

Artículo

Conversión de energía solar mediante nanomateriales híbridos

Autor: Ezequiel Roberto Encina. Email: ezencina@fcq.unc.edu.ar. Fax: +54-351-4334188.
Dirección: Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), UNC-CONICET, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC. Haya de la Torre esquina Medina Allende s/n, X5000HUA Córdoba, Argentina.

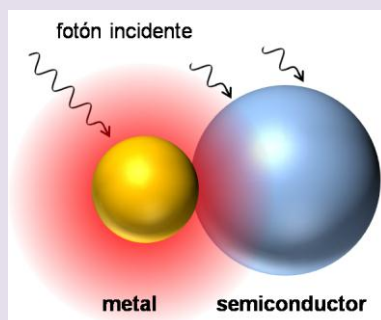
Resumen: Los nanomateriales híbridos compuestos por materiales semiconductores y metales plasmónicos permiten utilizar eficientemente luz del Sol para fotocatálisis de reacciones químicas de relevancia ambiental y energética, tales como la degradación de contaminantes y la generación de H₂. El desarrollo de tecnologías basadas en estos compuestos podría satisfacer la demanda de soluciones sustentables. En este trabajo se presenta un resumen del estado actual del conocimiento respecto al proceso de fotocatálisis heterogénea usando luz solar como fuente de energía, y nanoestructuras híbridas, como catalizadores. Se exponen los principales mecanismos que conducen a mejoras en la eficiencia de conversión de luz y se describen las estrategias más ampliamente utilizadas para sintetizar tales nanoestructuras.

Palabras clave: fotocatálisis heterogénea*plasmónica*semiconductor*eficiencia de conversión*campo cercano

Abstract: Hybrid nanomaterials composed of semiconductor materials and plasmonic metals allow the efficient use of sunlight to photocatalyst chemical reactions of environmental and energetic relevance, such as the degradation of pollutants and the generation of H₂. The development of technologies based on these compounds could satisfy the demand for sustainable solutions. This paper presents a summary of the current state of knowledge regarding the process of heterogeneous photocatalysis using sunlight as a source of energy, and hybrid nanostructures, as catalysts. The main mechanisms that lead to improvements in light conversion efficiency are described and the most widely used strategies to synthesize such nanostructures are described.

Keywords: heterogeneous photocatalysis * plasmonic * semiconductor * conversion efficiency * near field

Resumen gráfico:



Los crecimientos poblacional e industrial de nuestra sociedad moderna conllevan una creciente demanda energética, la cual es satisfecha mayormente mediante el uso de combustibles fósiles. No obstante, la cantidad limitada de éstos y el impacto ambiental negativo asociado a su utilización hace necesario el desarrollo de tecnologías que permitan emplear otras fuentes de energía de un modo más sustentable. La energía solar es segura, abundante, fácilmente accesible y su suministro es ilimitado. Por lo tanto, la energía radiante proveniente del Sol constituye una de las fuentes más prometedoras para satisfacer la demanda futura de energía. Asimismo, la energía solar debe ser convertida eficientemente en otras formas de energía para poder ser empleada en nuestro beneficio. Dicha conversión puede efectuarse principalmente mediante procesos fotovoltaicos y fotocatalíticos, los cuales permiten transformar la energía de los fotones en energía eléctrica y en energía química, respectivamente.(1-4)

En particular, el proceso de fotocatalisis heterogénea consiste en la absorción de energía radiante (UV o visible) por un sólido semiconductor (el fotocatalizador heterogéneo) y la posterior aceleración de una reacción química en las especies moleculares que lo circundan. Las etapas fundamentales de un proceso fotocatalítico pueden resumirse de la siguiente manera (5):

- (i) absorción de un fotón de energía no menor que el *bandgap*(6) del semiconductor y la generación de electrones en la banda de conducción (BC) y de huecos en la banda de valencia (BV), denominados pares electrón-hueco,
- (ii) separación de los pares electrón-hueco fotogenerados y su migración desde el seno del sólido hacia los sitios catalíticamente activos en la interface semiconductor/líquido, y
- (iii) participación de los electrones y huecos en reacciones de reducción u oxidación, respectivamente, de especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

