formación de nanocápsulas Ag-Au seguido de una transmetalación excesiva que culmina en fragmentación ^{11**}.

La LPSR de las nanocápsulas se manifiesta, en la gran mayoría de los casos, a frecuencias inferiores que las de las NPs compactas precursoras [Figura 6] ¹⁰, resultado del acoplamiento de

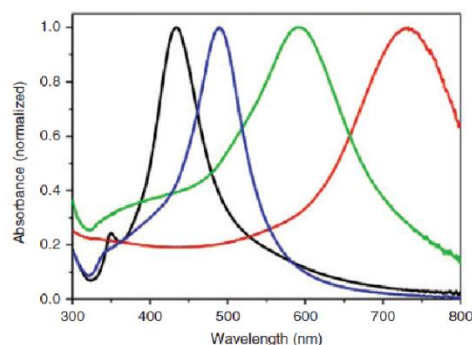


Figura 6. Espectros UV-visible de nanocubos Ag (negro), nanocubos núcleo-corteza Ag@Au (azul), nanocajas perforadas Au-Ag (verde) y nanocajas Au-Ag (rojo) ¹⁰⁺⁺.

los LPSs interno y externo. Prodan et al. explican este fenómeno en base a un modelo de hibridación, según el cual geometrías más complejas se descomponen en geometrías más sencillas. Ellos plantean una “hibridación” entre los LPSs de NPs esféricas y los LPSs de nanocavidades en metales extensos [Figura 7] ¹⁴. En las nanocápsulas resultantes, ambos LPSs están separados solamente por una fina capa (la cápsula), por lo que se produce una interacción entre los mismos.

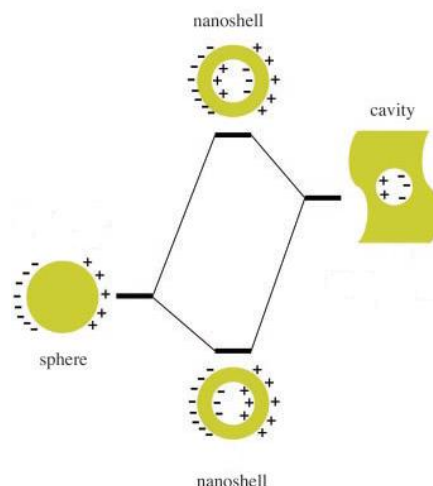


Figura 7. Diagrama de niveles energéticos para la formación de nanocápsulas según el modelo de hibridación de los LPSs ¹⁴⁺.

Una vez más, el investigador tiene la capacidad de manipular estas interacciones, modificando el grosor de la cáscara; cuanto más fina es, la LPSR ocurre a frecuencias inferiores, pues el acoplamiento de los LPSs interno y externo es mayor. Un mecanismo que proporciona esta capacidad para variar el grosor de la cáscara, permitiendo aumentar su tamaño, se denomina *template regeneration* ¹³ [Figura 8] ¹³. Debido a la existencia de poros abiertos al exterior en nanocápsulas como las Ag-Pd estudiadas, y el hecho de que la velocidad de difusión de los átomos a través de la matriz aleada sea mayor que la velocidad de deposición, es posible rellenar la oquedad interior con el metal que formaba las NPs compactas precursoras. En función del grado de relleno, se hace posible controlar el consecuente grado de crecimiento de la cáscara mediante reemplazamiento galvánico.

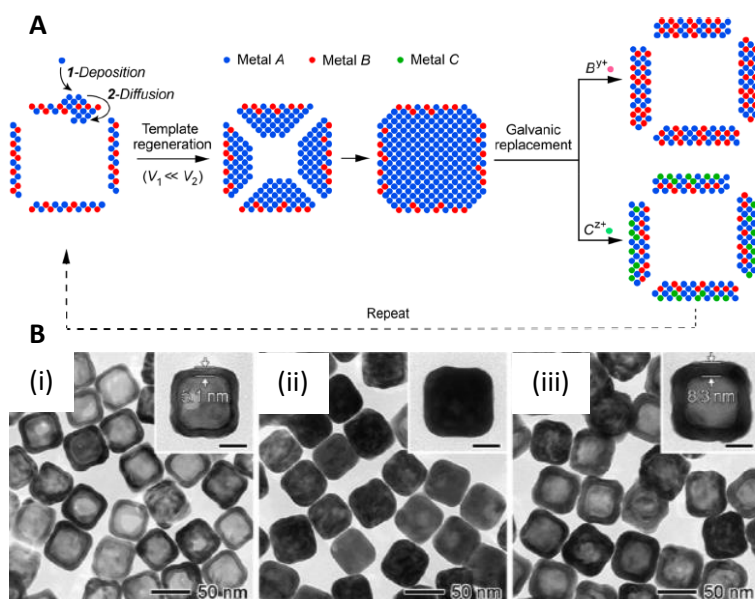


Figura 8. *Template regeneration*: (A) mecanismo esquematizado ^{13*}; (B) imágenes TEM de (i) nanocajas Ag-Pd, (ii) nanocubos Ag@Ag-Pd y (iii) nanocajas Ag-Pd ^{13*}.

La amplitud en la respuesta plasmónica por metales como el Au y la Ag ante la incidencia de luz del rango del visible e IR cercano, permite utilizar estos materiales para mejorar o diseñar técnicas con una elevada especificidad y sensibilidad utilizando radiación no invasiva y altamente disponible. Para garantizar la aplicabilidad, la superficie exterior de las NPs debe cubrirse con moléculas que le aporten estabilidad coloidal. Este proceso se conoce como funcionalización ¹⁵, y también puede desempeñar un papel clave en la propia aplicación. Por ejemplo, aplicaciones terapéuticas como la entrega controlada de drogas y la terapia fototérmica ^{1,2,7} de células cancerígenas: las NPs pueden funcionalizarse con ciertas moléculas que se anclan específicamente a otras presentes en las células diana. Una vez allí, la irradiación con luz IR excita a los electrones, y la gran amplitud de la resultante LPSR se traduce en temperaturas tan elevadas que pueden llegar a descomponer la cubierta molecular con la que se han funcionalizado las propias NPs, y permitir así la entrega de drogas a través de los poros o, incluso, producir la lisis celular (células cancerígenas).

