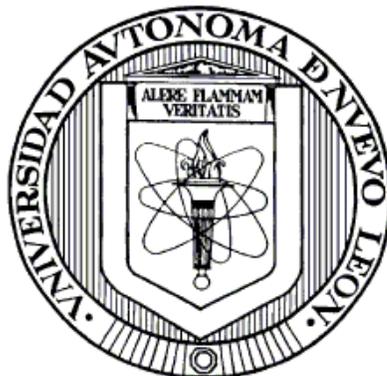


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN VIDRIO MEDIANTE
SPRAY PIRÓLISIS ASISTIDO POR ULTRASONIDO Y ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES ÓPTICAS**

Por

MARÍA DE JESÚS DE LA GARZA GALVÁN

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
Química de los Materiales**

Julio, 2009

DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN VIDRIO MEDIANTE
SPRAY PIRÓLISIS ASISTIDO POR ULTRASONIDO Y ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES ÓPTICAS

Aprobación de la tesis:

Dra. Idalia Gómez de la Fuente
Asesora de la tesis

Dr. Rafael Colás Ortíz
Co-asesor de la tesis

Dr. Luis Carlos Torres

Dr. Tomás Hernández

Dr. Francisco Garza

Dra. María Teresa Garza González
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

María de Jesús de la Garza Galván

Fecha de Graduación: Julio, 2009

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN VIDRIO MEDIANTE SPRAY PIRÓLISIS ASISTIDO POR ULTRASONIDO Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS

Número de páginas: 48

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método del Estudio: Las nanopartículas de oro presentan propiedades ópticas únicas, que hacen que éstas tengan aplicaciones tecnológicas variadas tales como en fotocatalisis, detección de biomoléculas en solución, etc. Se ha demostrado que al depositar películas de nanopartículas de oro sobre vidrio se logra absorber la radiación incidente en el vidrio, atenuándola hasta un 40%, lo cual puede tener una potencial aplicación en ventanas para ayudar a mantener fuera el calor y tener un mayor ahorro de energía que se utiliza para climatizar el área. Hay varios métodos que se encuentran publicados para la deposición de nanopartículas de oro sobre vidrio, entre ellos se encuentran la técnica de spray pirólisis, la cual es muy factible de llevarla a escala industrial ya que por sus características es fácil implementarlos en procesos de flujo continuo. En este trabajo se usó la técnica de spray pirólisis asistido por ultrasonido para depositar las nanopartículas de oro sobre vidrio usando matrices de TiO_2 y ZrO_2 con la finalidad de aplicar estas películas en un futuro en ventanas, que puede ser tanto de edificios como de automóviles, para que ayuden a absorber la radiación solar.

Contribuciones y Conclusiones: Se depositaron las nanopartículas de Au/TiO_2 y Au/ZrO_2 mediante spray pirólisis asistido por ultrasonido. Mediante espectroscopía UV-Vis se logró observar el pico de la resonancia de los plasmones superficiales característicos de las nanopartículas de oro, con desplazamiento en este pico debido al tamaño de las nanopartículas, la morfología y la interacción con el medio. Mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica se observó que las nanopartículas de oro se formaron en forma de esferoides, con una clara influencia de la dirección y velocidad de flujo del gas acarreador. Las nanopartículas presentaron diferentes tamaños debido a que se usaron diferentes condiciones en la deposición.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1 Introducción.....	1
1.1 Nanopartículas metálicas	2
1.1.1 Propiedades ópticas.....	4
1.2 Spray pirólisis.....	8
2 ANTECEDENTES	11
2.1 Hipótesis	16
2.2 Objetivo general	16
2.3 Objetivos específicos	17
3 MATERIALES Y MÉTODOS	18
3.1 Materiales.....	18
3.1.1 Reactivos	18
3.1.2 Equipo	18
3.2 Metodología	19
3.2.1 Preparación de la solución de ácido tetracloroaurico (HAuCl ₄).....	19
3.2.2 Deposición de las nanopartículas de Au/ZrO ₂ y Au/TiO ₂ mediante spray pirólisis asistido por ultrasonido	19
3.3 Caracterización	21
3.3.1 Espectroscopía UV-Vis	21
3.3.2 Difracción de rayos-X (DRX)	21
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	22
3.3.4 Microscopía de fuerza atómica (MFA).....	22
4 Resultados y Discusión	23
4.1 Espectroscopía UV-Vis	23
4.2 Difracción de rayos-X.....	27
4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	29
4.4 Microscopía de fuerza atómica (MFA).....	33
4.5 Aspecto físico.....	35
5 Conclusiones.....	37
Bibliografía	39

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1 Diseño de experimentos	21

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Copa de Licurgo vista con a) luz reflejada y b) luz transmitida	3
Figura 2. Resonancia de los plasmones superficiales de nanopartículas esféricas y su dependencia del tamaño de partícula. a) Esquema ilustrando la excitación de los plasmones superficiales, b) Espectro de absorción de nanopartículas de oro esféricas de 22, 46 y 99 nm.....	5
Figura 3. Espectro de extinción de esferas de oro con tamaños de partícula de 10 a 200 nm.....	6
Figura 4. Espectro de extinción para esferoides de oro 2:1 y 5:1, la relación entre los ejes semimayor/semimenor es 37.8 nm/18.9 nm para 2:1 y 51.3 nm/10.3 nm para 5:1.....	7
Figura 5. Espectro de transmisión visible-infrarrojo cercano de dos películas conteniendo nanopartículas de oro y de vidrio ordinario	8
Figura 6. Etapas generales de la técnica de spray pirólisis	9
Figura 7. Técnica de spray pirólisis asistido por flama.....	14
Figura 8. Técnica de spray pirólisis asistido por ultrasonido.....	20
Figura 9. Espectros UV-Vis para las nanopartículas de Au/ZrO ₂ formadas a: a) 2 L/min, b) 3 L/min y c) 4 L/min	24
Figura 10. Espectros UV-Vis para las nanopartículas de Au/TiO ₂ formadas a: a) 2 L/min, b) 3 L/min y c) 4 L/min	26
Figura 11. Difractograma de rayos-X para las nanopartículas de Au/ZrO ₂ (relación molar 1/1 y 2 L/min)	27
Figura 12. Difractograma de rayos-X para las nanopartículas de Au/TiO ₂ (relación molar 1/1 y 2 L/min)	28
Figura 13. Micrografía electrónica de barrido para las nanopartículas de Au/ZrO ₂ (relación molar 1/1 y 3 L/min). Magnificación: 50,000x.....	29
Figura 14. Micrografía electrónica de barrido para las nanopartículas de Au/ZrO ₂ (relación molar 1/1 y 4 L/min). Magnificación: 25,000x.....	30
Figura 15. Micrografía electrónica de barrido para las nanopartículas de Au/TiO ₂ (relación molar 1/1 y 2 L/min). Magnificación: 100,000x.....	31
Figura 16. Micrografía electrónica de barrido para las nanopartículas de Au/TiO ₂ (relación molar 1/1 y 4 L/min). Magnificación: 30,000x.....	32
Figura 17. Micrografía de fuerza atómica para las nanopartículas de Au/ZrO ₂ (relación molar 1/2 y 2 L/min)	34
Figura 18. Micrografía de fuerza atómica para las nanopartículas de Au/TiO ₂ (relación molar 1/2 y 2 L/min)	35
Figura 19. Aspecto físico de los sustratos de vidrio después de la deposición. 36	36

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la nanotecnología ha revolucionado al mundo de los materiales debido a que cuando se manipula la materia a escala nanométrica se presentan fenómenos y propiedades totalmente nuevas, por lo tanto, los científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos poco costosos con propiedades únicas.

Aunque la palabra nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas no lo es, estas estructuras han existido en la Tierra desde hace miles de años; un ejemplo es un molusco denominado *oreja de mar*, el cual construye conchas muy fuertes con superficies interiores iridiscentes, mediante la formación de unidades nanoestructuradas muy fuertes de carbonato de calcio unidas entre sí por un pegamento hecho de una mezcla de carbohidrato y proteína.

Pero no sólo la naturaleza ha formado estas estructuras nanométricas desde tiempos remotos, el ser humano comenzó a aprovechar las ventajas de los materiales nanométricos hace miles de años también. Se sabe que en el siglo IV a. C. los vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían nanopartículas

metálicas y los aplicaban tanto en utensilios como en los vitrales de las catedrales medievales, los cuales presentan una gran variedad de bellos colores que son debidos a estas nanopartículas. Entre los años 50 y 60 los científicos ya trabajaban de forma experimental sobre pequeñas partículas metálicas sin saber que estaban dentro del rango de las nanopartículas. Sin embargo, el primero en hablar sobre nanotecnología fue Richard Feynman, quien en 1960 presentó una conferencia titulada “There is plenty of room at the bottom” en la cual propuso varios métodos para la formación de nanomateriales, por ejemplo, la formación de líneas a relieve con una separación de unos cuantos átomos entre cada línea mediante haces de electrones lo que actualmente se conoce como litografía de haz electrónico y la manipulación de átomos individuales para construir pequeñas estructuras lo cual ahora se puede hacer mediante microscopía de fuerza atómica¹.

1.1 Nanopartículas metálicas

Como se menciono anteriormente, las nanopartículas metálicas han sido usadas desde la época de los romanos, aunque en ese entonces sólo eran usadas de manera decorativa. Un ejemplo es la famosa *copa de Licurgo* que se encuentra actualmente en el Museo Británico en Londres², esta copa es del siglo IV a. C. y tiene la peculiaridad de que cambia de color dependiendo de la luz a la que sea vista, se observa una coloración verde cuando es vista en luz reflejada y cambia a rojo al hacer brillar una luz desde el interior y transmitirla a través del vidrio, tal como se muestra en la figura 1. Análisis hechos al vidrio

demuestran que contiene cristales metálicos de Ag y Au en una relación molar 14:1, respectivamente, con un tamaño de 70 nm aproximadamente³.

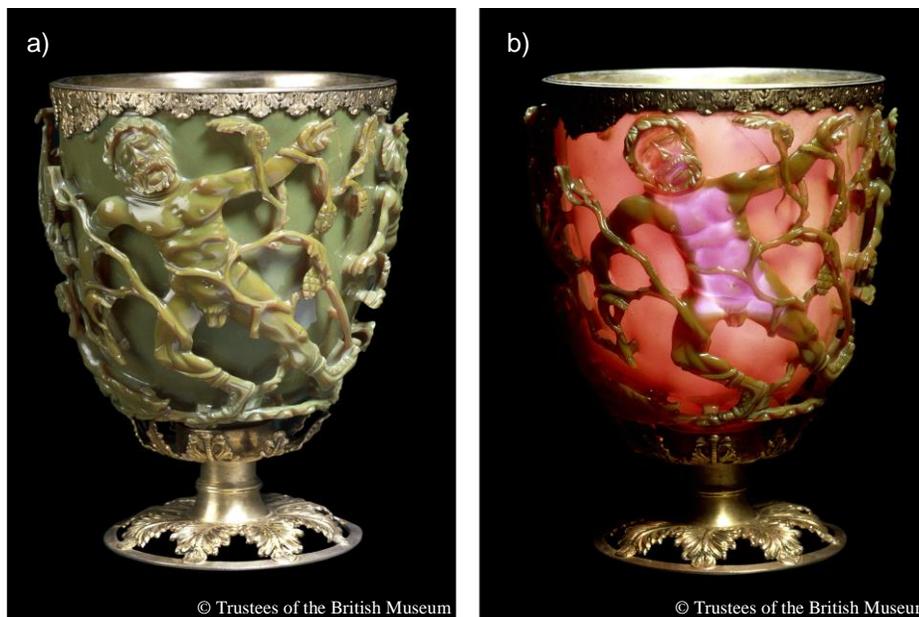


Figura 1. Copa de Licurgo vista con a) luz reflejada y b) luz transmitida

En 1857, Michael Faraday trató de explicar como las nanopartículas metálicas influyen sobre el color de las ventanas de las iglesias pero fue Gustav Mie quien explicó que el color de los vidrios depende del tamaño y tipo de metal, en un artículo publicado en la revista alemana *Annalen der Physik* (Leipzig) en 1908¹.

