



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO RAMAN DE FERRITAS  
NANOESTRUCTURADAS DE COBALTO,  
NÍQUEL Y COBRE**

**( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )**

**TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Agustín Octavio Aguirre Colorado Luna**



**CIUDAD DE MÉXICO AÑO 2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: DRA. CLAUDIA PAOLA GÓMEZ TAGLE**

**VOCAL: DR. MARCO FLORES ÁLAMO**

**SECRETARIO: DRA. AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS**

**1er. SUPLENTE: DRA. TANIA ADRIANA GARCÍA MEJÍA**

**2° SUPLENTE: Q. ALAN ULISES MENDIETA MARTÍNEZ**

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio de materiales y nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor del tema:** Dra. América Rosalba Vázquez Olmos

**Sustentante:** Agustín Octavio Aguirre Colorado Luna

# ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| 1. Resumen.....  | 6  |
| 2. Antecedentes .....  | 7  |
| 2.1 Nanopartículas.....  | 7  |
| 2.2 Ferritas .....   | 9  |
| 2.3 Síntesis de ferritas nanoestructuradas .....   | 11 |
| 2.4 Espectroscopía Raman.....  | 17 |
| 3. Objetivos .....   | 21 |
| 4. Hipótesis.....  | 21 |
| 5. Procedimiento Experimental .....  | 21 |
| 5.1 Reactivos empleados en la síntesis de las ferritas .....                                     | 22 |
| 5.2 Equipos empleados en la caracterización.....   | 22 |
| 5.3 Síntesis de la ferrita de cobalto, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....                           | 23 |
| 5.4 Síntesis de la ferrita de níquel, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....                            | 24 |
| 5.5 Síntesis de la ferrita de cobre, $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . .....                           | 25 |
| 6. Resultados y Discusion .....  | 26 |
| 6.1 Caracterización.....   | 26 |
| 6.1.1 Difracción de Rayos X .....  | 26 |
| 6.1.2 Caracterización por espectroscopía de absorción electrónica<br>(Ultravioleta-Visible)..... | 29 |
| 6.1.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja (IR).....                                    | 30 |
| 6.1.4 Caracterización magnética.....   | 31 |
| 6.1.5 Espectroscopia Raman .....   | 33 |
| 6.1.5.1 Estudio Raman a diferentes temperaturas .....  | 36 |
| 7. Conclusiones.....   | 39 |
| 8. Referencias bibliográficas .....  | 41 |
| 9. Apéndices.....  | 43 |
| 9.1 Tarjetas cristalográficas empleadas<br>en la caracterización de las ferritas .....           | 43 |
| 9.2 Valores de $2\theta$ para todos los compuestos obtenidos .....                               | 46 |