Diversos estudios comparan la eficacia del uso de nanocápsulas frente a la utilización de NPs compactas. Gao et al. estudiaron la respuesta plasmónica de ambas como etiquetas colorimétricas en biosensores ^{1,7,10,13}. La sensibilidad de detección conseguida con el uso de nanocápsulas fue notablemente superior al logrado con el uso de NPs compactas, justificada con límites de detección de hasta diez veces inferiores en las nanocápsulas e intensidades de color más altas en las líneas de test. Schwartzberg et al. analizaron la respuesta plasmónica para la dispersión de luz en un analito sobre un mismo número de nanocápsulas y NPs compactas mediante análisis SERS ^{1,7,10,16}. Los resultados obtenidos no dejan lugar a duda de la enorme eficacia que aporta el uso de nanocápsulas para esta técnica, ya que no sólo se obtuvo una respuesta claramente más intensa, sino que además la distribución de frecuencias de los resultados fue mucho más reducida.

Para finalizar, y focalizando la atención en la utilización de nanocápsulas Ag-Pd, la aplicación por excelencia es la fotocatalisis ^{10,11,17,18}. El contacto entre un metal con propiedades ópticas extraordinarias, con un metal conductor o semiconductor, provoca una disminución del intervalo prohibido en este último. Además, cuando se ilumina la estructura y se producen las LPSRs, electrones de conducción del material plasmónico pueden pasar a ocupar la banda de conducción del material conductor o semiconductor [Figura 9] ¹⁸. Ambas consecuencias de la aleación de estos metales mejoran la capacidad catalítica del conjunto, simplemente haciendo incidir luz visible sobre el mismo. Reacciones de hidrogenación y deshidrogenación son comúnmente catalizadas con Pd debido a su elevadísima capacidad de adsorción de H₂ (g) sobre su superficie.

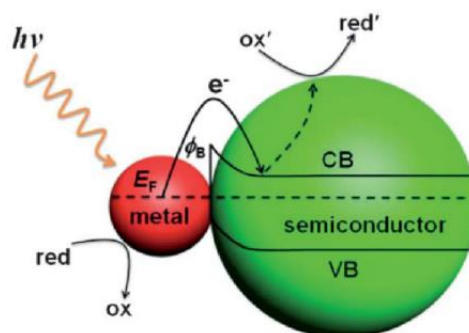


Figura 9. Esquemmatización del proceso de fotocatalisis entre un metal con propiedades plasmónicas y un semiconductor. CB = banda de conducción; VB = banda de valencia; E_F = energía de Fermi; Φ_B = altura de la barrera de Schottky ^{18***}.

3. Objetivos y plan de trabajo

Inicialmente, la finalidad del presente trabajo era la síntesis y caracterización de nanocápsulas de Pd, así como el estudio de sus propiedades fotocatalíticas. Para ello, se marcaron varios subobjetivos [Tabla 1]. Debido a la situación actual provocada por la pandemia COVID-19, no todos los subobjetivos pudieron ser alcanzados dada la imposibilidad de acceder a las instalaciones universitarias, por lo que se ha optado por la realización de una revisión bibliográfica sobre los mismos.

Tabla 1. Subobjetivos para el estudio de la síntesis, caracterización y aplicación de nanocápsulas Pd.
Se especifica si se llevaron a cabo de forma experimental (exp.) o bibliográfica (bibl.).

Subobjetivos	Desarrollo
1) Formación y caracterización de NPs núcleo-corteza Au@Ag. 2) Formación y caracterización de nanocápsulas de Au.	Exp.
3) Formación y caracterización de nanocápsulas de Pd. 4) Análisis de las capacidades catalíticas de las nanocápsulas de Pd.	Bibl.

Los subobjetivos 1) y 2) son los únicos que pudieron ser desarrollados de forma experimental. La finalidad de los mismos es la familiarización con las técnicas utilizadas, la interpretación de espectros, etc. La formación de las nanocápsulas de Au se lleva a cabo mediante reemplazamiento galvánico, combinado con la correducción por un agente reductor suave. Las técnicas de caracterización programadas incluían espectroscopía UV-vis, TEM y DLS; sin embargo, sólo se realizó la caracterización mediante espectroscopía UV-vis.

Los subobjetivos 3) y 4) tenían como finalidad la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades fotocatalíticas de nanocápsulas de Pd. Dado que han sido subobjetivos que finalmente se han tenido que desarrollar de forma bibliográfica, y que actualmente los trabajos de investigación que recogen información acerca de las nanocápsulas formadas exclusivamente por Pd son muy escasos, finalmente se decidió enfocar estos subobjetivos al estudio de la síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas de nanocápsulas de Pd aleado con Ag y/o Au. La formación de dichas nanocápsulas se lleva a cabo de dos formas diferentes: mediante reemplazamiento galvánico combinado con la correducción por un agente reductor suave, y mediante reemplazamiento galvánico sin combinar con correducción.

4. Procedimiento experimental

• **Materiales:** ácido L-ascórbico (AA) $\geq 99\%$, Sigma Aldrich; ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95%-97%, Scharlau; ácido tetracloroaurico (III) trihidrato ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 99.99%, Alfa Aesar; bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$) $\geq 96\%$, Sigma Aldrich; citrato trisódico dihidrato (citrato trisódico; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $\geq 98\%$, Sigma Aldrich; nitrato de plata (AgNO_3) $\geq 99\%$, Sigma Aldrich; sulfato de hierro (II) heptahidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) $\geq 99\%$, Sigma Aldrich. Para todos los procedimientos se utilizó agua Milli-Q ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C).

• **Síntesis de las nanopartículas:** se preparan 150 mL de una solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mM. A continuación, se sitúa dicha solución en la campana de gases con agitación constante y temperatura hasta ebullición, manteniendo reflujo durante todo el proceso. También se preparan 7.5 mL de una disolución de citrato trisódico 1% (m/v). Se sitúa dicha disolución “próxima” a la placa calefactora con el fin de que cuando se añada sobre la solución de Au (III), el cambio de temperatura no sea tan brusco. En el momento que se observa que la solución de Au (III) comienza a ebullicir, se le añade rápidamente la disolución de citrato sódico preparada, y se espera un tiempo de 15 minutos aproximadamente. A continuación, se deja enfriar la disolución hasta equilibrarse con la temperatura ambiente.

Para los crecimientos se preparan dos disoluciones que son inyectadas simultáneamente sobre una tercera disolución portadora de semillas de Au. La primera de las disoluciones preparadas contiene 32 mL de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 4 mM y citrato trisódico 4 mM. La segunda disolución contiene 32 mL de AgNO_3 1mM. Ambas disoluciones son introducidas en jeringas e inyectadas gota a gota mediante una bomba de jeringas (modelo *Standard Infuse/Withdraw PHD 22/2000 Syringe Pumps*) sobre la tercera disolución, asegurando que las gotas de ambas de jeringas no entran en contacto durante la adición. La tercera disolución contiene 15 mL de Au 0.1 mM y citrato trisódico 2 mM bajo un pH=4, que se alcanza añadiendo 180 μL de H_2SO_4 0.1 M. La adición se lleva a cabo a una velocidad de 30 mL/h en dos tandas de 15 mL, y a temperatura ambiente.