Recientemente las nanopartículas de oro han generado un gran interés debido a sus propiedades ópticas únicas, que hacen que éstas tengan aplicaciones tecnológicas variadas tales como en fotocatalisis^{4,5}, detección de biomoléculas en solución⁶, así como en el incremento de las propiedades fluorescentes de iones lantánido⁷, entre otras.

1.1.1 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas que presentan las nanopartículas dependen de la geometría de las partículas (forma, tamaño, etc.), de la matriz en la cual se encuentren dispersas y de la interfase que haya entre los dos, así como de la topología de las partículas⁸. Las matrices poliméricas y las formadas por semiconductores son las utilizadas para dispersar a las nanopartículas, las cuales son de suma importancia si se quiere depositarlas sobre un sustrato, como el vidrio, ya que esto aumenta la afinidad de oro por el sustrato y hace que la película sea más duradera y resistente.

Estas propiedades ópticas características de las nanopartículas metálicas son generadas por la resonancia de los plasmones superficiales (SPR por sus siglas en inglés), la cual es la excitación de todos los electrones “libres” dentro de la banda de conducción debido a una luz incidente, el campo eléctrico de esta luz induce a la polarización de estos electrones “libres” originando en la superficie de la nanopartícula una diferencia de cargas, tal como se muestra en la figura 2a, de esta manera una oscilación dipolar de electrones es creada con cierta frecuencia. La energía de la resonancia de los plasmones superficiales depende de la densidad electrónica en la banda de conducción y del medio dieléctrico que rodea a la nanopartícula. Cuando el tamaño del nanocrystal metálico es más pequeño que la longitud de onda de la radiación incidente se genera este fenómeno. Los metales nobles (Au, Ag, Pt, etc.) presentan una resonancia en el rango de la luz visible. En la figura 2b se observa como la

resonancia de los plasmones superficiales cambia con el tamaño de partícula, esto ocurre ya que al incrementarse el tamaño de partícula la luz ya no puede polarizar a las nanopartículas homogéneamente por lo que la anchura del pico aumenta y ocurre un desplazamiento hacia el rojo⁹.

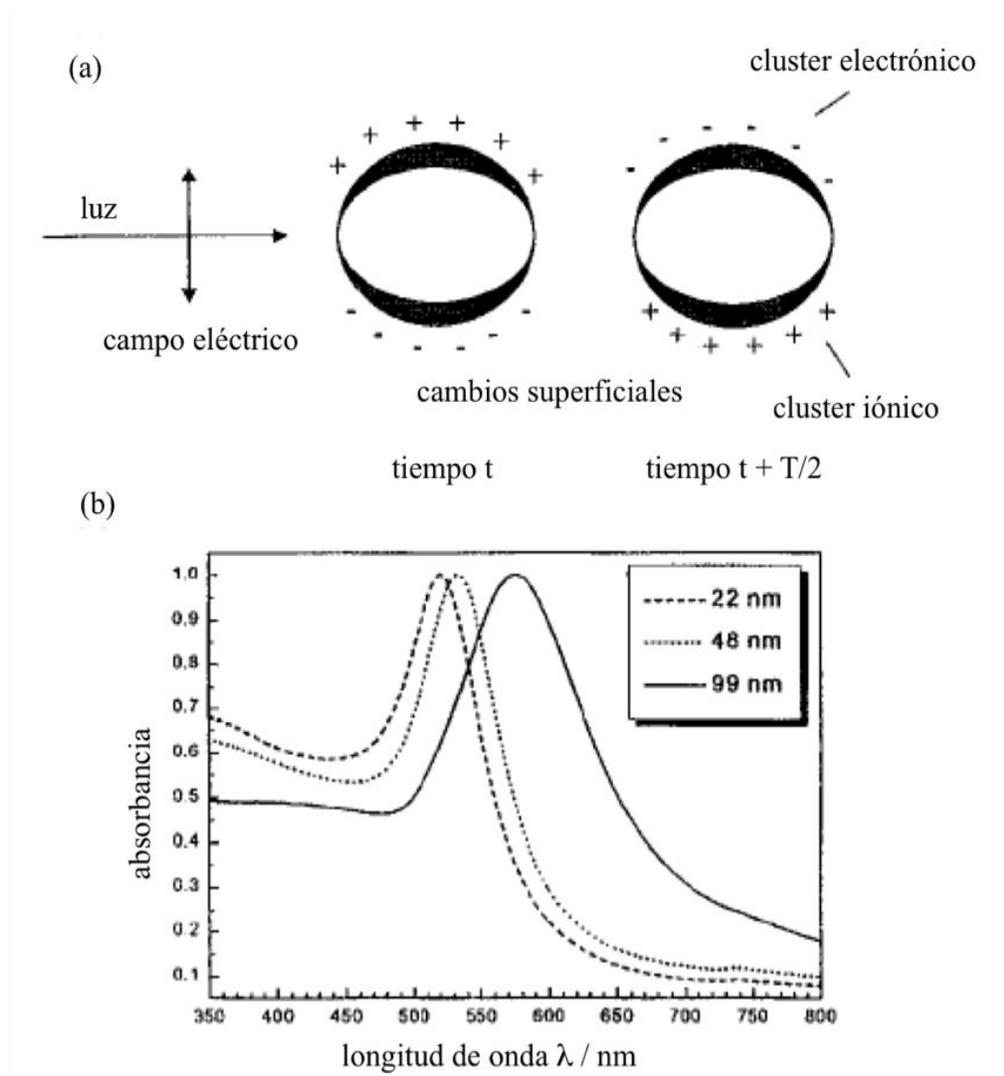


Figura 2. Resonancia de los plasmones superficiales de nanopartículas esféricas y su dependencia del tamaño de partícula. a) Esquema ilustrando la excitación de los plasmones superficiales, b) Espectro de absorción de nanopartículas de oro esféricas de 22, 46 y 99 nm⁹.

En la figura 3 se puede ver este fenómeno con más claridad, en 100 nm el pico es más ancho y para el caso de 200 nm aparecen tres picos, el pico de la resonancia dipolar se desplaza demasiado hacia el rojo (más allá de 1000 nm) y los picos observados en la figura se deben a la resonancia cuadrupolar a 620 nm y a la resonancia octopolar a 520 nm¹⁰.

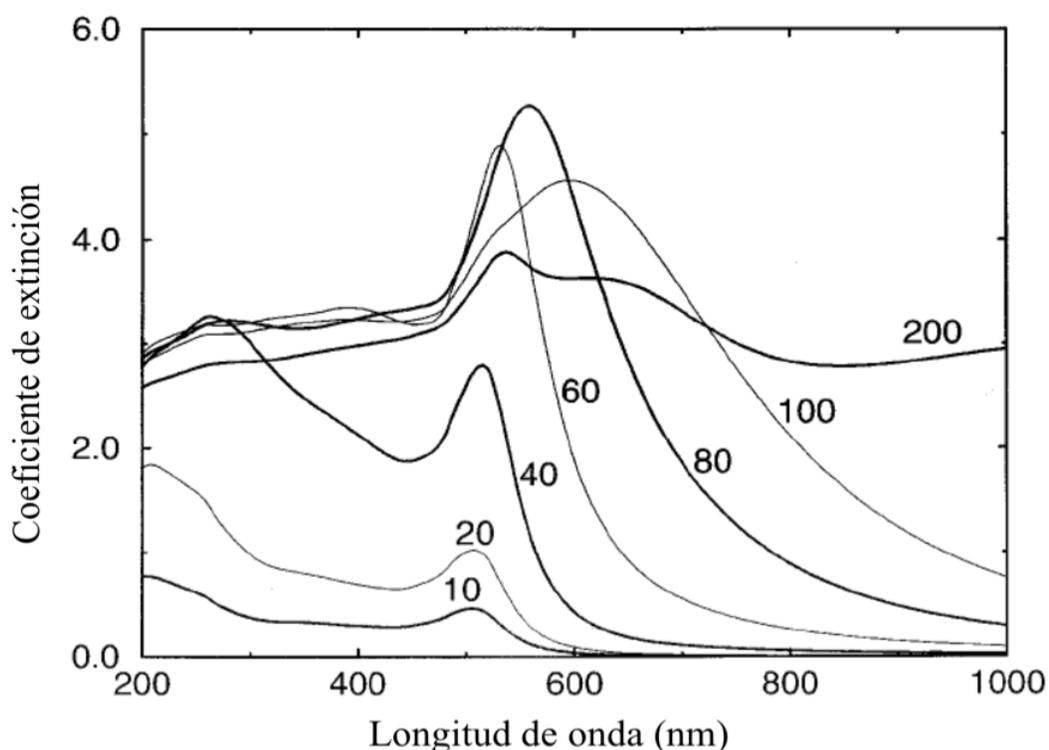


Figura 3. Espectro de extinción de esferas de oro con tamaños de partícula de 10 a 200 nm¹⁰.

Como se mencionó anteriormente no sólo el tamaño de partícula influye en la resonancia de los plasmones superficiales, también la morfología juega un factor importante. En la figura 4 se observa el espectro de extinción de esferoides de oro con relaciones 2:1 y 5:1 entre los ejes semimayor/semimenor, las dimensiones son 37.8 nm/18.9 nm para 2:1 y 51.3 nm/10.3 nm para 5:1. Se

puede ver que el pico de la resonancia de los plasmones superficiales para el esferoide 5:1 se encuentra desplazado hacia rojo con respecto al pico correspondiente al esferoide 2:1.

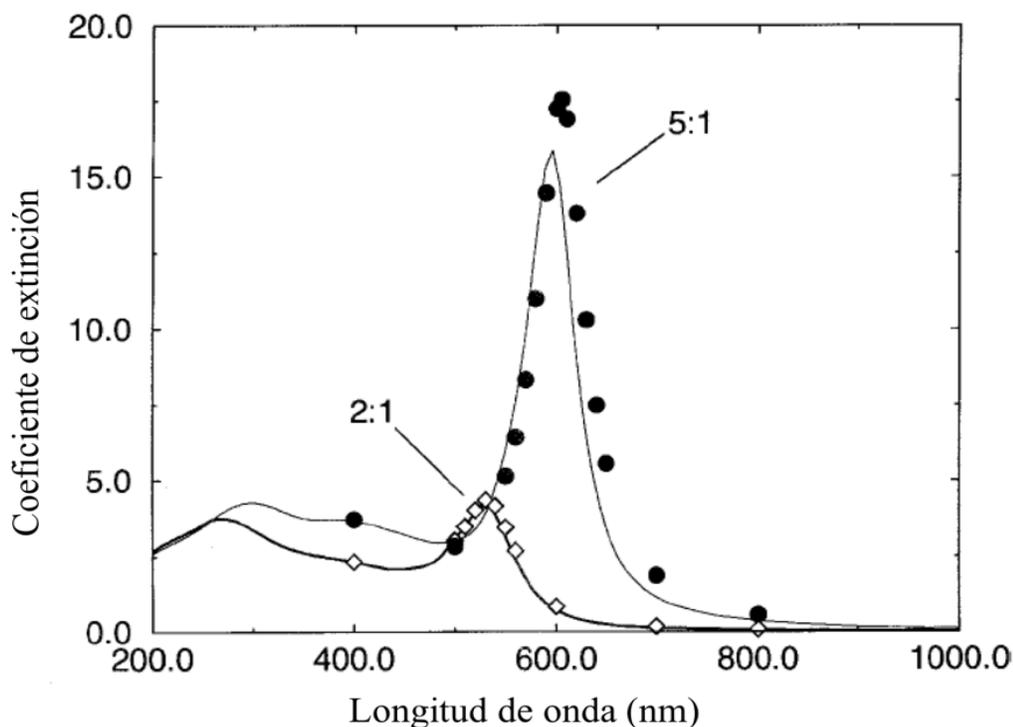


Figura 4. Espectro de extinción para esferoides de oro 2:1 y 5:1, la relación entre los ejes semimayor/semimenor es 37.8 nm/18.9 nm para 2:1 y 51.3 nm/10.3 nm para 5:1¹⁰.