Algunos de los fotocatalizadores más típicos están constituidos por óxidos metálicos semiconductores, por ejemplo TiO_2 , ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuyas propiedades han sido ampliamente estudiadas.(7) En consecuencia, se ha encontrado que la eficiencia fotocatalítica de estos materiales semiconductores es acotada debido a dos motivos principales. Por un lado, los electrones y huecos fotogenerados en la BC y en la BV,

respectivamente, tienden a recombinarse antes de alcanzar la superficie del fotocatalizador, imposibilitando así la ocurrencia de reacciones redox. Por otro lado, a su limitada absorción de luz, ya sea por estar restringida a la región UV del espectro (no siendo capaces de absorber fotones cuyas energías están comprendidas en el intervalo visible del espectro) y/o por tener coeficientes de absorción relativamente bajos. Estos fenómenos hacen que la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores sea considerada baja para ser empleados en aplicaciones prácticas a gran escala.(8)

Durante los últimos años se han realizado múltiples esfuerzos para aumentar la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores. En este sentido, la combinación de materiales semiconductores con nanopartículas metálicas plasmónicas (NPs) en una misma nanoestructura, dando lugar a lo que se denominan nanomateriales híbridos, constituye una de las estrategias más destacadas para mejorar la eficiencia fotocatalítica y superar los obstáculos mencionados arriba.(9) Esta mejora es atribuida a las excepcionales propiedades ópticas de las NPs. Las sobresalientes propiedades ópticas de las NPs están caracterizadas por la resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR) que son oscilaciones colectivas coherentes de los electrones de la banda de conducción del metal en respuesta a un campo electromagnético incidente cuya frecuencia se corresponde con la frecuencia natural de oscilación de los electrones del metal. La excitación de la LSPR da lugar a grandes secciones eficaces de absorción y dispersión, las cuales pueden ser varias veces superiores al área geométrica de la NP. Además, en resonancia, se generan sustanciales incrementos de campo eléctrico en el entorno local de la NP, denominado en la jerga incrementos de campo cercano. A su vez, la longitud de onda de resonancia puede sintonizarse en el intervalo UV-visible controlando la forma, tamaño y naturaleza de las NPs.(10) Los metales plasmónicos más ampliamente estudiados y utilizados son Au y Ag, aunque otros metales tales como Cu y Al también exhiben LSPRs.(11) Así, las propiedades únicas de las NPs para absorber y dispersar luz y para incrementar el campo cercano han sido empleadas racionalmente para mejorar la eficiencia fotocatalítica de un material semiconductor cuando éste forma parte de un nanomaterial híbrido, dando lugar a una sub-disciplina llamada fotocatalisis plasmónica.(12-14)

Actualmente, existe consenso en la comunidad científica en que la excitación de la LSPR en una NP que forma parte de un nanomaterial híbrido puede transferir energía al componente semiconductor mediante dos mecanismos principales: por transferencia de portadores de carga *calientes* (en alusión a la alta energía de los pares electrón-hueco fotogenerados), o por transferencia de energía a través de acoplamientos dipolo-dipolo.(15) Estos mecanismos permiten aumentar la velocidad de generación de pares electrón-hueco y pueden también favorecer su separación espacial. Por lo tanto, el incremento de la eficiencia fotocatalítica de un dado nanomaterial híbrido en comparación con la eficiencia del componente semiconductor aislado es atribuido a alguno de estos mecanismos o a ambos.