Tras la primera adición, se añade citrato trisódico con el fin de mantener la concentración del mismo en 2 mM aproximadamente y, obteniendo así, una disolución de NPs Au@Ag ($d = 30$ nm aprox.). A continuación, se retiran 2/3 del volumen, y se procede a la segunda adición, también de 15 mL para cada jeringa. Tras la misma, se añade nuevamente citrato trisódico con el fin de mantener la concentración del mismo en 2 mM aproximadamente y, obteniendo así, una disolución de NPs Au@Ag ($d = 50$ nm aprox.) 0.356 mM.

Con el fin de eliminar moléculas disueltas, se realiza un lavado a la disolución que contiene dichas NPs. Para ello, fracciones de 5 mL de la misma se centrifugan bajo las condiciones de 2500 rpm durante un tiempo de 10 min. A continuación, tras eliminar el sobrenadante, el pellet de partículas de cada fracción centrifugada se concentra en 500 μL de citrato trisódico 1 mM. Finalmente, se mezclan todas las fracciones, obteniendo una disolución de NPs Au@Ag ($d = 50$ nm aprox.) 3.56 mM.

Las NPs Au@Ag ($d = 50$ nm aprox.) se funcionalizan con CTAB. Para ello, se añade 1 mL de una dilución 1.60 mM procedente de la disolución de NPs, sobre 4 mL de una disolución de CTAB 100 mM. A continuación, se adicionan 0.1 mL de AA 200 mM. A partir de ese momento, comienza una adición continua, regular y gota a gota, utilizando la bomba de jeringas programada a una velocidad de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, de 4 mL de una solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mM.

• **Técnicas de caracterización:** La caracterización mediante espectroscopía UV-vis se practica en un espectrofotómetro modelo *Agilent 8453 spectrophotometer*. Con esta técnica estudiamos la interacción de las ondas electromagnéticas de las zonas del UV, visible e IR cercano, con las NPs. La radiación absorbida y dispersada produce excitaciones electrónicas en las NPs, excitaciones que pueden ser cuantificadas en base a las frecuencias vibracionales resultantes. La caracterización mediante TEM permite estudiar la morfología de las NPs en función del grado de

dispersión de los electrones de una haz acelerado que atraviesa la muestra. Se obtienen imágenes con contraste de grises en función del grosor de las zonas atravesadas ¹⁹. La caracterización mediante DLS permite estudiar la difusión de las NPs a través de la solución en la que se encuentran, obteniendo valores como el radio hidrodinámico y el potencial Z de las mismas ²⁰.

5. Presentación y discusión de resultados

5.1. Formación y caracterización de NPs núcleo-corteza Au@Ag

Se sintetizan NPs esféricas núcleo-corteza Au@Ag (NPs Au@Ag) de 50 nm de diámetro aprox., para su posterior utilización como plantillas para formar las cápsulas. Primeramente se sintetizan NPs esféricas de Au de 14 nm de diámetro aprox. (semillas), mediante el método *Turkevich* ^{21,22}. Se trata de una reacción REDOX. Se utiliza la sal de oro $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y citrato como agente reductor. Dado que los potenciales estándar de reducción no son favorables termodinámicamente para la reacción entre ambos compuestos, esta se lleva a cabo a ebullición. La adsorción de las moléculas de citrato y 1,3-acetona dicarboxilato sobre la superficie de las NPs confiere estabilidad electrostática ²³ pues favorece considerablemente las repulsiones entre las mismas, proporcionando carga negativa a la superficie de las NPs. A continuación, dichas semillas se crecen ²² con Ag mediante la reducción química de una sal de plata, obteniendo tras un primer crecimiento NPs Au@Ag de 30 nm de diámetro aprox. y, tras un segundo crecimiento, NPs Au@Ag de 50 nm de diámetro aprox. También se trata de una reacción REDOX. Se utiliza la sal de plata AgNO_3 , y el complejo Fe-citrato como agente reductor. Cuando el citrato se acompleja con Fe (II), disminuye el valor del potencial estándar de reducción $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, por lo que en esta etapa la reacción sí que es favorable termodinámicamente, y se lleva a cabo a temperatura ambiente ²².

Debido a que no pudimos caracterizar las NPs mediante TEM, no podemos conocer las dimensiones exactas de las mismas. Consultando bibliografía ²² podemos saber que sintetizando las NPs del modo descrito, obtendremos los tamaños que se indican.

Todas las NPs se caracterizan mediante espectroscopía UV-vis durante el proceso [Figura 10].

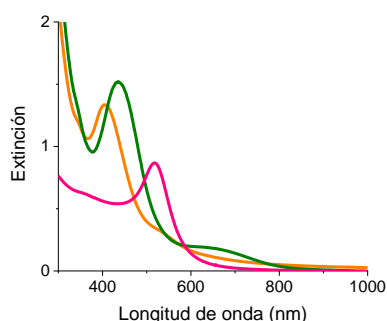


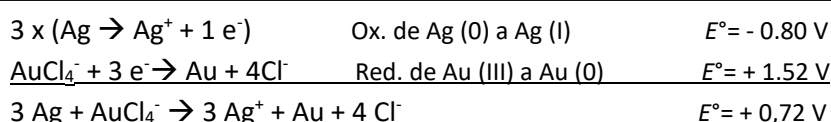
Figura 10. Espectros UV-vis de las NPs Au 14 nm (rosa), NPs Au@Ag 30 nm (naranja) y Au@Ag 50 nm (verde).

En los espectros [Figura 10] se observa que la banda de LPSR de las NPs Au de 14 nm (semillas) aparece a $\lambda = 517$ nm, de acuerdo a las propiedades dieléctricas del Au ⁵. Cuando las NPs se cubren con una primera corteza de Ag (NPs Au@Ag de 30 nm), la banda de LPSR se desplaza hacia λ inferiores: $\lambda = 404$. Aunque las partículas crecen en tamaño, la longitud de onda de máxima absorción disminuye debido a que las propiedades dieléctricas de la Ag son distintas a las del Au ⁵. Cuando las NPs se crecen con una segunda corteza de Ag (NPs Au@Ag de 50 nm), la deposición de átomos de Ag sobre la superficie de las NPs provoca que la banda de LPSR se desplace hacia λ mayores: $\lambda = 436$ nm, a consecuencia del aumento de tamaño.