Se ha demostrado que las películas de nanopartículas de oro depositadas sobre vidrio absorben la radiación que se le hace incidir, atenuándola hasta un 40%¹¹, la cual se mide con el pico de máxima absorción en el espectro de la resonancia de los plasmones superficiales tal como se observa en la figura 4. Este pico de máxima absorción para el caso de las nanopartículas de oro se encuentra en una longitud de onda entre 500 y 600 nm, intervalo en donde la radiación solar es más fuerte e incluso las nanopartículas siguen absorbiendo

una parte del infrarrojo cercano, lo que sugiere que este tipo de recubrimientos pueda tener aplicación en ventanas de edificios y automóviles por representar un ahorro en la energía que se utiliza para climatizar estas áreas.

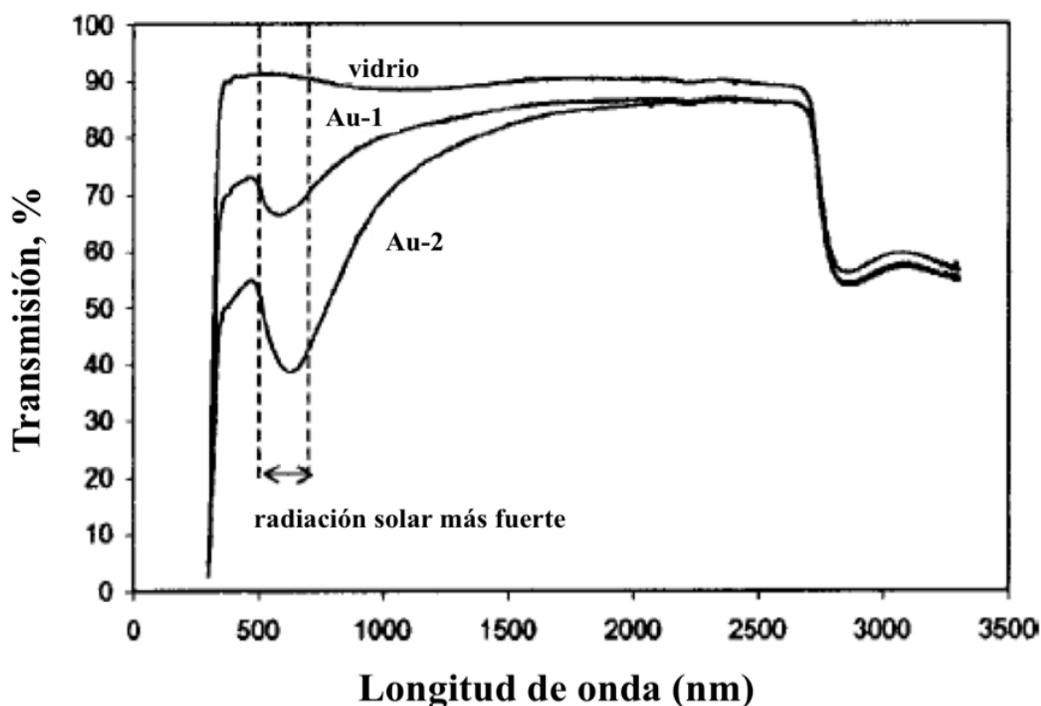


Figura 5. Espectro de transmisión visible-infrarrojo cercano de dos películas conteniendo nanopartículas de oro y de vidrio ordinario¹¹.

1.2 Spray pirólisis

En literatura se han reportado varios métodos para la deposición de nanopartículas de oro, siendo el sustrato más utilizado el vidrio. Entre ellos se encuentran sol-gel^{8,12,13}, inmersión¹⁴, precipitación in situ¹⁵, técnica de Langmuir-Blodgett^{16,17}, ensamblaje capa por capa¹⁸, deposición química de vapor asistida por aerosol^{19,20} y spray pirólisis²¹.

En la técnica de spray pirólisis la muestra es atomizada dentro del reactor, ahí las gotas del aerosol sufren evaporación lo que provoca la condensación del soluto dentro de la gota, después ocurre la descomposición y reacción del soluto a altas temperaturas lo que forma una partícula microporosa y, finalmente, esta partícula se sinteriza para formar una partícula densa. En la figura 6 se muestra un esquema de estas etapas generales. Esta técnica permite producir materiales cerámicos en un amplio rango de composición, tamaño y morfología; esto requiere llevar un control de las etapas de la técnica tales como la atomización, coagulación, evaporación, descomposición a altas temperaturas y sinterizado. En el proceso de deposición, la muestra atomizada se transporta a un sustrato calentado previamente y sobre él es donde ocurre la descomposición y el sinterizado del soluto. En este caso las variables importantes son la temperatura del sustrato, la velocidad de flujo del gas acarreador, la velocidad del flujo de la solución, la concentración de la solución y el tamaño de las gotas²².

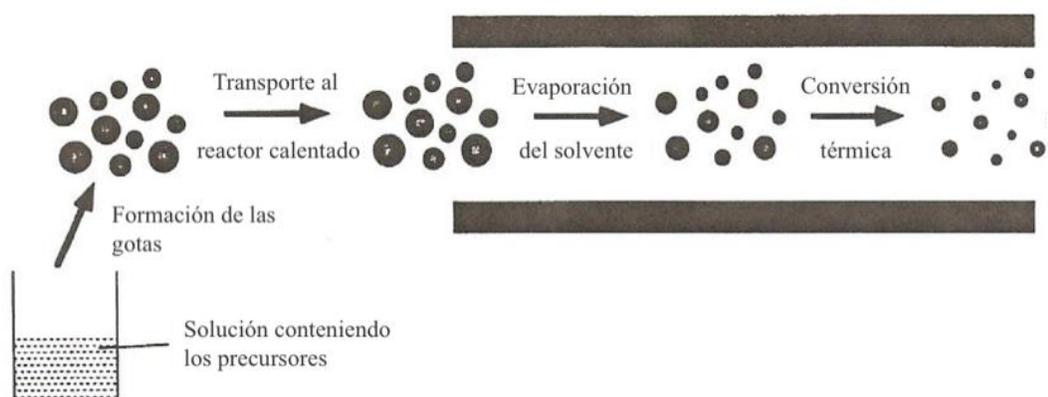


Figura 6. Etapas generales de la técnica de spray pirólisis²³.

Esta técnica presenta una serie de ventajas, como por ejemplo permite la generación de partículas con la misma composición química debido a que los precursores están presentes en la correcta estequiometría en cada gota producida por el generador del aerosol, no requiere precursores volátiles por lo que una gran variedad de reactivos pueden ser usados, los productos obtenidos por spray pirólisis son más cristalinos y menos aglomerados que los producidos por otras técnicas como precipitación, entre otras²³.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Las técnicas en fase aerosol han sido utilizadas para la síntesis de nanopartículas metálicas, óxidos metálicos y semiconductores debido a que son técnicas simples y se pueden escalar a nivel industrial²⁴.

Es así como en el año 2006 Palgrave y Parkin¹⁹ depositaron nanopartículas de oro y nanocompositos de oro/semiconductor sobre vidrio mediante deposición química de vapor asistido por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés), los semiconductores utilizados fueron TiO_2 y WO_3 . Sintetizaron las nanopartículas de oro antes de la deposición, mediante la reducción del HAuCl_4 y las combinaron con los precursores de las matrices semiconductores, el aerosol fue generado mediante un humidificador ultrasónico. Obtuvieron una película frágil para el caso de las nanopartículas de oro, con un pico del SPR característico del oro (538 nm). Las películas obtenidas de los nanocompositos fueron resistentes y continuas, y los picos del SPR se obtuvieron a longitudes de onda mayores que para el caso de las nanopartículas de oro, debido a las interacciones de las nanopartículas con los semiconductores.

Sin embargo, un año después²⁰ los mismos autores investigaron la deposición de las nanopartículas y los nanocompositos por AACVD utilizando el

HAuCl₄ como precursor, es decir, no sintetizaron previo a la deposición las nanopartículas de oro. Esto es posible gracias a que el HAuCl₄ descompone cerca de los 175 °C, con la generación de una sola fase sólida, de acuerdo a la ecuación 1:



En este caso, se usaron como matrices semiconductoras TiO₂, WO₃ y MoO₃. Las nanopartículas de oro depositadas mostraron regiones separadas con una morfología de crecimiento tipo isla, pero cuando se depositaron en conjunto con la matriz semiconductora este crecimiento no fue observado debido a una más baja movilidad del oro en la matriz. Para el caso del WO₃ el pico del SPR se obtuvo a menores longitudes de onda que para las nanopartículas de oro y para el TiO₂ y MoO₃ se obtuvo a mayores longitudes de onda, esto debido a los diferentes índices de refracción de los semiconductores. En general, se demostró que el HAuCl₄ es un buen precursor para la técnica de AACVD.

Como ya se había mencionado, en la técnica de spray pirólisis las gotas del líquido llegan al sustrato e inmediatamente la temperatura evapora el solvente dejando un precipitado que posteriormente reacciona. Si las gotas son evaporadas antes de que alcancen la superficie del sustrato, la técnica de spray pirólisis puede dar lugar a un proceso de crecimiento similar al encontrado por la técnica de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés); esto se puede originar si en lugar de producir el aerosol por nebulización neumática en la técnica de spray pirólisis, éstas se generan por ultrasonido. Esto fue

demostrado por Conde Gallardo y col.²⁵ en el 2004, quienes depositaron películas delgadas de TiO_2 sobre sustratos de silicio y cuarzo mediante spray pirólisis asistido por ultrasonido, las temperaturas del sustrato utilizadas estuvieron en el rango de 250-500 °C y se observó que entre más alta estuviera la temperatura, el grosor y la rugosidad de la película aumentaban. Concluyeron que la cinética de deposición del TiO_2 está principalmente determinada por la temperatura del sustrato más que por el grosor de la película, por lo que el proceso de crecimiento es más cercano a la técnica de CVD que a la de spray pirólisis tradicional, donde el proceso de atomización determina la calidad de la superficie.

Mediante esta técnica de spray pirólisis asistido por ultrasonido se han depositado nanopartículas de oro pero usando como sustrato carbón vítreo, tal como lo reportan Montero y col.²⁶ en el 2009. Usaron como precursor de las nanopartículas de oro el HAuCl_4 , calentaron el sustrato en un intervalo de temperaturas entre 200 y 400 °C y le hicieron pasar la solución del HAuCl_4 , con la temperatura ocurre la reacción mostrada en la ecuación 1 y de esta forma generaron nanopartículas de oro esféricas con tamaños entre los 15 y 100 nm, dependiendo de las condiciones de deposición. De esta manera se demuestra otra vez que el HAuCl_4 es un buen precursor para formar nanopartículas de oro si se realiza la deposición a altas temperaturas, ahorrándose pasos adicionales que se requerirían si se quieren formar las nanopartículas por otros métodos.

Otra modificación al método de spray pirólisis que se ha utilizado para la síntesis de nanopartículas es utilizar una flama para la descomposición de los precursores en vez del tratamiento térmico por medio de un horno, para crear la flama se necesita un flujo compuesto de un gas combustible y uno oxidante (ej. CH_4/O_2) y se introduce también un flujo de aire dentro del reactor, variando la velocidad de flujo de estos gases se puede controlar la temperatura de la flama y el tiempo de residencia de las partículas²⁷, en la figura 7 se muestra un esquema de dicha técnica. De esta forma Hannemann y col.²¹ en el 2006 sintetizaron nanopartículas de oro y una mezcla de nanopartículas de oro-plata en matrices de sílice, titania y óxido de hierro. Con este método obtuvieron las nanopartículas en un solo paso y con tamaños de partículas muy pequeños (1-6 nm). Aunque este método es simple y produce las nanopartículas en un solo paso, es difícil manejarlo a escala industrial ya que hay que tener controlado el flujo de los gases y mantener a vacío el reactor en donde se genera la flama.