## Índice de Tablas y Figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1.</b> Métodos de síntesis empleados en la obtención de ferrita de cobalto ....  | 15 |
| <b>Tabla 2.</b> Métodos de síntesis empleados en la obtención de ferrita de níquel.....   | 16 |
| <b>Tabla 3.</b> Métodos de síntesis empleados en la obtención de ferrita de cobre .....   | 17 |
| <b>Tabla 4.</b> Diámetros calculados para las ferritas nanoestructuradas.....   | 28 |
| <b>Tabla 5.</b> Modos vibracionales de las ferritas de cobalto, níquel y cobre. ....  | 34 |
| <b>Tabla 6.</b> Valores absolutos de la diferencia de las posiciones de la señal Raman en $\text{cm}^{-1}$ , con simetría $A_{1g}$ de las diferentes ferritas en el intervalo de temperatura de 20 a $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....       | 38 |
| <b>Tabla 7.</b> Radios iónicos efectivos .....  | 39 |
|   |    |
| <b>Figura 1.</b> Representación del aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño ..  | 8  |
| <b>Figura 2.</b> Escala de dimensiones <sup>[3]</sup> .....   | 8  |
| <b>Figura 3.</b> Curvas de Histéresis características de un imán suave (izquierda) y un imán duro (derecha) <sup>[7]</sup> . ....   | 10 |
| <b>Figura 4.</b> Representación de la celda unitaria de las espinelas de (a) $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , espinela inversa y (b) $\text{ZnFeO}_4$ , espinela normal <sup>[8]</sup> .....   | 10 |
| <b>Figura 5.</b> Celda Unitaria de la espinela <sup>[9]</sup> .....   | 10 |
| <b>Figura 6.</b> Subunidades que componen la celda unitaria de la espinela <sup>[9]</sup> .....   | 11 |
| <b>Figura 7.</b> Representación esquemática de los procesos de obtención de nanopartículas.....   | 11 |
| <b>Figura 8.</b> Chandrasekhara Raman <sup>[27]</sup> .....   | 18 |
| <b>Figura 9</b> Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones de luz <sup>[26]</sup> ..... | 19 |
| <b>Figura 10.</b> Ferrita de cobalto, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....   | 24 |
| <b>Figura 11.</b> Ferrita de níquel, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....  | 24 |
| <b>Figura 12.</b> Ferrita de cobre, $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....   | 25 |
| <b>Figura 13.</b> Patrón de DRX en polvo de la ferrita $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtenida .....   | 26 |
| <b>Figura 14.</b> Patrón de DRX en polvo de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , obtenida.....   | 27 |
| <b>Figura 15.</b> Patrón de DRX en polvos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ obtenida.....  | 27 |
| <b>Figura 16.</b> Espectros de absorción UV-Vis de las ferritas de .....  | 29 |
| <b>Figura 17.</b> Espectros de Infrarrojo de las ferritas de Co, Ni y Cu.....   | 30 |
| <b>Figura 18.</b> Curva de histéresis de la ferrita de cobalto .....  | 31 |
| <b>Figura 19.</b> Curva de histéresis de la ferrita de níquel .....   | 32 |
| <b>Figura 20.</b> Curva de histéresis de la ferrita de cobre .....  | 32 |
| <b>Figura 21.</b> Raman de las Ferritas de Ni, Cu y Co .....  | 33 |
| <b>Figura 22.</b> Espectro Raman de las nanopartículas de ferrita de cobalto .....  | 35 |
| <b>Figura 23.</b> Espectros Raman de las nanopartículas de ferrita de cobre .....   | 36 |
| <b>Figura 24.</b> Señal Raman con simetría $A_{1g}$ y su comportamiento en función de la temperatura.....   | 37 |
| <b>Figura 25.</b> Simetría cúbica y tetragonal .....  | 39 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 26</b> Ficha cristalográfica # 221086 correspondiente a la ferrita de cobalto<br>CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ..... | 43 |
| <b>Figura 27</b> Ficha cristalográfica #742081 correspondiente a la ferrita de níquel<br>NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....   | 43 |
| <b>Figura 28</b> Ficha cristalográfica # 770010 correspondiente a la ferrita de cobre<br>CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....   | 44 |
| <b>Figura 29</b> Ficha cristalográfica #731701 correspondiente a espinela de cobalto<br>Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....      | 44 |
| <b>Figura 30</b> Ficha cristalográfica # correspondiente al oxido cúprico o tenorita CuO<br>.....                                 | 45 |

### Lista de abreviaturas

**UV-Visible:** Ultravioleta- Visible

**IR:** Infrarrojo

**DRX:** Difracción de rayos X

**°C:** grados Celsius

**nm:** Nanómetros

**S/V:** superficie/volumen

**Å:** Armstrong

**Td:** Tetraédrico

**Oh:** Octaédrico

**Acac:** Acetilacetato de hierro

## 1. Resumen

Los óxidos metálicos forman una serie de compuestos cuyo entendimiento representa un reto científico único y da lugar a una gran variedad de aplicaciones. En particular los óxidos mixtos de hierro que tiene una fórmula mínima  $AFe_2O_4$  se conocen como ferritas. Las ferritas tipo espinela son materiales magnéticos suaves y poseen una amplia gama de aplicaciones. Actualmente se considera que las ferritas nanoestructuradas son materiales clave para el avance en la electrónica, almacenamiento magnético, tecnología en ferrofluidos, optoelectrónica y en el desarrollo de algunas aplicaciones biológicas.