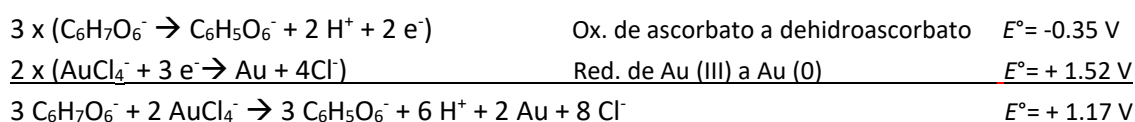
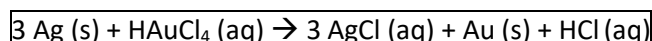
La banda observada entorno a los 680 nm cuando caracterizamos las NPs Au@Ag de 50 nm [Figura 10], evidencia que se ha obtenido una solución polidispersa, en la que existen también NPs de otros tamaños y formas.

5.2. Formación y caracterización de nanocápsulas de Au

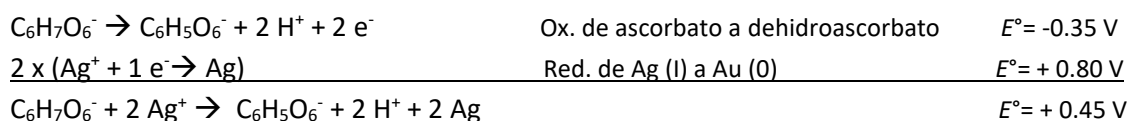
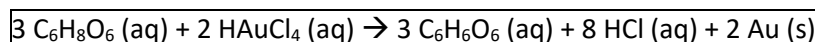
Se forman nanocápsulas núcleo-cáscara Au@Au (nanocápsulas Au) utilizando como plantillas las NPs Au@Ag de 50 nm. En este caso, es necesaria la adición de un nuevo agente estabilizante en el medio, pues la estabilización electrostática que confiere el citrato no es suficiente en el medio de formación de nanocápsulas. Se adiciona CTAB, una molécula de cadena larga que se une a las NPs por fisisorción a través de los bromuros formando una bicapa ²⁴, tras una reacción de intercambio con el citrato. El CTAB confiere una gran estabilidad estérica y electrostática ²³ a través de las aminas cuaternarias, que proporcionan carga positiva a la superficie de las NPs. Una vez se han funcionalizado las NPs Au@Ag con CTAB, se pone en marcha el proceso para la formación de las nanocapsulas de Au mediante reemplazamiento galvánico combinado con la correducción con un agente reductor suave. Se trata de reacciones REDOX. El reemplazamiento galvánico se desarrolla en base a la oxidación del metal que conforma la parte exterior de las NPs, y la reducción de un segundo metal que se adiciona en forma de sal. Se utiliza la sal de oro HAuCl₄·3H₂O; según esto, la Ag que conforma la superficie de las NPs se oxida, actuando así como dador de electrones y reduciendo el Au (III) de la sal añadida a Au (0) [reacción 1]; el Au (0) se deposita en la superficie de las NPs de Ag. La correducción se desarrolla en base a la reducción de uno o más metales que se encuentran en un estado de oxidación superior a 0, es decir, que se encuentran disueltos, por parte de un agente reductor que se adiciona al sistema. Se utiliza AA como agente reductor suave; según esto, el AA que se añade reduce el Au (III) a Au (0) [reacción 2] y la Ag (I) a Ag (0) [reacción 3]. Los potenciales de reducción ^{22,25} son favorables termodinámicamente para todas las reacciones posibles, por lo que se desarrollan a temperatura ambiente.



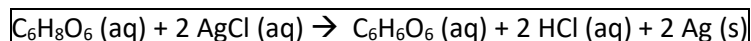
[1]



[2]



[3]



Los espectros obtenidos durante la formación de las nanocápsulas Au se muestran en la [Fig. 11].

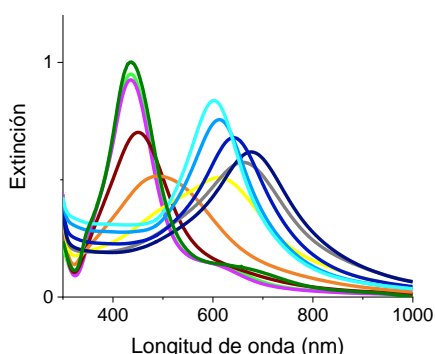


Figura 11. Espectro UV-visible del seguimiento del reemplazamiento galvánico para la formación de nanocápsulas de Au: NPs Au@Ag 50 nm (verde oscuro), + CTAB (verde claro), + AA (lila), + 250 μ L HAuCl₄ (marrón), + 500 μ L HAuCl₄ (naranja), + 750 μ L HAuCl₄ (amarillo), + 1 mL HAuCl₄ (gris), + 1.250 mL HAuCl₄ (azul marino), + 2 mL HAuCl₄ (azul oscuro), + 3 mL HAuCl₄ (azul claro), + 4 mL HAuCl₄ (azul celeste).

En los espectros [Figura 11] se observa que pequeñas adiciones de HAuCl₄ causan que la banda de LPSR se desplace a λ mayores, disminuyendo globalmente su intensidad. Esto puede ser debido a la pérdida de átomos de Ag, lo que sugiere que el transcurso reactivo está gobernado por la reacción de reemplazamiento galvánico [reacción 1]. Por cada Au (III) reducido a Au (0), se oxidan tres átomos de Ag. Tras la adición de aproximadamente 1 mL de la sal de oro, la banda de LPSR se desplaza hacia menores longitudes de onda y varía su intensidad, aumentándola, de forma más progresiva a la observada al comienzo del proceso en relación a la cantidad de sal de oro adicionada. Esto puede ser debido a la deposición de átomos de Au en la superficie de las NPs, lo que sugiere que el transcurso reactivo está gobernado por la correducción del Au (III) [reacción 2]. El Au (III) es reducido a Au (0), mientras ningún átomo de Ag es oxidado.