Cuando se excita la LSPR, el intenso campo eléctrico generado en la superficie de la NP es capaz de incrementar significativamente la eficiencia de generación de pares

electrón-hueco en el semiconductor cercano. Este proceso ocurre por un acoplamiento dipolo-dipolo entre el momento dipolar de la resonancia plasmónica y el momento dipolar de las transiciones interbanda en el semiconductor. Este proceso se asemeja de alguna manera al mecanismo de transferencia de energía Förster (FRET) observado entre moléculas donoras yceptoras, y se denomina *PIRET* (acrónimo del inglés Plasmon Induced Resonance Energy Transfer). La optimización de este mecanismo requiere tanto de solapamientos espectrales como espaciales. Es decir, la energía de excitación de la LSPR debe ser similar a la energía del bandgap del semiconductor. Además, el componente semiconductor debe ocupar la región espacial próxima a la NP donde se producen los incrementos de campo cercano más intensos. Consecuentemente, la generación de pares electrón-hueco se localiza cerca de la superficie del semiconductor, disminuyendo significativamente la recombinación de los portadores de carga durante su migración hacia los sitios catalíticos en la interface.(16-17)

Luego de la excitación de la LSPR, la oscilación colectiva de los electrones pierde coherencia en la escala temporal de los femtosegundos, dando lugar a lo que se denomina decaimiento del plasmón. Este decaimiento puede ocurrir tanto radiativamente a través de la emisión de fotones (dispersión), como no-radiativamente transfiriendo la energía a portadores de carga calientes en la NP. A su vez, el contacto físico entre un metal y un semiconductor genera una barrera de energía potencial, llamada barrera de Schottky, la cual determina el flujo de cargas en la interface.(18) Por ejemplo, para el caso de un semiconductor tipo n como lo son TiO_2 , ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sólo aquellos electrones calientes que tienen suficiente energía para superar la barrera de Schottky son inyectados en la BC del semiconductor. Allí, éstos pueden reaccionar reduciendo especies adsorbidas en la superficie. Por lo tanto, este mecanismo de *inyección de portadores calientes* puede extender la habilidad de recolectar luz por parte de un nanomaterial híbrido a un intervalo más amplio del espectro, promoviendo el proceso fotocatalítico.(19) Este mecanismo es particularmente útil cuando se emplean semiconductores con un bandgap *ancho*, como el TiO_2 , el cual debido a sus propiedades electrónicas es incapaz de absorber fotones con energías comprendidas en el intervalo visible del espectro. Asimismo, la eficiencia de utilización de energía solar mediante inyección de electrones calientes puede incrementarse optimizando diversos parámetros tales como la energía de resonancia de la LSPR y el balance entre los procesos de decaimiento radiativo y no radiativo de la NP. Los mecanismos PIRET y de inyección de portadores calientes se muestran representados gráficamente en el esquema de la izquierda y de la derecha de la Figura 1, respectivamente.

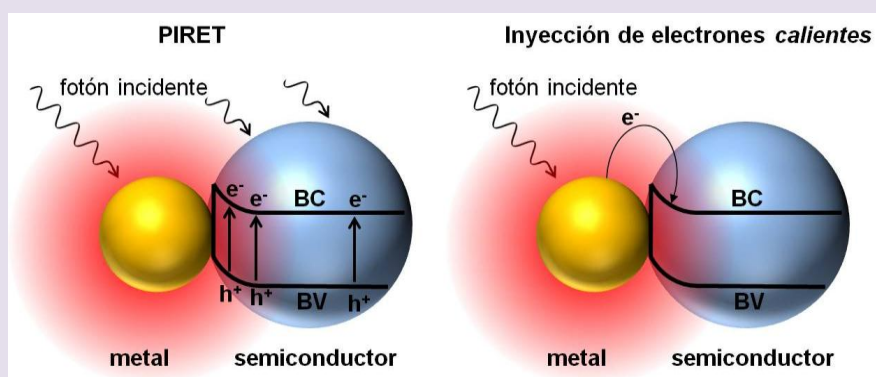


Figura 1. Representación gráfica de los mecanismos PIRET (izquierda) y de inyección de portadores calientes (derecha).