En esta tesis se presenta en primer lugar, la síntesis y caracterización de las ferritas de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ), níquel ( $NiFe_2O_4$ ) y cobre ( $CuFe_2O_4$ ) obtenidas por un método libre de disolventes. Los diámetros promedio de las ferritas nanoestructuras de cobalto, níquel y cobre fueron de 41.7 nm, 11.8 nm y 16.7 nm, respectivamente y se determinaron a partir de sus patrones de difracción de rayos-X. Las ferritas obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopía IR, espectroscopía de absorción electrónica UV-Visible y se obtuvieron sus curvas de histéresis magnética, observándose un comportamiento ferrimagnético para todas las ferritas. La segunda parte de esta tesis consistió en llevar a cabo un estudio detallado por espectroscopía Raman, en un intervalo de temperaturas de -190 a 25 °C, con el fin de estudiar la influencia de la temperatura en la estabilidad de la estructura de dichas ferritas.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Nanopartículas

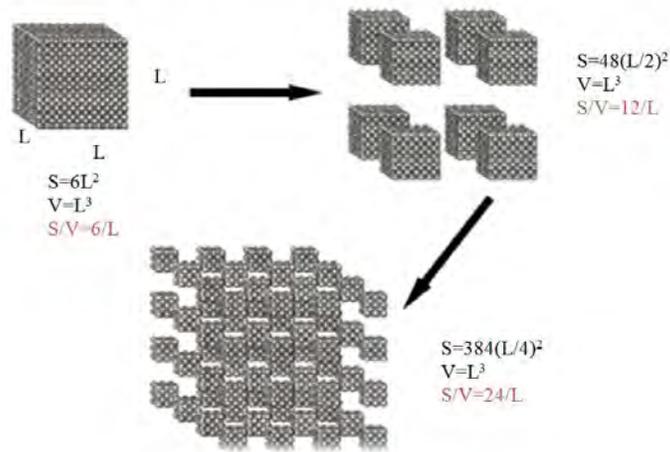
Los nanomateriales son materiales (sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o bien, una combinación de éstos), en donde al menos una de sus tres dimensiones se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm. Éstos, se encuentran en un estado intermedio entre las moléculas y los materiales con dimensiones de sólido volumétrico. Los nanomateriales, debido a su tamaño de unos cuantos nanómetros, presentan propiedades que difieren de los materiales con la misma composición química, pero con dimensiones de sólido volumétrico.<sup>[1]</sup>

En los materiales nanoestructurados, los electrones más externos experimentan efectos de confinamiento, esto genera que sus propiedades físicas y químicas se modifiquen drásticamente conforme disminuye el tamaño de partícula. El efecto de la disminución del tamaño de partícula se refleja en el desplazamiento de los máximos de las bandas de los espectros de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía, la disminución considerable de los puntos de fusión, propiedades catalíticas superiores y aumento de la solubilidad, lo que conduce a que sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas se modifiquen drásticamente. Los materiales nanoestructurados actualmente tienen aplicaciones en áreas tan diversas como la catálisis, la conversión de energía solar, el almacenamiento de información magnética, en electrónica, en hipertermia magnética y como microbicidas.

Los sistemas nanoestructurados, se caracterizan por su gran relación superficie/volumen (S/V), también conocida como superficie específica. A medida que las partículas disminuyen su tamaño, esta relación crece exponencialmente.