Debido a que el proceso de formación de las nanocápsulas Au sólo se caracterizó mediante espectroscopía UV-vis

[Figura 11], se hace necesario acudir a la bibliografía para entender mejor la evolución del espectro. Polavarapu et al.¹² llevaron a cabo la formación de nanocápsulas de Au (las condiciones reactivas fueron análogas a las de este trabajo). Ellos utilizaron NPs núcleo-corteza Au@Ag con forma de prisma como plantillas para el reemplazamiento galvánico combinado con correducción por AA, y caracterizaron el proceso mediante espectroscopía UV-vis, TEM y tomografía computarizada de rayos X. En un primer momento, observaron una erosión superficial predominantemente en los vértices y esquinas de las NPs, y la posterior deposición de átomos de Au en dichos espacios. Seguidamente, una fina capa de aleación Ag-Au cubrió casi la totalidad superficial, dando lugar a la creación de las primeras oquedades. Al aumentar la cantidad de sal de oro, la cáscara de aleación Ag-Au comenzó a visualizarse con claridad, simultáneamente a la ampliación de las oquedades, hasta un punto en el que una fina capa de Au cubrió la cáscara de aleación Ag-Au. Continuando con la adición de sal de oro, el crecimiento de la cáscara sólo se desarrolló en base a átomos de Au; a medida que crecía, la morfología de partida fue desapareciendo hasta alcanzar una geometría final octaédrica. Por lo tanto, Polavarapu et al. distinguieron dos etapas claramente diferenciadas en el proceso de formación de las nanocápsulas: una primera etapa gobernada por la reacción de reemplazamiento galvánico [reacción 1], en la que se conforma una cápsula de aleación Ag-Au, mientras la correducción de Ag (I) a Ag (0) por el AA [reacción 3] confiere cierto control sobre el transcurso reactivo, pues atenúa la diferencia estequiométrica que existe en el proceso de reemplazamiento galvánico entre los átomos de Au y Ag. Una segunda etapa gobernada por la correducción de Au (III) a Au (0) por el AA [reacción 2], en la cual la cápsula aumenta su tamaño solamente en base a la

deposición de átomos de Au. Los resultados obtenidos les llevaron a establecer una relación 40:60 de aleación Ag-Au como el punto de inflexión que separa las dos etapas.

Ahora es posible comprender mejor los espectros UV-vis obtenidos durante la formación de las nanocápsulas de Au [Figura 11]. La primera etapa comienza con la adición de HAuCl_4 y termina tras la adición de aproximadamente 1 mL. Las reacciones que dirigen esta etapa son las correspondientes al reemplazamiento galvánico [reacción 1] y la correducción por el AA de la Ag oxidada [reacción 3] durante el reemplazamiento galvánico. La banda de LPSR se desplaza hacia longitudes de onda mayores, disminuyendo su intensidad, debido a la formación de oquedades y a la pérdida de átomos de Ag en las NPs. La estequiometría de las reacciones correspondientes responde a la progresividad observada en el desplazamiento de la banda de LPSR. La segunda etapa comienza tras la adición de aproximadamente 1 mL de HAuCl_4 . La reacción que rige esta etapa es la reducción por el AA del Au (III) de la sal añadida [reacción 2]. La banda se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda inferiores y aumentando su intensidad, debido al incremento del grosor de la cáscara ^{13,14} por la deposición de átomos de Au en la superficie de las NPs. La estequiometría de la reacción correspondiente responde a la progresividad observada en el desplazamiento de la banda de LPSR.

5.3. Formación y caracterización de nanocápsulas de Pd

Actualmente, la síntesis de nanocápsulas formadas en su práctica totalidad por Pd, de las cuales sea posible aprovechar tanto las propiedades plasmónicas como las propiedades catalíticas del mismo, constituye un objetivo a alcanzar por numerosos grupos de investigación, y también era el del presente trabajo. La estabilidad térmica del Pd lo convierte en un mejor candidato a la hora de trabajar bajo determinadas condiciones. Ante la imposibilidad de experimentar en el laboratorio con nanopartículas formadas en su práctica totalidad por Pd debido a la pandemia COVID-19, y dada la escasez de material bibliográfico al respecto, se ha decidido orientar este trabajo a las nanocápsulas formadas por aleaciones de Pd con Ag y/o Au, en las que las propiedades plasmónicas las aporta la Ag y/o el Au, y las propiedades catalíticas las aporta el Pd. Un ejemplo lo encontramos en el trabajo de investigación de Jing et al., quienes sintetizaron nanocápsulas Ag-Pd utilizando como plantillas nanocubos Ag. Lo hicieron de dos formas diferentes: mediante reemplazamiento galvánico combinado con la correducción por un agente reductor suave (de la misma forma que se ha hecho en este trabajo para la formación de nanocápsulas de Au), y mediante reemplazamiento galvánico sin combinar con correducción. Todas son reacciones REDOX. Para el reemplazamiento galvánico utilizaron la sal de paladio H_2PdCl_4 ; según esto, la Ag que conforma la superficie de las NPs se oxida, actuando así como dador de electrones y reduciendo el Pd (II) de la sal añadida a Pd (0) [reacción 4]; el Pd (0) se deposita en la superficie de las NPs de Ag. La correducción, en el caso en el que la llevaron a cabo, se desarrolla en base a la reducción de uno o más metales que se encuentran en un estado de oxidación superior a 0, es decir, que se encuentran disueltos. Según esto, el AA que se añade reduce el Pd (II) a Pd (0) [reacción 5] y la Ag (I) a Ag (0) [reacción 6]. Los potenciales de reducción ^{22,25,26} para el reemplazamiento galvánico no son favorables termodinámicamente, por lo que se requirió una temperatura de 100°C para que se produjera ²⁶.

$2 \times (\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1 \text{e}^-)$	Ox. de Ag (0) a Ag (I)	$E^\circ = -0.80 \text{ V}$	[4]
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 4 \text{Cl}^-$	Red. de Pd (II) a Pd (0)	$E^\circ = +0.591 \text{ V}$	
$2 \text{Ag} + \text{PdCl}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{Pd} + 4 \text{Cl}^-$		$E^\circ = -0.209 \text{ V}$	
$2 \text{Ag (s)} + \text{H}_2\text{PdCl}_4 \text{ (aq)} \rightarrow 2 \text{AgCl (aq)} + \text{Pd (s)} + 2 \text{HCl (aq)}$			

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Ox. de ascorbato a dehidroascorbato	$E^\circ = -0.35 \text{ V}$	[5]
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 4 \text{Cl}^-$	Red. de Pd (II) a Pd (0)	$E^\circ = +0.591 \text{ V}$	
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + \text{PdCl}_4^{2-} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6^- + 2 \text{H}^+ + \text{Pd} + 4 \text{Cl}^-$		$E^\circ = +0.241 \text{ V}$	
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{PdCl}_4 \text{ (aq)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 \text{ (aq)} + 4 \text{HCl (aq)} + \text{Pd (s)}$			

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Ox. de ascorbato a dehidroascorbato	$E^\circ = -0.35 \text{ V}$	[6]
$2 \times (\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag})$	Red. de Ag (I) a Au (0)	$E^\circ = +0.80 \text{ V}$	
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Ag}$		$E^\circ = +0.45 \text{ V}$	
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \text{ (aq)} + 2 \text{AgCl (aq)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 \text{ (aq)} + 2 \text{HCl (aq)} + 2 \text{Ag (s)}$			

En primer lugar, se van a comentar los espectros Uv-vis [Figura 12] ²⁶ que obtuvieron para la formación de nanocápsulas Ag-Pd mediante reemplazamiento galvánico combinado con correducción por AA (de la misma forma que se ha hecho en este trabajo para la formación de nanocápsulas de Au [Figura 11]). Además, se incorporan imágenes TEM [Figura 13] ²⁶ del proceso formativo, lo cual ayuda a comprender mejor el mismo.