Dependiendo de las características estructurales específicas de un dado nanomaterial híbrido, su eficiencia fotocatalítica puede incrementarse mediante alguno de los mecanismos mencionados o ambos. A continuación se presentan algunas reacciones químicas de relevancia energética y ambiental, las cuales ilustran la capacidad que tienen los nanomateriales híbridos para incrementar la eficiencia de la utilización de la energía solar en procesos fotocatalíticos en relación a la del componente semiconductor aislado.

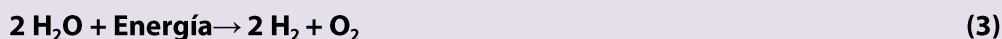
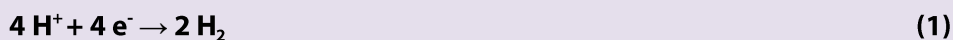
i) Fotodegradación de colorantes orgánicos y compuestos tóxicos (20-22)

La fotodegradación de contaminantes mediante fotocatalizadores basados en nanomateriales híbridos constituye una vía económica limpia y efectiva para purificar tanto el aire como el agua. Se ha demostrado que los nanomateriales híbridos son capaces de fotodegradar eficientemente diversos colorantes orgánicos, cuya velocidad de descomposición puede observarse fácilmente mediante espectroscopia UV-visible. En la degradación fotocatalítica, los electrones fotogenerados reducen moléculas disueltas de O_2 para formar aniones superóxido (O_2^-) los cuales se transforman posteriormente en radicales hidroxilo (OH^\cdot), en tanto que los huecos fotogenerados reaccionan con agua para formar radicales OH^\cdot . Los radicales OH^\cdot son altamente reactivos y pueden degradar contaminantes orgánicos, los cuales son convertidos en moléculas pequeñas tales como CO_2 , NH_3 y H_2O , de menor toxicidad. Si bien la mayoría de los estudios científicos se centran en la descomposición de moléculas de colorantes, el proceso básico es aplicable a contaminantes provenientes de distintas ramas industriales, tales como agrotóxicos y drogas farmacéuticas.

ii) Reacción de fraccionamiento de agua/generación de H_2 (23-24)

Debido a la disponibilidad diaria y estacional, es conveniente convertir la energía solar y almacenarla en enlaces químicos, de modo que pueda ser usada bajo demanda. El fraccionamiento de agua es una tecnología central en la realización de una economía sustentable desde el punto de vista energético, basada en combustibles limpios y renovables tales como H_2 . La reacción global de fraccionamiento de agua es endotérmica y puede dividirse en dos hemi-reacciones,

la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de evolución de oxígeno (OER):



Si bien se han desarrollado distintas tecnologías para efectuar la reacción de fraccionamiento de agua, se ha sugerido que aquellas basadas en métodos fotoelectroquímicos (PEC) pueden alcanzar la capacidad para satisfacer la demanda de producción de H_2 a gran escala. Este método emplea un electrodo de trabajo semiconductor (TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) depositado sobre un sustrato conductor conectado a través de un circuito externo a un contraelectrodo, generalmente de Pt. La introducción de luz en la celda electroquímica conduce a la formación de pares electrón-hueco en el semiconductor. En el caso de semiconductores tipo n, los huecos energéticos difunden hacia la interface semiconductor/líquido donde participan de la hemi-reacción de evolución de oxígeno. Por su parte, los electrones se mueven hacia el contraelectrodo donde participan de la hemi-reacción de evolución de hidrógeno. La integración de NPs (mayormente Au y Ag) con el material semiconductor ha demostrado ser un método efectivo para incrementar la eficiencia de dispositivos tipo PEC para fotocatalizar la formación de H_2 a partir de luz solar, es decir, para convertir energía solar en energía química. Esta mejora se atribuye a los mecanismos PIRET e inyección de portadores calientes descritos anteriormente. Por ejemplo, recientemente se ha demostrado que el desempeño PEC de nanoestructuras de TiO_2 con arquitectura del tipo de nanovarillas ramificadas puede incrementarse significativamente cuando éstas son decoradas con NPs de Au de 8 nm de tamaño. En particular, se encontró que bajo condiciones de iluminación AM 1.5G las NHs exhibieron una densidad de fotocorriente 42 % superior en comparación con las estructuras de TiO_2 puras. Dicha mejora llegó incluso al 267% bajo condiciones de iluminación con luz visible. Tal mejora en la fotoactividad resultante de la decoración del TiO_2 con NPs de Au fue atribuida principalmente a la amplificación del campo eléctrico y a la generación de pares electrón-hueco tras la excitación de la LSPR en la región visible del espectro.(25)