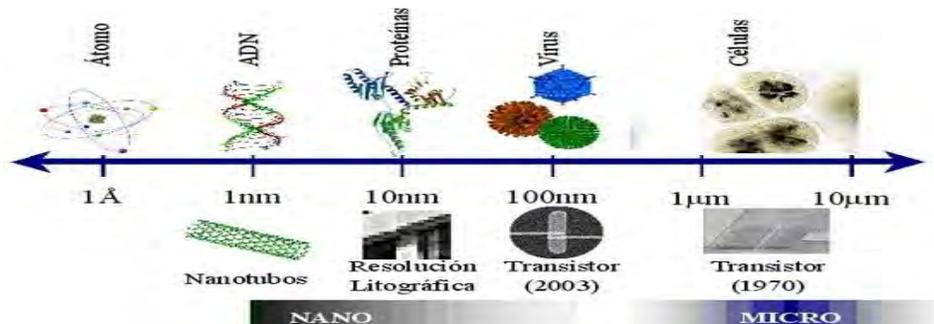
Por ejemplo, si consideramos un cubo de un sistema cristalino, con dimensiones de L en cada arista y un volumen inicial de  $L^3$  y lo dividimos en ocho cubos, cada cubo tendrá un valor de L/2 de arista. Si cada uno de estos cubos los dividimos nuevamente en 8, formaremos 64 cubos con aristas de L/4 y su superficie estará dada por  $L^2$  en cada cara. De tal manera que la superficie total resultará de la

suma de la superficie de cada cubo. Para el cubo original la relación  $S/V$  será  $6/L$ , al ser dividido entre ocho aumentará a  $12/L$ , como resultado del número de caras nuevas expuestas a la superficie, y así sucesivamente. Ver figura 1.



**Figura 1.** Representación del aumento de la relación  $S/V$  al disminuir el tamaño

A medida que se reduce el tamaño, se incrementa la energía de la superficie y su tendencia a combinarse; los átomos de la superficie son termodinámicamente metaestables o inestables y tienden a ser más reactivos ya que presentan valencias insaturadas. Además, en los nanomateriales se observa una cuantización de los niveles de energía de los electrones más externos.<sup>[2]</sup> En la figura 2 se presenta una escala de dimensiones que va desde 1 Å hasta 10 micrómetros en la que se puede observar la región en que se ubican los materiales nanoestructurados.



**Figura 2.** Escala de dimensiones<sup>[3]</sup>

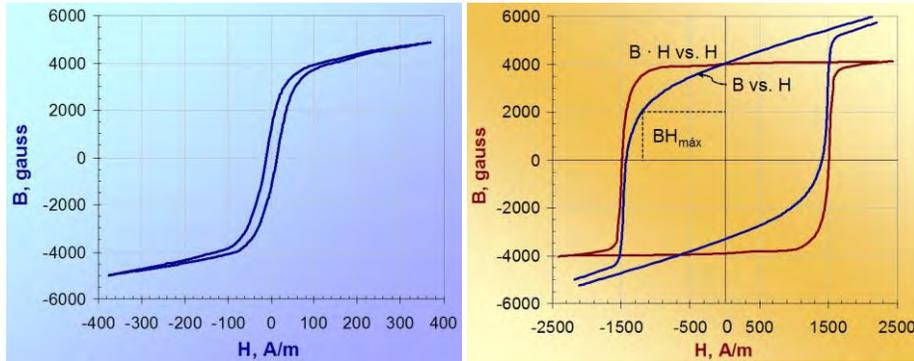
## 2.2 Ferritas

El hierro, con símbolo atómico Fe, es un elemento metálico bastante reactivo. Se conocen 4 óxidos de hierro, las principales fases son:  $FeO$  (wüstita),  $\alpha-Fe_2O_3$  (hematita),  $\gamma-Fe_2O_3$  (magemita) y  $Fe_3O_4$  (magnetita). En general, los óxidos de hierro conocidos como ferritas pueden clasificarse dependiendo de su estructura cristalina en: ferritas cúbicas tipo espinela, tipo granate y ferritas hexagonales.