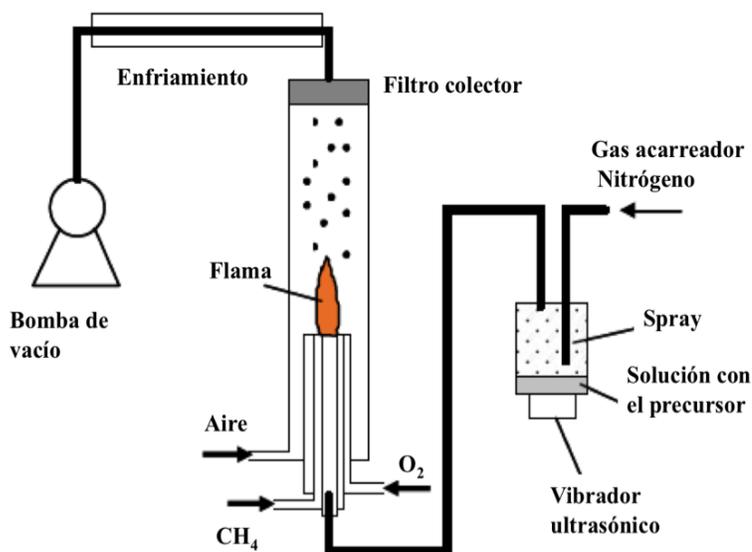


Figura 7. Técnica de spray pirólisis asistido por flama²⁷.

Es por eso que en el presente trabajo se realizará la deposición de nanopartículas de oro sobre vidrio en matrices semiconductoras de diferentes índices de refracción, que serán TiO_2 y ZrO_2 , mediante spray pirólisis asistido por ultrasonido, ya que esta técnica ofrece una gran flexibilidad en un proceso de flujo continuo para la síntesis de nanopartículas ya sea libres o dentro de matrices, especialmente a una gran escala. El TiO_2 es el semiconductor más utilizado para depositar en conjunto con el oro y ha demostrado ser una buena matriz para contener el oro ya que hace a la película más resistente y el ZrO_2 es menos utilizado, sin embargo, investigaciones realizando películas de Au/ZrO_2 por sol-gel demostraron que ayuda a aumentar la absorción del oro en el rango de la luz visible¹³ y lo que se busca es que la película presente una mayor absorción y ver la posibilidad de aplicar esta tecnología en ventanas que absorban la radiación solar y que hagan los espacios interiores más frescos. Es por eso que se utilizarán estos dos semiconductores para compararlos y ver cual en conjunto con el oro presenta mejores propiedades ópticas, además de ver las diferencias en las propiedades finales que arroje el método de spray pirólisis asistido por ultrasonido con otros métodos que han sido utilizados para fabricar películas de oro/semiconductor.

Se realizará la deposición utilizando como precursor de las nanopartículas de oro el HAuCl_4 calentado a 500 °C. También se estudiarán las propiedades ópticas por medio de la resonancia de los plasmones superficiales y la morfología de las películas al variar las matrices semiconductoras utilizadas y

las condiciones de deposición, las cuales serán: temperatura del sustrato, la relación de los precursores y la velocidad de flujo del gas acarreador.

Como ya se mencionó anteriormente, nos interesa medir las propiedades ópticas, dadas por la resonancia de los plasmones superficiales, de las películas de Au/TiO₂ y Au/ZrO₂ depositadas en vidrio con la finalidad de aplicar estas películas en un futuro en ventanas, que puede ser tanto de edificios como de automóviles. También el método de spray pirólisis asistido por ultrasonido parece ser más factible de llevar a escala industrial ya que por su diseño sería más sencillo acoplarlo en la línea de fabricación del vidrio.

2.1 Hipótesis

La modificación en las condiciones de deposición de nanopartículas de oro en matrices de TiO₂ y ZrO₂ sobre vidrio mediante spray pirólisis asistido por ultrasonido permitirá tener un control sobre las propiedades ópticas, que están dadas por la resonancia de los plasmones superficiales, de las películas depositadas.

2.2 Objetivo general

Depositar nanopartículas de oro sobre vidrio mediante spray pirólisis asistido por ultrasonido en matrices de TiO₂ y ZrO₂ y estudiar las propiedades ópticas que se generen al variar la concentración de los precursores y las condiciones de la deposición.

2.3 Objetivos específicos

1. Diseñar el sistema que se utilizará para realizar la deposición.
2. Realizar un diseño de experimentos, variando las matrices semiconductoras, la relación de los precursores y las condiciones de la deposición.
3. Identificar las fases formadas mediante difracción de rayos-X (DRX).
4. Estudiar las propiedades ópticas de las películas formadas midiendo su espectro de resonancia de los plasmones superficiales mediante espectroscopia UV-Vis.
5. Estudiar la morfología y evaluar el tamaño de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA).
6. Concluir acerca del efecto de las variables de la deposición con respecto a las propiedades ópticas y la morfología.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se presenta la metodología usada en este trabajo para realizar la deposición de las nanopartículas de Au/ZrO₂ y Au/TiO₂ sobre sustratos de vidrio.

3.1 Materiales

3.1.1 Reactivos

Se emplearon los siguientes reactivos: cloruro de zirconilo octahidratado (ZrOCl₂·8H₂O grado reactivo 98%, Sigma-Aldrich), oxisulfato de titanio hidratado (TiOSO₄·xH₂O, Riedel-deHaën), oro en polvo (Au 99.9%, Alfa Aesar), ácido clorhídrico concentrado (HCl, Desarrollo de Especialidades Químicas), ácido nítrico concentrado (HNO₃, CTR Scientific), gas nitrógeno (N₂ grado cromatográfico 99.998%, INFRA).

3.1.2 Equipo

El tratamiento térmico fue realizado en un horno tubular marca Barnstead Thermolyne modelo 21100, el aerosol fue generado en un nebulizador ultrasónico modelo 402 AI con una frecuencia de 1.7 MHz, para medir el flujo

del gas acarreador se utilizó un flujómetro marca Matheson Tri-Gas modelo S1-1E651-S402.

3.2 Metodología

3.2.1 Preparación de la solución de ácido tetracloroaurico (HAuCl_4)

Se pesaron 0.4925 g de oro en polvo y se disolvieron en 4 mL de agua regia (3 partes de HCl y 1 parte de HNO_3), se llevó a ebullición con agitación y se concentró a 0.75 mL, se aforó a 100 mL obteniéndose una solución de HAuCl_4 25 mM, de esta solución se tomó 1 mL y se aforó a 100 mL para obtener una solución de HAuCl_4 0.25 mM.

3.2.2 Deposición de las nanopartículas de Au/ZrO_2 y Au/TiO_2 mediante spray pirólisis asistido por ultrasonido

Se prepararon las soluciones que contenían los precursores de las nanopartículas de oro y del TiO_2 o ZrO_2 . Como precursor de las nanopartículas de oro se usó la solución de HAuCl_4 0.25 mM, y como precursores del TiO_2 y del ZrO_2 se usaron soluciones de $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 1 mM y de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1 mM, respectivamente. Se utilizaron tres relaciones molares oro/semiconductor, las cuales fueron 1/1, 2/1 y 1/2.

Para la deposición se utilizaron sustratos de vidrio (portaobjetos de vidrio marca Corning) de 2.5 x 5 cm, previamente lavados con jabón y agua, enjuagados con agua destilada y con acetona para secar. Se prepararon 25 mL de la solución con los precursores y se colocaron en el nebulizador ultrasónico para generar el aerosol, el cual se hizo pasar mediante el gas acarreador N_2 por un tubo de cuarzo que contenía el sustrato adentro y calentado a 500 °C por un horno tubular. Se utilizaron 3 diferentes velocidades para el gas acarreador: 2, 3 y 4 L/min, las cuales fueron medidas mediante un flujómetro. En la figura 8 se presenta un esquema del sistema propuesto en este trabajo de la técnica de spray pirólisis asistido por ultrasonido para la deposición de las nanopartículas de oro.

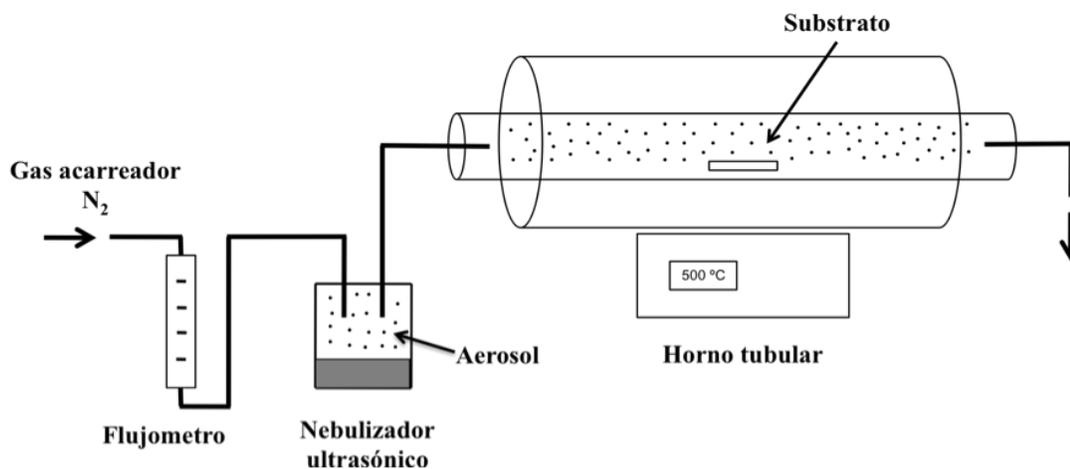


Figura 8. Técnica de spray pirólisis asistido por ultrasonido

En la tabla 1 se presenta el diseño de experimentos factorial 3^2 generado mediante el programa Design-Expert® version 7.1, del cual se basó en este trabajo para la realización de las películas de nanopartículas de oro.

Tabla 1

Diseño de experimentos

# Exp.	Relación molar Au/precursor	Velocidad de flujo (L/min)
1	1/2	2
2	1/1	2
3	1/1	4
4	2/1	3
5	1/2	3
6	1/1	3
7	2/1	4
8	2/1	2
9	1/2	4

3.3 Caracterización

3.3.1 Espectroscopía UV-Vis

Mediante esta técnica se estudiaron las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro en las películas. Se hicieron las mediciones de absorción en un intervalo de 300 a 700 nm, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 12, para observar el pico de la resonancia de los plasmones superficiales característico de las nanopartículas de oro.

3.3.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Con esta técnica se identificaron las fases de Au, TiO₂ y de ZrO₂ formadas después de la deposición a 500 °C. Se utilizó un difractómetro marca Siemens

modelo D5000 usando como fuente de radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$ promedio) en un intervalo de 5 a 90° y las mediciones se hicieron por 1 hora.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Mediante esta técnica se observó la morfología de las nanopartículas de oro y se evaluó el tamaño. Se utilizó un microscopio marca JEOL modelo JSM-6510 trabajando a un voltaje de 30 kV.

3.3.4 Microscopía de fuerza atómica (MFA)

Al igual que en el MEB se observó la morfología y se evaluó el tamaño de las nanopartículas de oro. Se utilizó un microscopio marca Quesant modelo Q-Scope 3500.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Espectroscopía UV-Vis

En la figura 9 se presentan los espectros de la resonancia de los plasmones superficiales para las nanopartículas de Au/ZrO₂ a las diferentes condiciones utilizadas en este trabajo. En el caso de 2 L/min (9a) se puede observar que no hay un desplazamiento significativo entre los picos de la resonancia de los plasmones, para 3 L/min (9b) se observa un desplazamiento hacia el rojo cuando se tiene un exceso de ZrO₂ pero para 4 L/min (9c) el desplazamiento hacia el rojo se da al tener la misma relación molar de Au y de precursor del ZrO₂.