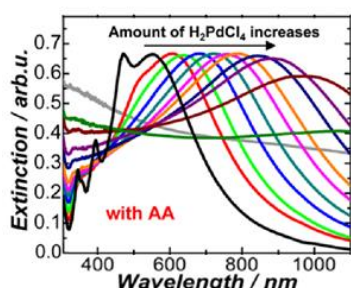


Figura 12. Espectros UV-visible del seguimiento del reemplazamiento galvánico con Pd sobre nanocubos Ag y en presencia de AA ^{26*} [consultar referencia para más información].

En los espectros [Figura 12] se observa como la adición de H_2PdCl_4 causa que la banda de LPSR se desplace a λ mayores, abarcando cerca de la totalidad del espectro visible e IR cercano, y manteniendo una intensidad prácticamente constante. Esto se debe a que los átomos de Ag son los causantes de la banda de LPSR ²⁶, lo cual es posible debido a dos motivos: 1) La estequiometría de la reacción de reemplazamiento galvánico [reacción 4], por la cual por cada Pd (II) reducido a Pd (0), se oxidan dos átomos de Ag. Esta estequiometría confiere cierto control de la situación, asistido por la correducción por el AA de la Ag que es oxidada [reacción 6]; 2) la temperatura requerida para el reemplazamiento galvánico favorece cinéticamente la interdifusión de los átomos Pd a través de la matriz de Ag, por lo que los átomos de Ag se sitúan en la superficie, siendo así responsables en la práctica totalidad de la

respuesta plasmónica en las NPs. Llegado un momento, la banda de LPSR comienza a disminuir su intensidad, a la par de la progresiva pérdida del plasmón dipolar; esto se explica en base a la presencia de átomos de Pd en la superficie, haciéndolos causantes de las bandas de LPSR. Por lo tanto, de la misma forma que veíamos para la formación de nanocápsulas de Au (ver 5.2.), la formación de nanocápsulas de Pd se desarrolla según las mismas dos etapas: una primera etapa gobernada por la reacción de reemplazamiento galvánico [reacción 4], en la que se conforma una cápsula de aleación Ag-Pd, mientras la correducción de Ag (I) a Ag (0) por el AA [reacción 6]

confiere cierto control sobre el transcurso reactivo, pues atenúa la diferencia estequiométrica que existe en el proceso de reemplazamiento galvánico entre los átomos de Pd y Ag. Una segunda etapa gobernada por la correducción de Pd (II) a Pd (0) por el AA [reacción 5], en la cual la cápsula aumenta su tamaño solamente en base a la deposición de átomos de Pd. Chen et al. determinaron que el punto de inflexión entre las dos etapas se produce una vez alcanzada una relación molar en la aleación de entre el 33 y 49 % para el Pd.

El AA tiene un papel fundamental desde el inicio del proceso, pues la corrosión inicial de la Ag en diferentes puntos de las NPs [Figura 13] ²⁶ abre camino a multitud de porosidades y, en consecuencia, a la formación de un área superficial de aleación mayor. Esta amplificación de superficie reactiva también está favorecida por la facilidad de interdifusión de los átomos de Ag y Pd en la matriz aleada. Dado que las reacciones fotocatalizadas por el Pd tienen lugar en la superficie de las NPs, la consecución de un área mayor se traduce en un aumento del rendimiento reactivo.



Figura 13. Imágenes TEM del seguimiento del reemplazamiento galvánico con Pd sobre nanocubos Ag y en presencia de AA ^{26*} [consultar referencia para más información].

A continuación, se van a mostrar y comentar brevemente los espectros UV-vis [Figura 14] ²⁶ obtenidos por Jing et al. para el mismo proceso de síntesis de nanocápsulas Ag-Pd que se acaba de analizar, pero sin utilizar un agente reductor suave.

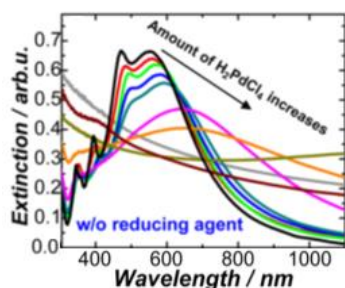


Figura 14. Espectros UV-visible del seguimiento del reemplazamiento galvánico con Pd sobre nanocubos Ag y en ausencia de un reductor suave ^{26*} [consultar referencia para más información].

En los espectros [Figura 14] se observa como la adición de H_2PdCl_4 causa que la banda de LPSR se desplace a λ mayores. Sin embargo, el amortiguamiento de las bandas de LPSR aparece tras un corto desplazamiento a lo largo del espectro visible, hasta la pérdida del plasmón dipolar. Debido a que no se añadió un agente reductor, la Ag que se oxida durante el reemplazamiento galvánico [reacción 4] no se reduce [reacción 6], lo que provoca que la relación molar Ag: Pd que detiene el proceso de aleación se alcance mucho antes, y el Pd pase a ser el causante de la banda de LPSR. Las imágenes TEM [Figura 15] ²⁶ muestran una corrosión inicial de los nanocubos en sus esquinas, sin la capacidad de crear oquedades de forma dispersa y repartida (como observábamos con el uso de AA [Figura 13]) que conlleve a la amplificación de la superficie reactiva, además de acelerar la pérdida de la resonancia del plasmón dipolar.

Figura 15. Imágenes TEM del seguimiento del reemplazamiento galvánico con Pd sobre nanocubos Ag y en ausencia de un reductor suave ^{26*} [consultar referencia para más información].