En cuanto a la preparación de nanomateriales híbridos se han aplicado tanto métodos físicos como químicos. Las vías de preparación por química húmeda son especialmente reconocidas por su capacidad y versatilidad para producir una amplia variedad de nanoestructuras con diferentes composiciones y morfologías.(26) La síntesis de NHs coloidales requiere una cuidadosa regulación de parámetros termodinámicos y cinéticos para poder controlar el delicado balance que gobierna las etapas de nucleación y crecimiento de las distintas fases sólidas, que en última instancia determinan el tamaño y la evolución de la forma de cada uno de los componentes. El control sobre una dinámica tan compleja es inherentemente difícil, ya que las vías subyacentes a la formación de nanomateriales híbridos y a la selección

de topologías no se comprenden completamente y pueden variar ampliamente dependiendo del tipo de asociación entre los materiales específicos en cuestión y de las condiciones de reacción particulares adoptadas. En general, los métodos químicos de preparación están basados en la deposición heterogénea de un material sobre el otro. Cuando un material semiconductor es depositado sobre una NP suelen obtenerse nanoestructuras cuyas morfologías van desde el tipo *núcleo-coraza* al tipo *Janus*. Por el contrario, cuando un metal plasmónico es depositado sobre un óxido semiconductor, aquel tiende a formar conjuntos de dominios discontinuos tipo islas, formando nanoestructuras llamadas comúnmente *óxidos decorados con NPs*. Estas distintas morfologías se muestran esquemáticamente en la Figura 2 y se obtienen principalmente debido a las diferencias entre las energías interfaciales sólido/líquido y sólido/sólido involucradas en el proceso de formación del nanomaterial híbrido.

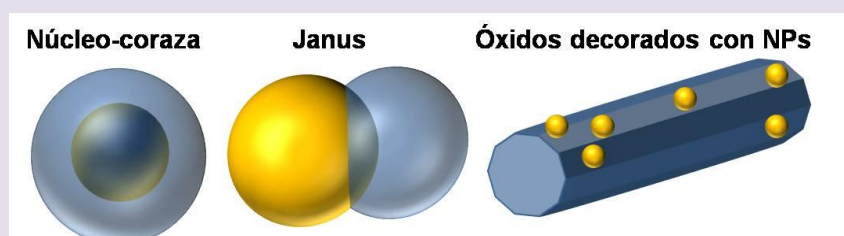


Figura 2. Representación esquemática de las morfologías más comunes que exhiben los nanomateriales híbridos.

Por ejemplo, Shi y col. han reportado una estrategia general para la preparación de NHs basada en la nucleación epitaxial y crecimiento de un segundo componente sobre nanopartículas metálicas *semillas* en soluciones orgánicas a altas temperaturas (~200-300°C). En particular, se encontró que la morfología de NHs Au/Fe₃O₄ puede modificarse desde el tipo núcleo-coraza al tipo Janus cambiando las propiedades electrónicas del solvente orgánico utilizado en la síntesis.(27) Más recientemente, Fantechi y col. han demostrado que la morfología de NHs Au/Fe₃O₄ también puede modificarse de acuerdo al precursor de Fe empleado en la síntesis. Más específicamente, el empleo de Fe(C₅H₇O₂)₃ como precursor da lugar a la formación mayormente de estructuras del tipo Janus, mientras que el uso de Fe(CO)₅ conduce preferencialmente a la formación de NHs del tipo núcleo-coraza. Tales cambios morfológicos fueron atribuidos a los distintos grados de selectividad del proceso de nucleación heterogénea.(28) Por su parte, Damato y col. han reportado un método simple donde esferas coloidales de TiO₂ son usadas como molde para la nucleación y crecimiento de NPs de Au sobre su superficie, usando AuCl₄⁻_(aq) como precursor de Au, ácido ascórbico como agente reductor, PVP como agente estabilizante y agua como solvente. Estos autores encontraron que las NPs de Au tienen una distribución uniforme sobre la superficie de TiO₂ y su tamaño, es decir el *decorado*, puede controlarse mediante etapas de reducción secuenciales de AuCl₄⁻_(aq).(29)