Al depositar las nanopartículas de oro en conjunto con algún material que tenga un índice de refracción se esperarían un desplazamiento hacia el rojo, con respecto a depositar sólo nanopartículas de oro, en el pico de la resonancia de los plasmones conforme aumente la cantidad de este material pero no se observó de esa manera, no hay una relación directa entre las relaciones molares con el desplazamiento del pico. Por lo tanto, a lo que le atribuimos este desplazamiento es a la morfología y tamaño de las nanopartículas, que está más relacionado con la velocidad del flujo del gas acarreador, como se verá en la sección 4.3.

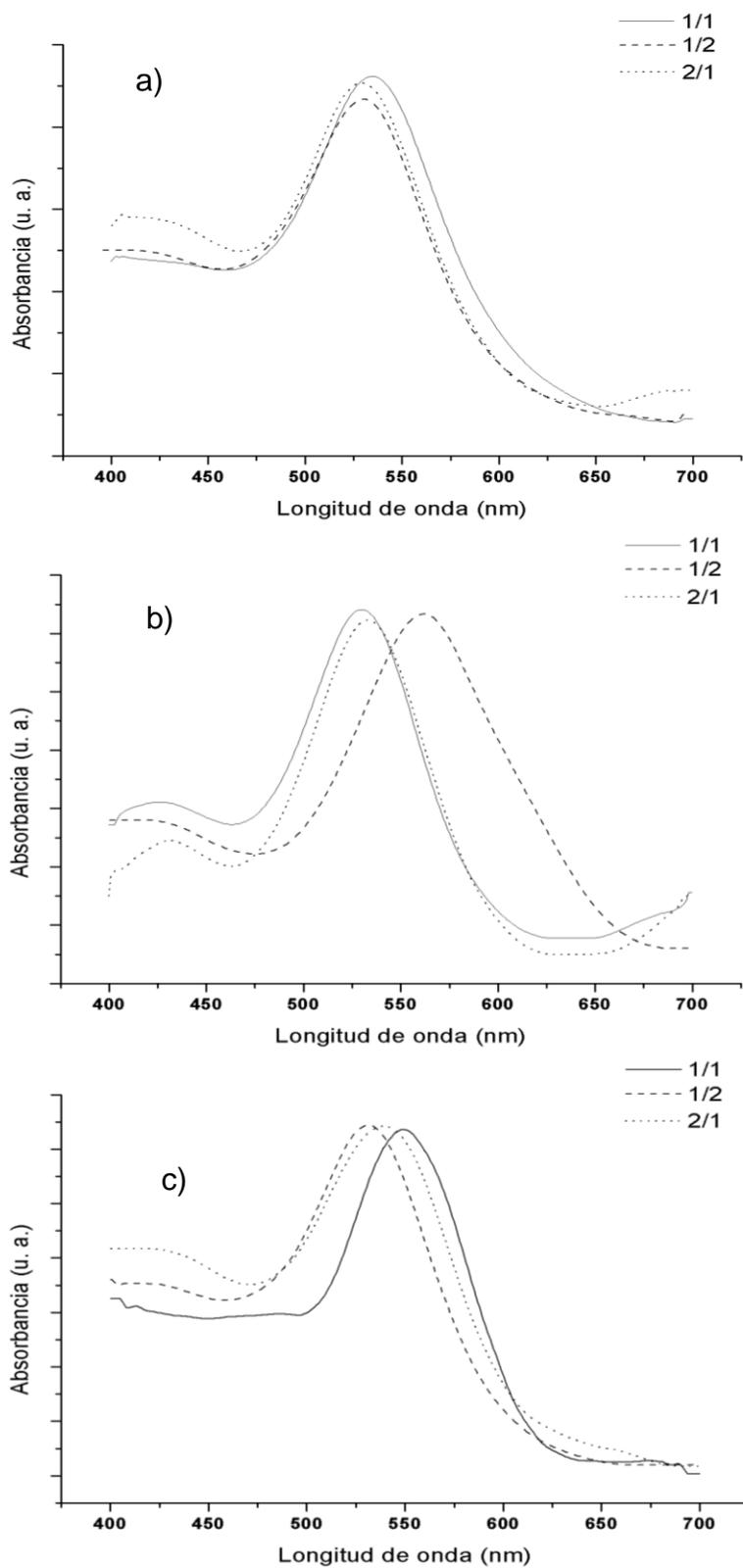


Figura 9. Espectros UV-Vis para las nanopartículas de Au/ZrO₂ formadas a: a) 2 L/min, b) 3 L/min y c) 4 L/min

En la figura 10 se muestran los espectros de la resonancia de los plasmones superficiales para las nanopartículas de Au/TiO₂. Ahora en el caso de 3 L/min (10b) no se observó un desplazamiento de los picos hacia el rojo en las tres relaciones molares, sin embargo, para 2 L/min (10a) y 4 L/min (10b) se presentó un desplazamiento. En 2 L/min se obtuvo con la relación molar 1/1, mientras que con 4 L/min fue con la relación molar 1/2 de Au y de precursor del TiO₂.

Igual que con las nanopartículas de Au/ZrO₂, no se obtuvo una relación directa entre las relaciones molares de Au y de precursor con los desplazamientos, por lo que de igual manera se atribuye al tamaño y morfología de las nanopartículas.

En general se puede observar que los picos de las nanopartículas de Au/TiO₂ se encuentran más desplazados hacia el rojo que los de las nanopartículas de Au/ZrO₂, esto se debe que el índice de refracción del TiO₂ ($n = 2.48$) es mayor que el del ZrO₂ ($n = 2.13$) y provoca un desplazamiento hacia el rojo. Esto sucede ya que en las fórmulas de la teoría de Mie, que explica el fenómeno de la resonancia de los plasmones superficiales, se incluye una relación entre el índice de refracción de la partícula y el medio que lo rodea, como se ve en la ecuación 2²⁸.

$$C_{abs}(\lambda) = \frac{16\pi a^2}{3} \left(\frac{2\pi a n_{med}}{\lambda} \right)^4 |\tilde{\alpha}_d(\lambda)|^2 \quad (\text{Ec. 2})$$

donde n_{med} es el índice de refracción del medio.

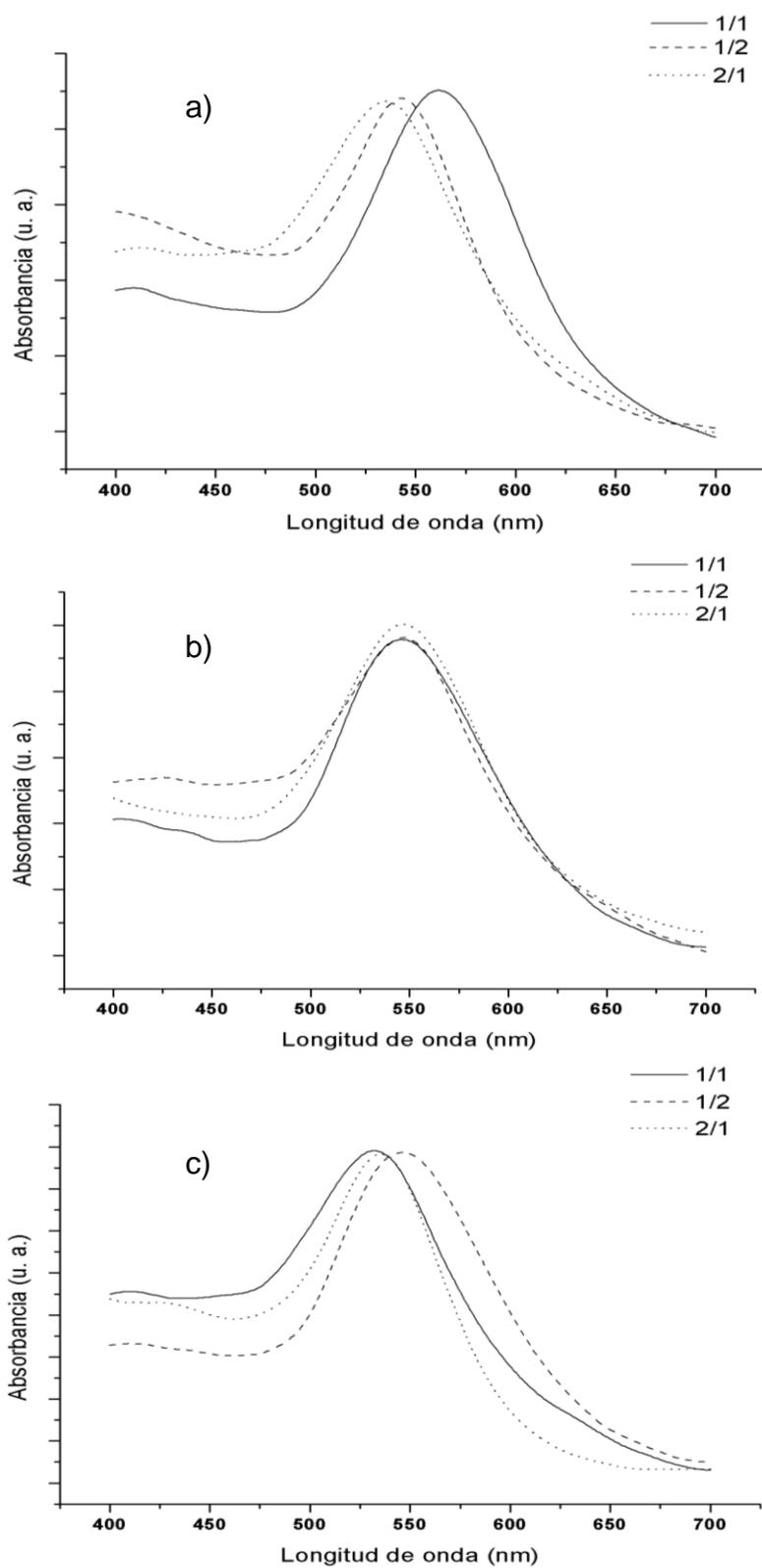


Figura 10. Espectros UV-Vis para las nanopartículas de Au/TiO₂ formadas a: a) 2 L/min, b) 3 L/min y c) 4 L/min

4.2 Difracción de rayos-X

En la figura 11 se muestra el difractograma de rayos-X para las nanopartículas de Au/ZrO₂ con una relación 1/1 a 2 L/min. En él se observa un pico a $2\theta = 38^\circ$ el cual corresponde al plano (111) de la fase cúbica del oro, obteniéndose sólo este pico lo cual nos muestra que hubo una orientación preferencial hacia este plano al momento de formarse las nanopartículas. También se observa un sólo pico correspondiente al ZrO₂ a $2\theta = 30^\circ$, que nos confirma la formación de este compuesto pero con una baja cristalinidad. Los demás picos corresponden al ZrOCl₂ que quedó sin formar el ZrO₂. En las demás muestras se encontraron las mismas fases.