5.4. Análisis de las capacidades catalíticas de las nanocápsulas de Pd

Como ya se comentó, la formación de cápsulas de Pd en las que poder aprovechar la capacidad plasmónica y la capacidad catalítica de este elemento, actualmente es un proyecto en vías de desarrollo. Sin embargo, sí que existen multitud de trabajos de investigación en los que se estudia la capacidad catalítica de NPs en las que el Pd se encuentra aleado con Ag y/o Au. El Pd aporta sus capacidades catalíticas, mientras la Ag y el Au aportan sus capacidades plasmónicas. Por ejemplo, Jing et al., Sarina et al. y Cobley et al. llevaron a cabo experimentos que demuestran que las aleaciones Ag-Pd y Au-Pd conforman un buen tándem a la hora de su uso como superficies reactivas en procesos catalíticos^{17,26,27}. Cobley et al. estudiaron cómo varía la constante de velocidad k para la hidrogenación del indicador rojo de metilo sobre superficies Ag-Pd y Ag-Pd-Au. Los resultados obtenidos no sólo evidencian la eficiencia del Pd como catalizador en este tipo de reacciones, sino que para las aleaciones trimetálicas Ag-Pd-Au adquiere importancia el orden de adición de las sales de Pd y Au en el proceso de reemplazamiento galvánico. La composición de las nanocápsulas sintetizadas mediante reemplazamiento galvánico sin combinar con correducción, especificando el orden de adición de las sales de Pd y Au, así como la constante de velocidad obtenida, se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Ratios de aleación de las nanocápsulas, con las constantes de velocidad obtenidas.

Las concentraciones de las sales de Pd y de Au fueron las mismas en cada adición, excepto en el experimento (iv) [consultar referencia para más información].

Orden adición reemplazamiento galvánico	Aleación Ag-Au-Pd cáscara (%)	k / mol Pd (s^{-1})
(i) NPs Ag + sal Pd (II)	79:0:21	3.5×10^7
(ii) NPs Ag + sal Au (I) + sal Pd (II)	63:20:17	2.3×10^7
(iii) NPs Ag + sal Pd (II) + sal Au (I)	55:17:28	3.1×10^7
(iv) NPs Ag + sal Pd (II) + (2x) sal Au (I)	21:64:25	0.4×10^7

Las nanocápsulas Ag-Pd [Tabla 2 (i)] combinan la capacidad de absorción de la Ag y el poder catalítico del Pd. Si se continua con el reemplazamiento galvánico sobre estas nanocápsulas Ag-Pd añadiendo la sal de Au [Tabla 2 (iii)], se forma una aleación trimetálica. En los últimos momentos del reemplazamiento galvánico, se inicia un proceso de la desaleación o transmetalación excesiva, por el cual se obtienen nanocápsulas muy porosas. Si esta transmetalación excesiva no se detiene a tiempo, las NPs terminan fragmentándose [Tabla 2 (iv)]. Sin embargo, cuando se forman nanocápsulas trimetálicas Ag-Pd-Au, pero la sal de Au se adiciona antes que la sal de Pd [Tabla 2 (ii)], se ha comprobado que se obtienen nanocápsulas con una porosidad mucho menor¹⁷. Esto se debe a que la aleación Ag-Pd no sufre transmetalación excesiva, sino que el proceso de reemplazamiento galvánico se detiene antes de que ocurra. Aunque se añada exceso de sal de Pd, las nanocápsulas no se van a fragmentar.

Otro estudio sobre la capacidad catalítica de las nanocápsulas Ag-Pd, esta vez enfocado a una aplicación a nivel industrial, lo llevaron a cabo Liu et al.²⁸ Reducir la emisión de gases tóxicos y de efecto invernadero se ha convertido en un objetivo principal a la hora de diseñar procedimientos químicos. La utilización de H_2 (g) en lugar de combustibles fósiles como fuente de energía se plantea como una realidad cada vez más próxima, por lo que la búsqueda de mecanismos de obtención del mismo está siendo materia de investigación en la actualidad. Liu

et al. estudiaron la obtención de H₂ (g) a partir de formaldehído, un compuesto tóxico producto secundario del proceso de gasificación de biomasa y utilizado en multitud de procedimientos a nivel industrial. Utilizaron nanocápsulas Ag-Pd de diferentes ratios de aleación como catalizadores bajo radiación electromagnética en el rango del visible. La aleación con mayor capacidad catalítica se alcanza cuando ambos metales tienen una presencia del 50 % en la aleación. A partir de ese momento, el aumento en la proporción de Pd disminuye el rendimiento reactivo.

6. Conclusiones

En este trabajo se comprueba, empleando como sistema modelo la síntesis de nanocápsulas de Au, que el método de reemplazamiento galvánico combinado con correducción es una técnica eficiente mediante la cual es posible obtener estructuras con respuestas plasmónicas extraordinarias en los rangos UV-vis e IR cercano. Las respuestas plasmónicas de las NPs podrían mejorar propiedades inherentes a los materiales con los que se trabaja. De esta forma, si fuésemos capaces de obtener cápsulas de Pd con una respuesta plasmónica eficiente, podría reforzar la capacidad catalítica inherente al propio material y obtener NPs de Pd altamente eficientes en fotocatalisis. Debido a la imposibilidad de realizar trabajo experimental para la formación de nanocápsulas de Pd, a causa de la pandemia COVID-19, la parte de TFG correspondiente a la formación de nanocápsulas de Pd que presenten una buena respuesta plasmónica ha sido sustituida por una revisión bibliográfica en la que se analizan la síntesis y las capacidades fotocatalíticas de nanocápsulas Ag-Pd. En los trabajos revisados se demuestra que la síntesis de estas nanocápsulas Ag-Pd mediante reemplazamiento galvánico combinado con la correducción con un agente reductor suave se afianza como un proceso formativo eficaz: la morfología de las nanocápsulas repletas de poros y oquedades amplifica la superficie reactiva, y la respuesta plasmónica de la Ag incrementa notablemente la capacidad catalítica del Pd. Como los trabajos de investigación avalan, la utilización de las nanocápsulas Ag-Pd como superficies reactivas en reacciones catalizadas por Pd se traduce en un aumento en el rendimiento y la productividad lograda. Por este motivo, la incorporación de las nanocápsulas Ag-Pd en diversidad de procesos, desde reacciones a pequeña escala como reacciones a escala industrial, se consolida como una tecnología muy prometedora para la optimización de los mismos.

7. Bibliografía

- (1) Liz Marzán, L.; Guerrero Martínez, A.; Alvarez Puebla, R. Nanoplasmonica Basada En Química Coloidal. *An. la Real Soc. Española Química* **2011**, 107 (3), 221–228.
- (2) García, M. A. Plasmones de superficie en nanopartículas metálicas. ¿Qué son y para qué sirven? <https://www.youtube.com/watch?v=LK7hIYPvmlQ> (accessed May 1, 2020).
- (3) Mayer, K. M.; Hafner, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, 111 (6), 3828–3857. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>.
- (4) García, M. A. Surface Plasmons in Metallic Nanoparticles: Fundamentals and Applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2012**, 45 (38). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/38/389501>.
- (5) Yu, R.; Liz-Marzán, L. M.; García De Abajo, F. J. Universal Analytical Modeling of Plasmonic Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (22), 6710–6724. <https://doi.org/10.1039/c6cs00919k>.
- (6) Khlebtsov, N. G.; Dykman, L. A. Optical Properties and Biomedical Applications of Plasmonic Nanoparticles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2010**, 111 (1), 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>.