Los esfuerzos realizados especialmente durante las últimas dos décadas han permitido alcanzar una mayor comprensión sobre las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales híbridos compuestos por materiales semiconductores y metales plasmónicos. Asimismo, se han desarrollado estrategias sintéticas que permiten obtener nanoestructuras con distribuciones de forma y tamaño relativamente estrechas, un requisito fundamental que deben satisfacer estos materiales para ser utilizados en cualquier aplicación, y que proporcionan los lineamientos básicos para optimizar sus propiedades a través de un diseño racional. Incrementar la eficiencia de conversión de energía solar a energía química mediante estos nanomateriales a niveles que permitan su utilización en tecnologías sustentables de uso extendido requiere, al menos, una mayor optimización de sus características estructurales y morfológicas y un conocimiento más detallado sobre la dinámica del flujo de cargas en las interfaces. Además, explorar la posibilidad de reemplazar los metales nobles por otros metales menos costosos podría constituir una alternativa conveniente. El abordaje de este desafío desde un enfoque interdisciplinario, con aportes desde la fisicoquímica, la química orgánica, la física del estado sólido, la catálisis heterogénea, la nanofotónica y la ciencia de materiales, presupone la obtención de resultados más auspiciosos.

Referencias

- 1) Ye W., Long R., Huang H., Xiong Y. Plasmonic nanostructures in solar energy conversion. *J. Mater. Chem. C* (2017) 5:1008-1021.
- 2) Zhou N., Lopez-Puente V., Wang Q., Polavarapu L., Pastoriza-Santos I., Xu Q. H. Plasmon-enhanced light harvesting: applications in enhanced photocatalysis, photodynamic therapy and photovoltaics. *RSC Adv.* (2015) 5: 29076-29097.
- 3) Lou Z., Wang Z., Huang B., Dai Y. Synthesis and Activity of Plasmonic Photocatalysts. *Chem. Cat. Chem.* (2014) 6: 2456-2476.
- 4) Hou W., Cronin S. B. A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis, *Adv. Funct. Mater.* (2013) 23:1612-1619.
- 5) Naldoni A., Riboni F., Guler U., Boltasseva A., Shalaev V. M., Kildishev A. V. Solar-Powered Plasmon-Enhanced Heterogeneous Catalysis. *Nanophotonics* (2016) 5:112-133.
- 6) *Bandgap* es una palabra del idioma inglés que puede traducirse como banda prohibida, brecha de bandas o brecha energética. En la [física del estado sólido](#) y otros campos relacionados, representa la diferencia de energía entre la parte superior de la [banda de valencia](#) y la parte inferior de la [banda de conducción](#).
- 7) Liu X., Iocozzi J., Wang J., Cui X., Chen Y., Zhao S. y col. Noble Metal–Metal Oxide Nanohybrids with Tailored Nanostructures for Efficient Solar Energy Conversion, Photocatalysis and Environmental Remediation. *Energy Environ. Sci.*(2017) 10:402-434.
- 8) Jiang R., Li B., Fang C., Wang J. Metal/Semiconductor Hybrid Nanostructures for Plasmon-Enhanced Applications. *Adv. Mater.* (2014) 26:5274-5309.
- 9) Kochuveedu, S. T., Jang Y. H., Kim, D. H. A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications. *Chem. Soc. Rev.* (2013) 42:8467-8493.
- 10) Coronado E. A., Encina E. R., Stefani F. D. Optical Properties of Metallic Nanoparticles: Manipulating Light, Heat and Forces at the Nanoscale. *Nanoscale* (2011) 3:4042-4059.
- 11) Knight M. W., King N. S., Liu L., Everitt H. O., Nordlander P., Halas N. J. Aluminum for Plasmonics. *ACS Nano* (2014) 8:834-840.
- 12) Jia C., Li X., Xin, N., Gong Y., Guan Y., Meng L. y col. Interface-Engineered Plasmonics in Metal/Semiconductor Heterostructures. *Adv. Energy Mater.* (2016) 6:1600431.
- 13) Zhang X., Chen Y. L., Liu R. S., Tsai, D. P. Plasmonic photocatalysis. *Rep. Prog. Phys.* (2013) 76: 46401.
- 14) Wang P., Huang B., Dai Y., Whangbo M. H. Plasmonic Photocatalysts: Harvesting Visible Light with Noble Metal Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2012) 14:9813-9825.
- 15) Ma X. C., Dai Y., Yu L., Huang B. B. Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites. *Light: Science & Applications* (2016) 5:e16017.
- 16) Li J., Cushing S. K., Meng, F., Senty T. R., Bristow, A. D., Wu, N. Plasmon-induced resonance energy transfer for solar energy conversion. *Nature Photon.* (2015) 9:601-607.