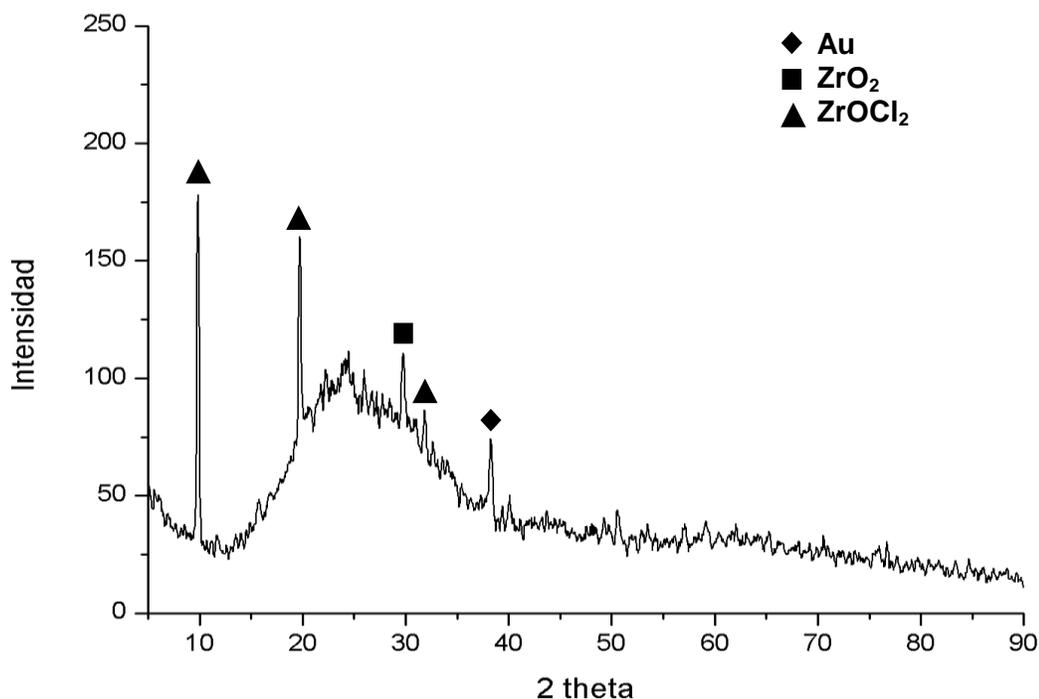


Figura 11. Difractograma de rayos-X para las nanopartículas de Au/ZrO₂ (relación molar 1/1 y 2 L/min)

En la figura 12 se presenta el difractograma para las nanopartículas de Au/TiO₂ con una relación 1/1 a 2 L/min. También se observa el pico correspondiente al plano (111) del oro en fase cúbica a $2\theta = 38^\circ$ y un pico a 82° pero con una intensidad muy pequeña, observándose de nuevo la orientación preferencial hacia el plano (111). El pico a $2\theta = 32^\circ$ corresponde al TiO₂ formado durante la deposición pero con una baja cristalinidad y el pico a 10° corresponde a TiO₂ hidratado, que es un compuesto intermedio de la formación de TiO₂ a partir del TiOSO₄²⁹.

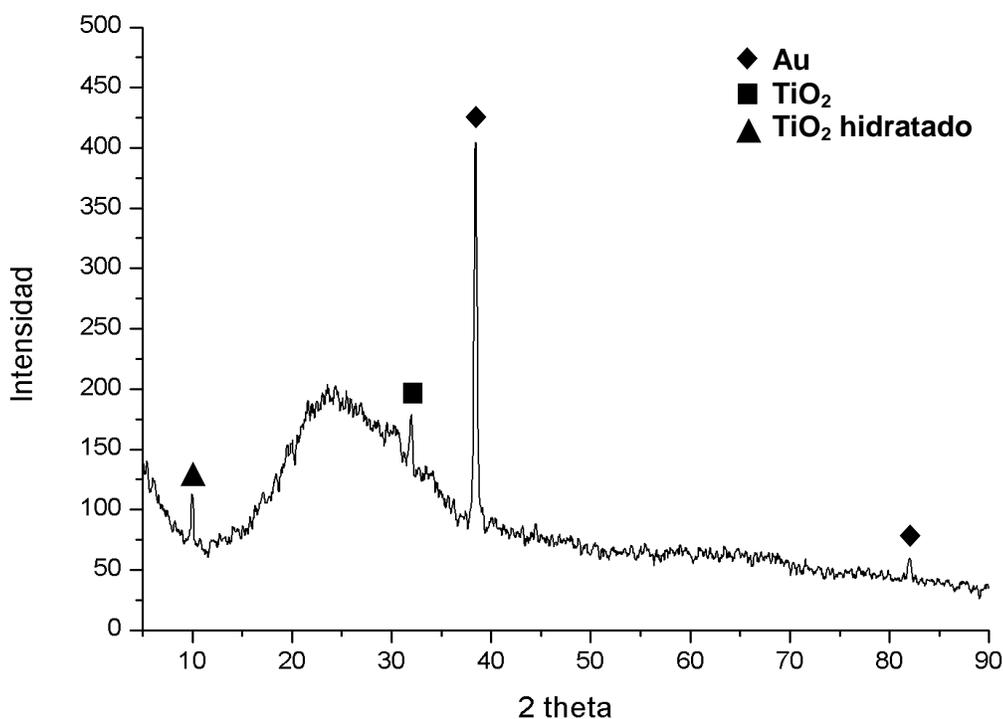


Figura 12. Difractograma de rayos-X para las nanopartículas de Au/TiO₂ (relación molar 1/1 y 2 L/min)

4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 13 se muestra la micrografía de las nanopartículas de Au/ZrO₂ con una relación molar 1/1 a 3 L/min. Se obtuvieron esferoides con una relación promedio entre los ejes mayor/menor de 112 nm/57.8 nm. Se puede observar la influencia del flujo tanto en la morfología como en la dirección de las nanopartículas, ya que todas se encuentran alineadas hacia el mismo lado y de forma paralela a la dirección del flujo. El pico de la resonancia de los plasmones para esta condición se ubicó en 530 nm.

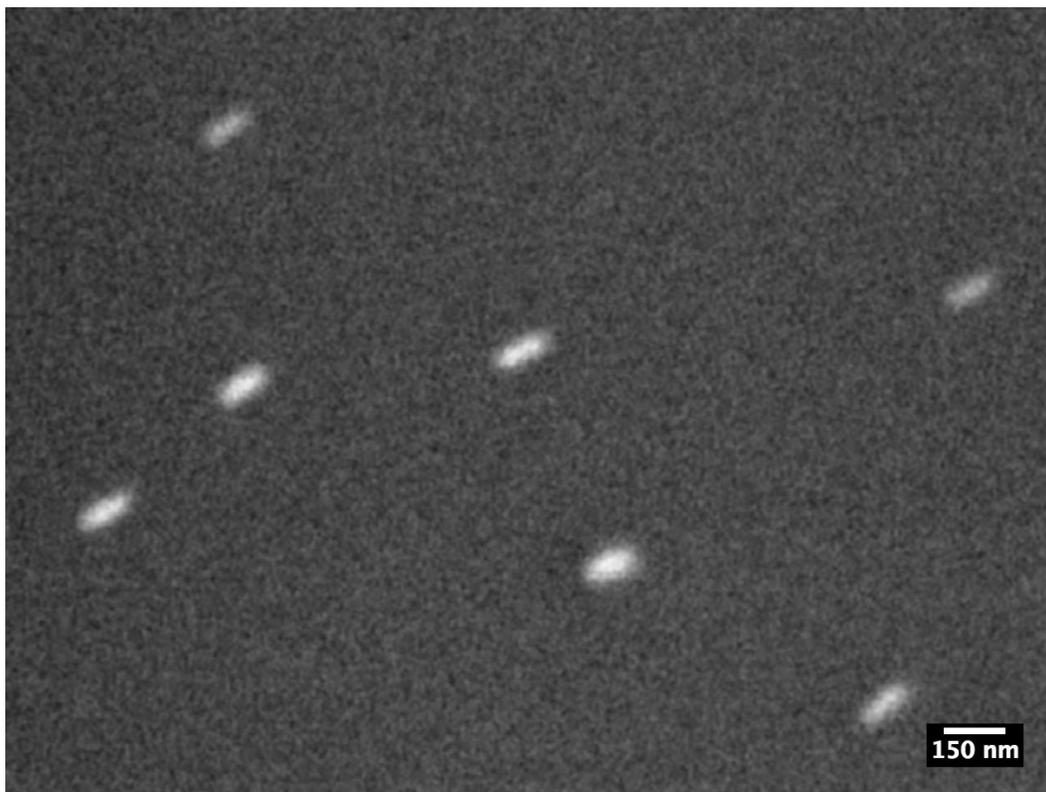


Figura 13. Micrografía electrónica de barrido para las nanopartículas de Au/ZrO₂ (relación molar 1/1 y 3 L/min). Magnificación: 50,000x

En la figura 14 se observa la micrografía de las nanopartículas de Au/ZrO₂ a la misma relación molar pero a una velocidad de flujo de 4 L/min. Se presenta el mismo caso que en la micrografía anterior, la alineación se da en un sentido y se obtuvieron esferoides con una relación promedio entre ejes de 204.8 nm/87.3 nm, un tamaño mayor que el obtenido con las nanopartículas a 3 L/min por lo que se puede observar que a mayor velocidad de flujo se obtiene un tamaño mayor en este caso. El pico de la resonancia de los plasmones se observó a 549 nm, desplazado hacia el rojo con respecto a la condición anterior debido al mayor tamaño de los esferoides.

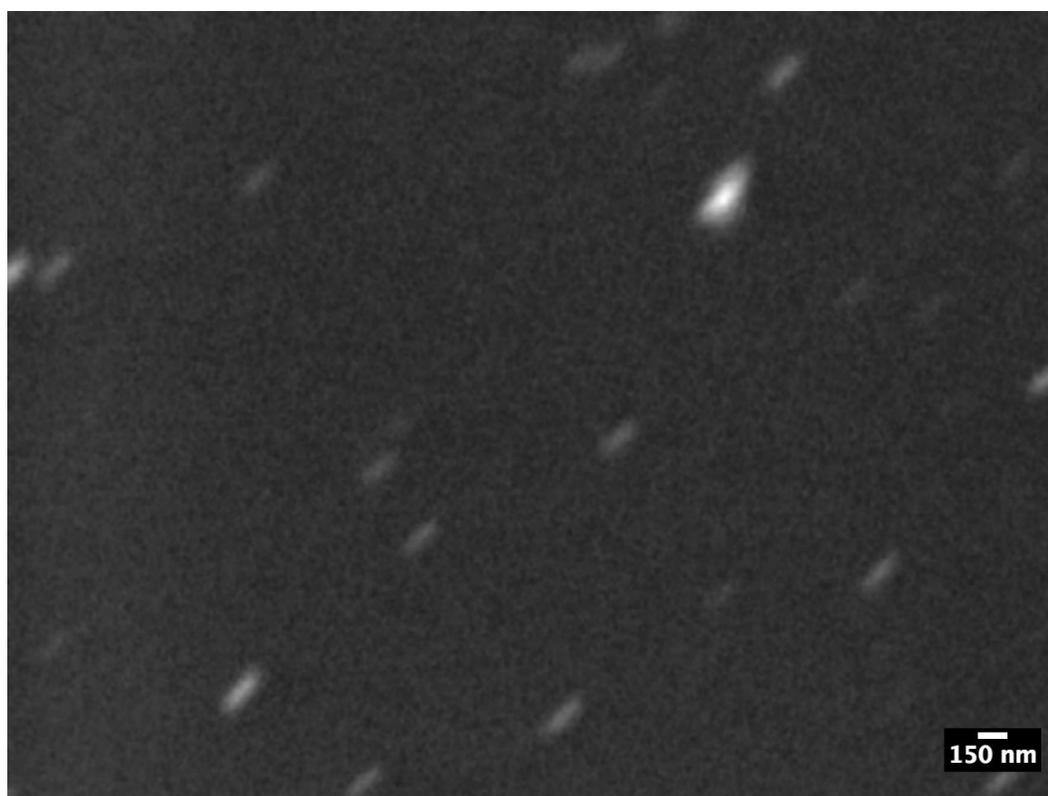


Figura 14. Micrografía electrónica de barrido para las nanopartículas de Au/ZrO₂ (relación molar 1/1 y 4 L/min). Magnificación: 25,000x

En la figura 15 se muestra la micrografía de las nanopartículas de Au/TiO₂ para una relación molar 1/1 a 2 L/min. Se observa la obtención de la misma morfología que para el caso de las nanopartículas de Au/ZrO₂, con una relación promedio entre ejes de 201.8 nm/96.8 nm. El pico de la resonancia de los plasmones obtenido para esta condición fue de 561 nm.