- (7) Xia, Y.; Campbell, D. J. Plasmons: Why Should We Care? *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (1), 91. <https://doi.org/10.1021/ed084p91>.
- (8) De Abajo, F. J. G. Nonlocal Effects in the Plasmons of Strongly Interacting Nanoparticles, Dimers, and Waveguides. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (46), 17983–17987. <https://doi.org/10.1021/jp807345h>.
- (9) Chen, J.; Wiley, B.; McLellan, J.; Xiong, Y.; Li, Z. Y.; Xia, Y. Optical Properties of Pd-Ag and Pt-Ag Nanoboxes Synthesized via Galvanic Replacement Reactions. *Nano Lett.* **2005**, *5* (10), 2058–2062. <https://doi.org/10.1021/nl051652u>.
- (10) Genç, A.; Patarroyo, J.; Sancho-Parramon, J.; Bastús, N. G.; Puentes, V.; Arbiol, J. Hollow Metal Nanostructures for Enhanced Plasmonics: Synthesis, Local Plasmonic Properties and Applications. *Nanophotonics* **2017**, *6* (1), 193–213. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0124>.
- (11) Xia, X.; Wang, Y.; Ruditskiy, A.; Xia, Y. 25th Anniversary Article: Galvanic Replacement: A Simple and Versatile Route to Hollow Nanostructures with Tunable and Well-Controlled Properties. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (44), 6313–6333. <https://doi.org/10.1002/adma.201302820>.
- (12) Polavarapu, L.; Zanaga, D.; Altantzis, T.; Rodal-Cedeira, S.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Bals, S.; Liz-Marzán, L. M. Galvanic Replacement Coupled to Seeded Growth as a Route for Shape-Controlled Synthesis of Plasmonic Nanorattles. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (36), 11453–11456. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06706>.
- (13) Gao, Z.; Ye, H.; Wang, Q.; Kim, M. J.; Tang, D.; Xi, Z.; Wei, Z.; Shao, S.; Xia, X. Template Regeneration in Galvanic Replacement: A Route to Highly Diverse Hollow Nanostructures. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 791–801. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07781>.
- (14) Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* (80-.). **2003**, *302* (5644), 419–422. <https://doi.org/10.1126/science.1089171>.
- (15) Sperling, R. A.; Parak, W. J. Surface Modification, Functionalization and Bioconjugation of Colloidal Inorganic Nanoparticles. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1915), 1333–1383. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>.
- (16) Schwartzberg, A. M.; Oshiro, T. Y.; Zhang, J. Z.; Huser, T.; Talley, C. E. Improving Nanoprobes Using Surface-Enhanced Raman Scattering from 30-Nm Hollow Gold Particles. *Anal. Chem.* **2006**, *78* (13), 4732–4736. <https://doi.org/10.1021/ac060220g>.
- (17) Cobley, C. M.; Campbell, D. J.; Xia, Y. Tailoring the Optical and Catalytic Properties of Gold-Silver Nanoboxes and Nanocages by Introducing Palladium. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (4), 748–752. <https://doi.org/10.1002/adma.200702501>.
- (18) Xiao, M.; Jiang, R.; Wang, F.; Fang, C.; Wang, J.; Yu, J. C. Plasmon-Enhanced Chemical Reactions. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (19), 5790–5805. <https://doi.org/10.1039/c3ta01450a>.
- (19) Universitat Politècnica de València. Microscopía electrónica de transmisión <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html> (accessed May 1, 2020).
- (20) Stetefeld, J.; McKenna, S. A.; Patel, T. R. Dynamic Light Scattering: A Practical Guide and Applications in Biomedical Sciences. *Biophys. Rev.* **2016**, *8* (4), 409–427. <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>.
- (21) Schulz, F.; Homolka, T.; Bastús, N. G.; Puentes, V.; Weller, H.; Vossmeier, T. Little Adjustments Significantly Improve the Turkevich Synthesis of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2014**, *30* (35), 10779–10784. <https://doi.org/10.1021/la503209b>.
- (22) Carbó, E.; Fernández, C.; Fernández, J.; Pastoriza, I.; Pérez, J. The Versatility of Fe (II) in the Synthesis of Uniform Citrate Stabilized Plasmonic Nanoparticles with Tunable Size at Room Temperature. *Univ. Vigo*. **2020**.
- (23) Gómez, F. Síntesis de Complejos y Estabilización de Nanopartículas de Paladio Con Ligandos Híbridos Pirazólicos y Carbenos N-Heterocíclicos y Su Aplicación En Catálisis. *Tesis Dr. Dep. Química. Fac. Ciencias. Univ. Autònoma Barcelona*. **2013**.
- (24) Li, R.; Wang, Z.; Gu, X.; Chen, C.; Zhang, Y.; Hu, D. Study on the Assembly Structure Variation of Cetyltrimethylammonium Bromide on the Surface of Gold Nanoparticles. *ACS Omega* **2020**, *5* (10), 4943–4952. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03823>.
- (25) Matsui, T.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Shigeta, Y. Accurate Standard Hydrogen Electrode Potential and Applications to the Redox Potentials of Vitamin C and NAD/NADH. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (2), 369–376. <https://doi.org/10.1021/jp508308y>.
- (26) Jing, H.; Wang, H. Structural Evolution of Ag–Pd Bimetallic Nanoparticles through Controlled Galvanic Replacement: Effects of Mild Reducing Agents. **2015**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00199>.
- (27) Sarina, S.; Zhu, H.; Jaatinen, E.; Xiao, Q.; Liu, H.; Jia, J.; Chen, C.; Zhao, J. Enhancing Catalytic Performance of Palladium in Gold and Palladium Alloy Nanoparticles for Organic Synthesis Reactions through Visible Light Irradiation at Ambient Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (15), 5793–5801. <https://doi.org/10.1021/ja400527a>.
- (28) Liu, H.; Wang, M.; Zhang, X.; Ma, J.; Lu, G. High Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution from Formaldehyde over Sensitized Ag@Ag-Pd Alloy Catalyst under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *237* (April), 563–573. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.028>.