Cushing S. K., Wu N. Progress and Perspectives of Plasmon-Enhanced Solar Energy Conversion.

J. Phys. Chem. Lett. (2016) 7:666–675.

18) Khan M. R., Chuan T. W., Yousuf A., Chowdhury M. N., Chenga, C. K. Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity. *Catal. Sci. Technol.* (2015) 5:2522-2531.

19) Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nature Photon.* (2014) 8:95-103.

20) Smith J. G., Faucheaux J. A., Jain P. J. Plasmon Resonances for Solar Energy Harvesting: A Mechanistic Outlook. *Nano Today* (2015) 10:67-80.

21) Xiao M., Jiang R., Wang F., Fang C., Wang J., Yub J.C. Plasmon-enhanced chemical reactions. *J. Mater. Chem. A* (2013) 1:5790.

22) Cushing S. K., Bristowa A. D., Wu N. Theoretical Maximum Efficiency of Solar Energy Conversion in Plasmonic Metal-Semiconductor Heterojunctions. [Phys. Chem. Chem. Phys.](#) (2015)17:30013-30022.

23) Zhang P., Wang T., Gong J. Mechanistic Understanding of the Plasmonic Enhancement for Solar Water Splitting. *Adv. Mater.* (2015) 27:5328–5342.

24) Linic S., Christopher P., Ingram D. B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy. *Nat. Mater.* (2011) 10:911-921.

25) Li H., Li Z., Yu Y., Ma Y., Yang W., Wang F. y col. Surface-Plasmon-Resonance-Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting from Au-Nanoparticle-Decorated 3D TiO₂ Nanorod Architectures. *J. Phys. Chem. C* (2017) 121:12071–12079.

26) Carbone L., Cozzoli P. D. Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms. *Nano Today* (2010) 5:449-493.

27) Shi W., Zeng H., Sahoo Y., Ohulchanskyy T.Y., Ding Y., Wang L.Z. y col. A General Approach to Binary and Ternary Hybrid Nanocrystals. *Nano Letters* (2006) 6:875-881.

28) Fantechi E., Roca A.G., Sepúlveda B., Torruella P., Estradé S., Peiró F. y col. Seeded Growth Synthesis of Au–Fe₃O₄ Heterostructured Nanocrystals: Rational Design and Mechanistic Insights. *Chem. Mater.* (2017) 29:4022–4035.

29) Damato T.C., Oliveira C.C.S., Ando R.A., Camargo P.H.C. A Facile Approach to TiO₂ Colloidal Spheres Decorated with Au Nanoparticles Displaying Well-Defined Sizes and Uniform Dispersion. *Langmuir* (2013) 29:1642–1649.