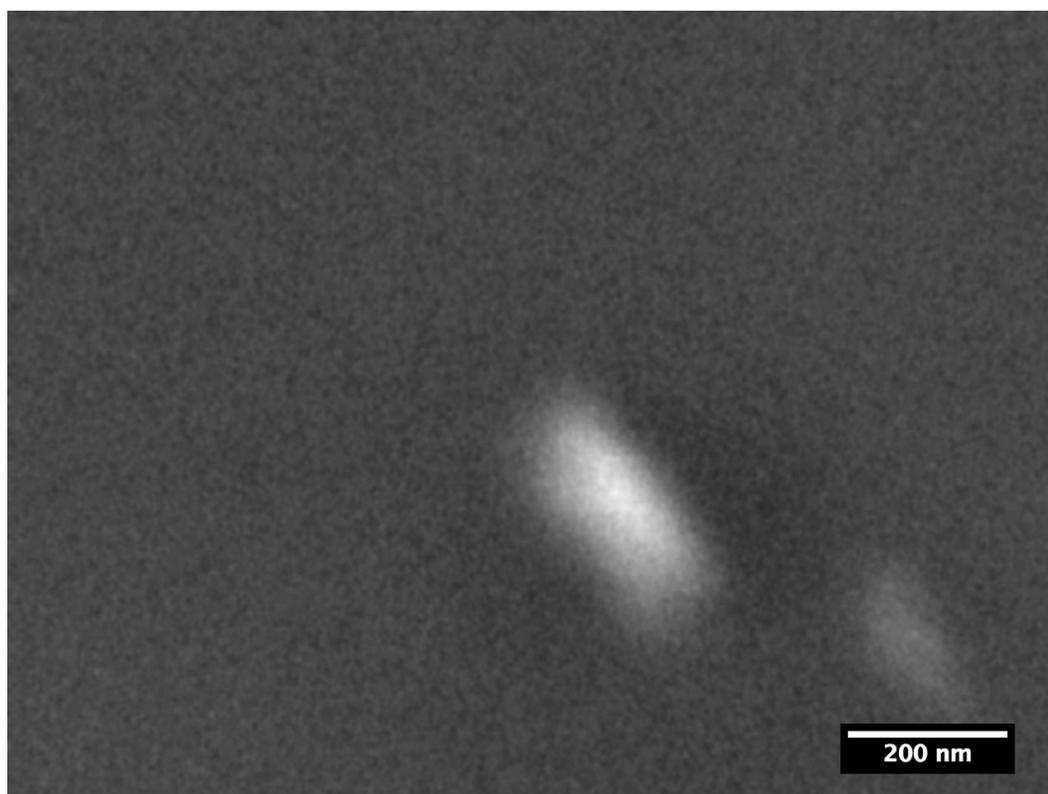


Figura 15. Micrografía electrónica de barrido para las nanopartículas de Au/TiO₂ (relación molar 1/1 y 2 L/min). Magnificación: 100,000x

En la figura 16 se presenta la micrografía de las nanopartículas de Au/TiO₂ a la misma relación molar que el anterior pero a 4 L/min. Obteniéndose, al igual que las anteriores, esferoides con una relación promedio entre ejes de 135.5 nm/70.4 nm. En este caso el pico de la resonancia de los plasmones se

localizó a 532 nm, desplazado hacia el azul debido al menor tamaño de las nanopartículas.

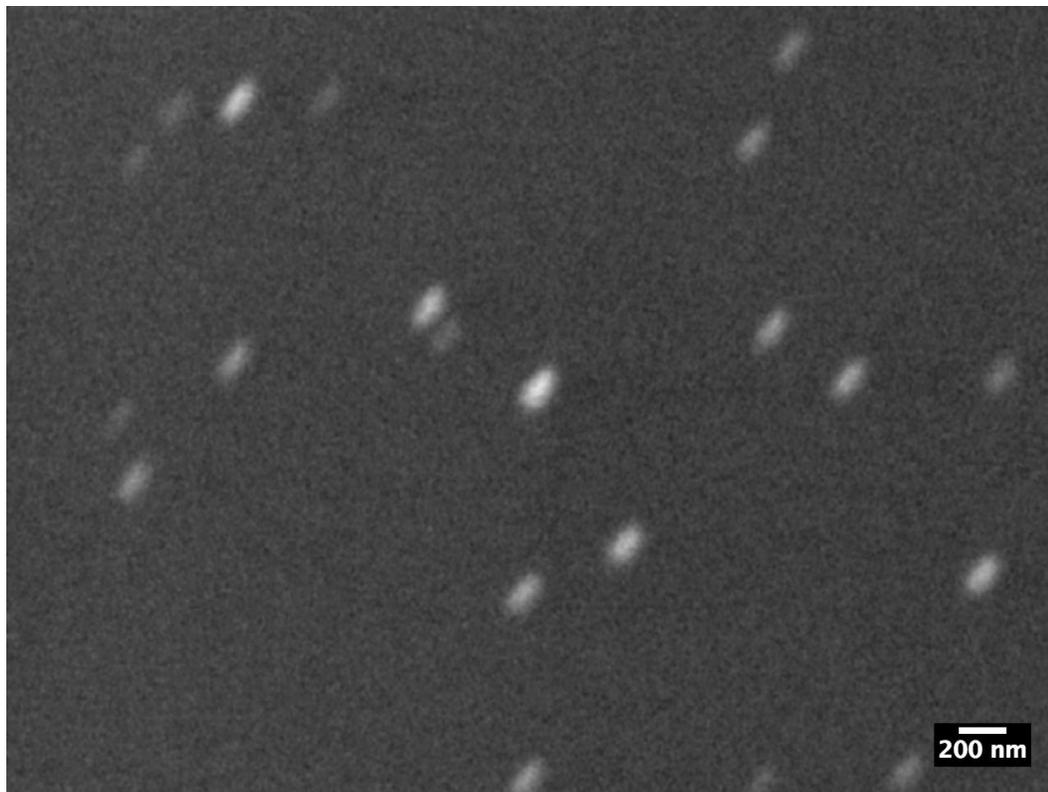


Figura 16. Micrografía electrónica de barrido para las nanopartículas de Au/TiO₂ (relación molar 1/1 y 4 L/min). Magnificación: 30,000x

Para las nanopartículas de Au/TiO₂ se observa una situación contraria a la observada para las nanopartículas de Au/ZrO₂, a mayor velocidad de flujo se obtuvieron nanopartículas más pequeñas que al utilizar una velocidad del flujo menor. Esto puede ser debido a las diferencias entre las interacciones del oro con los precursores o productos formados ya que los medios son diferentes.

Como se mencionó anteriormente, el TiOSO₄ forma un compuesto intermediario antes de convertirse en TiO₂, el cual es un dióxido de titanio

hidratado, por lo que se piensa que este compuesto impide la formación de las nanopartículas de oro en un tiempo rápido. Cuando la velocidad del flujo es de 4 L/min el tiempo de residencia del aerosol conteniendo los precursores es menor que si tenemos una velocidad de 2 L/min y por lo tanto la velocidad de formación de las nanopartículas no es igual para los dos casos. A 2 L/min el aerosol pasa más tiempo dentro del horno tubular por lo que las nanopartículas de oro tienen más tiempo para formarse.

4.4 Microscopía de fuerza atómica (MFA)

En la figura 17 se muestra la micrografía de fuerza atómica de las nanopartículas de Au/ZrO₂ para una relación 1/2 y una velocidad de flujo de 2 L/min. Se observa también que la morfología obtenida es de esferoides, confirmando lo obtenido por MEB, con una relación promedio entre el eje mayor/menor de 118.3 nm/63.2 nm. También se puede ver como la distribución del tamaño es uniforme, a excepción de unas partículas irregulares y de mayor tamaño observadas en la micrografía, las cuales se atribuyen al ZrO₂ formado. A estas condiciones el pico de la resonancia de los plasmones se observó a 530 nm.

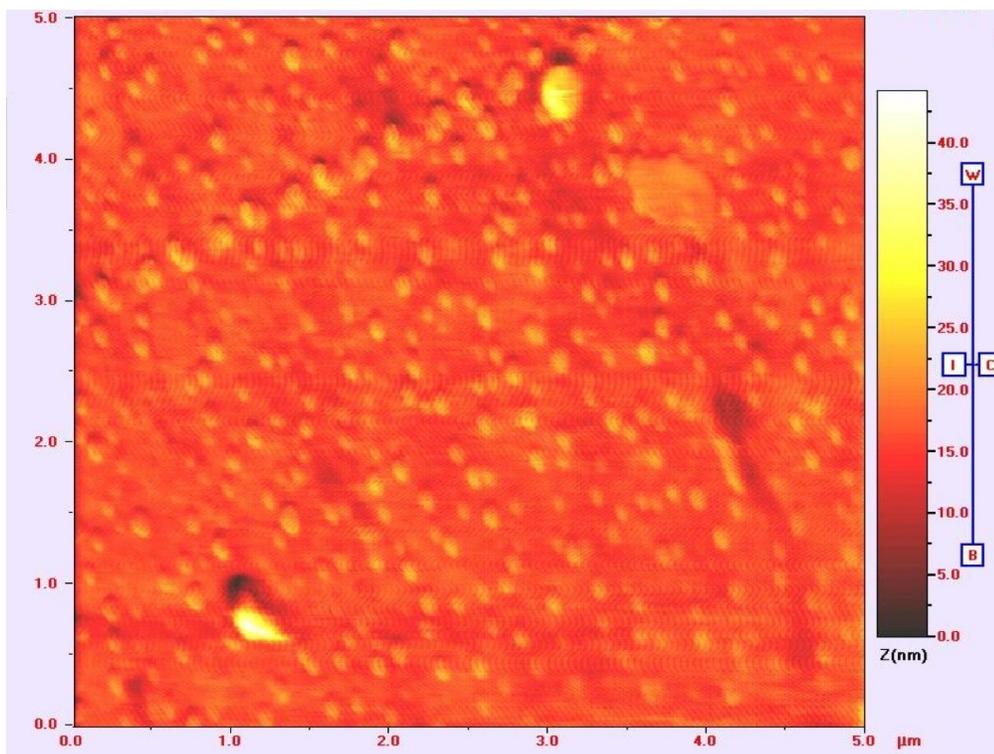


Figura 17. Micrografía de fuerza atómica para las nanopartículas de Au/ZrO₂ (relación molar 1/2 y 2 L/min)

En la figura 18 se observa la micrografía para las nanopartículas de Au/TiO₂ a las mismas condiciones que la anterior (1/2 y 2 L/min). También se observan esferoides con una relación promedio entre ejes de 140.1 nm/82.6 nm y partículas uniformes con algunas formas irregulares atribuidas al TiO₂. El pico de la resonancia de los plasmones para estas condiciones se ubicó en 547 nm, desplazado hacia el rojo con respecto al anterior, esto debido al mayor tamaño que presentan las nanopartículas de Au/TiO₂ y al índice de refracción del TiO₂, el cual es mayor que el del ZrO₂ y juega una papel importante en la ubicación del pico de la resonancia de los plasmones superficiales, como se mencionó anteriormente.

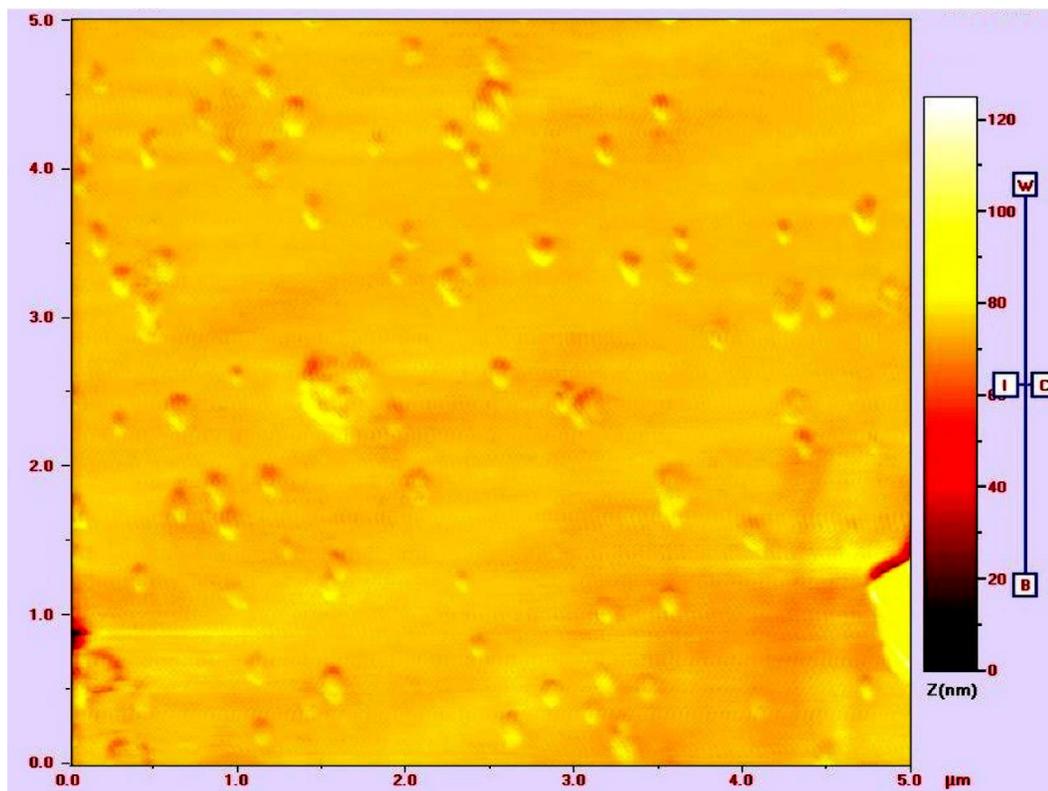


Figura 18. Micrografía de fuerza atómica para las nanopartículas de Au/TiO₂ (relación molar 1/2 y 2 L/min)

4.5 Aspecto físico

A continuación en la figura 19 se muestra el aspecto físico de dos de los sustratos obtenidos después de depositar las nanopartículas de Au/ZrO₂ y Au/TiO₂, mostrando como referencia el vidrio. Se puede observar que la superficie es muy uniforme y no presenta ninguna coloración, lo cual es bueno para una posible aplicación en ventanas ya que no impediría la visibilidad.

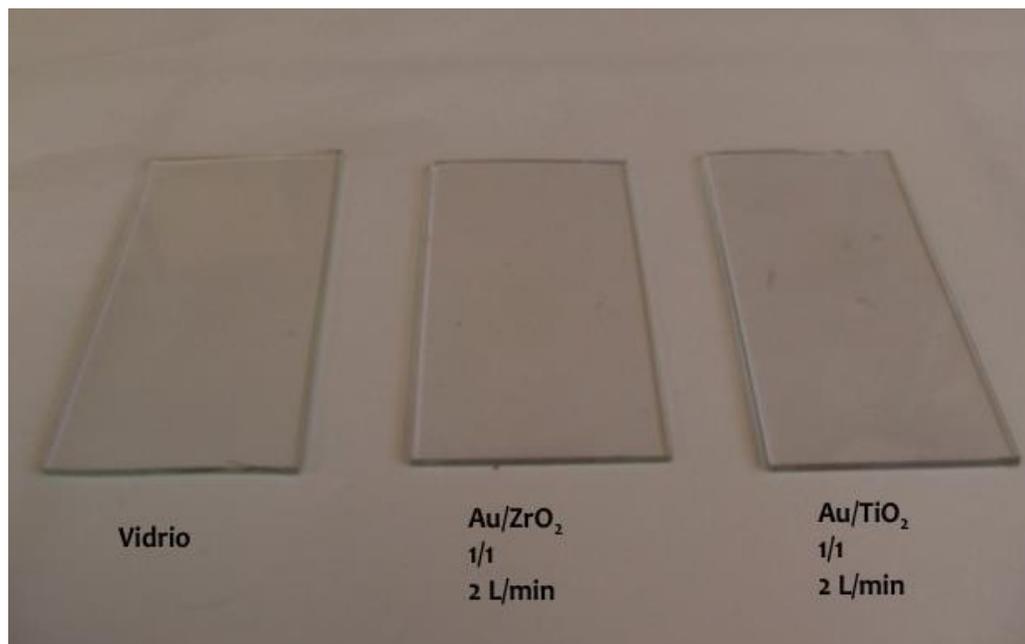


Figura 19. Aspecto físico de los sustratos de vidrio después de la deposición.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Por espectroscopía UV-Vis se observó el pico de la resonancia de los plasmones superficiales característico de las nanopartículas de oro, con desplazamientos en el máximo, los cuales se atribuyen al tamaño de partícula, la morfología y la interacción con el medio.

Por difracción de rayos-X se identificó la fase cúbica del oro orientada hacia el plano (111) y también ZrO_2 y TiO_2 con baja cristalinidad, así como de sus compuestos sin reaccionar.

Mediante microscopía electrónica de barrido se encontraron las nanopartículas de oro en forma de esferoide con diferentes tamaños y alineadas de forma paralela a la dirección del flujo del gas acarreador, las diferencias en el tamaño se deben a las diferentes velocidades de flujo utilizadas para la deposición y a la interacción de las nanopartículas de oro con los precursores y los compuestos formados, que también influye en la posición del pico de la resonancia de los plasmones superficiales.

Por microscopía de fuerza atómica se observó la morfología de las nanopartículas de oro, con forma de esferoide, confirmándose lo encontrado en la microscopía electrónica de barrido. Se observaron nanopartículas uniformes, tanto para las que contenían TiO_2 como ZrO_2 , y se observó la diferencia de tamaño entre las nanopartículas de Au/ZrO_2 y Au/TiO_2 depositadas a las mismas condiciones, lo que explica el desplazamiento del pico de la resonancia de los plasmones.

Por último, los sustratos después de la deposición de las nanopartículas presentaron una superficie uniforme y ninguna coloración, lo que ayudaría a su posible aplicación en ventanas. Sólo sería cuestión de ver en donde se aplicaría para seleccionar alguna de las condiciones que se propusieron y de esta manera generar la absorción por la resonancia de los plasmones superficiales, obtenida en este trabajo, y que sea de interés.

BIBLIOGRAFÍA

¹ Poole Jr., C. y Owens, F., Introducción a la Nanotecnología, 1ª edición, pp 1-3, Editorial Reverté, España (2007).

²http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx. Consultado el 2 de Julio de 2009 a las 10:30 pm.

³ Liz-Marzán, L.M. Nanometals: Formation and color. *Materials Today* **7**, 26-31 (2004).

⁴ Dawson, A. & Kamat, P. Semiconductor-Metal Nanocomposites. Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO₂ (TiO₂/Gold) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* **105**, 960-966 (2001).

⁵ Subramanian, V., Wolf, E. & Kamat, P. Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films? *J. Phys. Chem. B.* **105**, 11439-11446 (2001).

⁶ Lee, S. & Perez-Luna, V. Surface-Grafted Hybrid Material Consisting of Gold Nanoparticles and Dextran Exhibits Mobility and Reversible Aggregation on a Surface. *Langmuir* **23**, 5097-5099 (2007).

⁷ Hayakawa, T., Furuhashi, K. & Nogami, M. Enhancement of ⁵D₀-⁷F_J Emissions of Eu³⁺ Ions in the Vicinity of Polymer-Protected Au Nanoparticles in Sol-Gel-Derived B₂O₃-SiO₂ Glass. *J. Phys. Chem. B.* **108**, 11301-11307 (2004).

⁸ Mezzapesa, F.P. et al. Bleaching of Sol-Gel Glass Film with Embedded Gold Nanoparticles by Thermal Poling. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183121-3 (2006).

⁹ Cao, G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications, 1ª edición, pp 362-363, Imperial College Press, London UK (2004).

¹⁰ Feldheim, D. & Foss Jr., C., editores. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications, Capítulo: Modeling Metal Nanoparticle Optical Properties, Marcel Dekker Inc. USA (2002).

¹¹ Chowdhury, H. et al. Radiative Heat Transfer Across Glass Coated With Gold Nano-Particles. *Journal of Solar Energy Engineering* **127**, 70-75 (2005).

-
- ¹² Armelao, L. et al. Au/TiO₂ Nanosystems: A Combined RF-Sputtering/Sol-Gel Approach. *Chem. Mater.* **16**, 3331-3338 (2004).
- ¹³ Epifani, M. et al. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, (2000).
- ¹⁴ Schmitt, J. et al. Preparation and Optical Properties of Colloidal Gold Monolayers. *Langmuir* **15**, 3256-3266 (1999).
- ¹⁵ Xu, X., Stevens, M. & Cortie, M. In Situ Precipitation of Gold Nanoparticles onto Glass for Potential Architectural Applications. *Chem. Mater.* **16**, 2259-2266 (2004).
- ¹⁶ Griffin, F. & Fitzmaurice, D. Preparation and Thermally Promoted Ripening of Water-Soluble Gold Nanoparticles Stabilized by Weakly Physisorbed Ligands. *Langmuir* **23**, 10262-10271 (2007).
- ¹⁷ Tanaka, H., Mitsuishi, M. & Miyashita, T. Tailored-Control of Gold Nanoparticle Adsorption onto Polymer Nanosheets. *Langmuir* **19**, 3103-3105 (2003).
- ¹⁸ Lu, C., Mohwald, H. & Fery, A. Plasmon Resonance Tunable by Deaggregation of Gold Nanoparticles in Multilayers. *J. Phys. Chem. C.* **111**, 10082-10087 (2007).
- ¹⁹ Palgrave, R. & Parkin, I. Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition Using Nanoparticle Precursors: A Route to Nanocomposite Thin Films. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1587-1597 (2006).
- ²⁰ Palgrave, R. & Parkin, I. Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition of Gold and Nanocomposite Thin Films from Hydrogen Tetrachloroaurate(III). *Chem. Mater.* **19**, 4639-4647 (2007).
- ²¹ Hannemann, S., Grunwaldt, J., Krumeich, F., Kappen, P. & Baiker, A. Electron Microscopy and EXAFS Studies on Oxide-Supported Gold-Silver Nanoparticles Prepared by Flame Spray Pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 7862-7873 (2006).
- ²² Messing, G.L., Zhang, S. & Jayanthi, G.V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2707-2726 (1993).
- ²³ Kudas, T. & Hampden-Smith, M. *Aerosol Processing of Materials*, 1^a edición, pp 440-443, Wiley-VCH, USA (1999).

-
- ²⁴ Suh, W. & Suslick, K. Magnetic and Porous Nanospheres from Ultrasonic Spray Pyrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12007-12010 (2005).
- ²⁵ Castillo, N., Olguín, D., Jiménez-Sandoval, S. & Conde-Gallardo, A. Structural and Morphological Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Rev. Mex. Fís.* **50**, 382–387 (2004).
- ²⁶ Montero, M.A., Chialvo, M.R.G.D. & Chialvo, A.C. Preparation of gold nanoparticles supported on glassy carbon by direct spray pyrolysis. *J. Mater. Chem.* **19**, 3276-3280 (2009).
- ²⁷ Qin, X., Ju, Y., Bernhard, S. & Yao, N. Synthesis of Y₂O₃:Eu Phosphor Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis, En *Technical Proceedings of the 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Chapter 1: Nano Particles and Molecules*, Vol. 2, pp 9-12, Nano Science and Technology Institute, USA (2005).
- ²⁸ Noguez, C. Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Optical Materials* **27**, 1204-1211 (2005).
- ²⁹ Shibata, H. et al. Preparation and Formation Mechanism of Mesoporous Titania Particles Having Crystalline Wall. *Chemistry of Materials* **18**, 2256-2260 (2006).