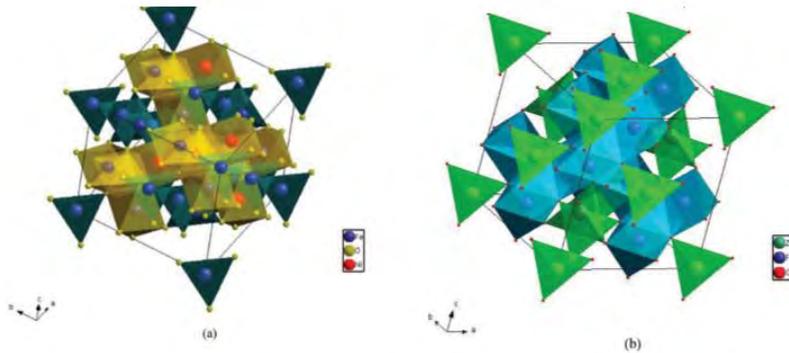
El término espinela data de la antigüedad y originalmente se refería a las gemas rojas empleadas en joyería. La espinela es un mineral compuesto por oxígeno, aluminio y magnesio,  $MgAl_2O_4$ . Se considera que el origen del nombre puede derivar del latín *spina*, que significa “pequeña lanza”, en referencia a las formas agudas de los cristales. Existen referencias bibliográficas sobre la espinela en el siglo XVI. Otros compuestos tipo espinela ya eran conocidas en la antigüedad. En concreto la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), conocida como *Iodysshestone* (S.XV) que significa “piedra guía” y era empleada por los marinos para magnetizar los instrumentos de navegación. La mayoría de las ferritas tipo espinela son materiales magnéticos suaves (figura 3); es decir, sus ciclos de histéresis son muy angostos y su permeabilidad magnética es muy alta. Además, poseen constantes de anisotropía magnetocristalina pequeñas y negativas. Las ferritas tipo espinela se representan con la fórmula general  $A-Fe_2O_4$ , donde A es un ion metálico divalente y los iones  $Fe^{3+}$  se encuentran en posiciones octaédricas como se muestra en las figuras 4-6. Por otro lado, en una espinela inversa la distribución normal de cationes trivalentes se encuentran en las posiciones tetraédricas, mientras que las posiciones octaédricas están ocupadas por aniones divalentes y trivalentes en un arreglo  $[B]_{Td}[A,B]_{Oh}O_4$ , (A catión divalente, B catión trivalente)<sup>[4]</sup> en donde el oxígeno forma una red cúbica centrada en la cara, los corchetes en la fórmula, denotan los sitios octaédricos (32 espacios), el resto ocupa sitios tetraédricos (64 espacios)<sup>[5]</sup> en las figuras 4 y 5 podemos observar la representación de la celda unitaria de una espinela normal .

Las ferritas tipo espinela poseen un gran potencial para muchas aplicaciones ya que son relativamente inertes y sus propiedades pueden ser controladas y

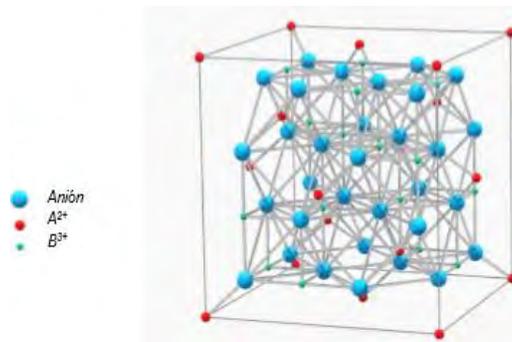
definidas por manipulación química. Las nanopartículas formadas por ferritas tipo espinela, son materiales clave para el avance en la electrónica, almacenamiento magnético, tecnología en ferrofluidos, optoelectrónica y en algunas aplicaciones biológicas.<sup>[6]</sup>



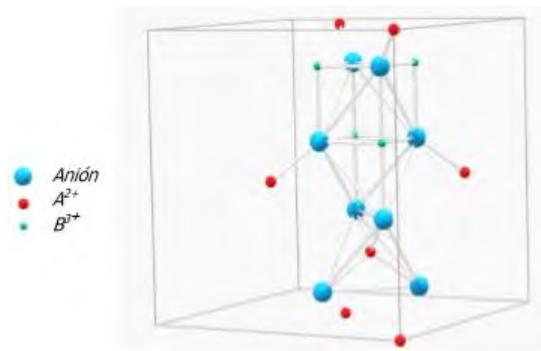
**Figura 3.** Curvas de Histéresis características de un imán suave (izquierda) y un imán duro (derecha)<sup>[7]</sup>.



**Figura 4.** Representación de la celda unitaria de las espinelas de (a)  $NiFe_2O_4$ , espinela inversa y (b)  $ZnFe_2O_4$ , espinela normal<sup>[8]</sup>



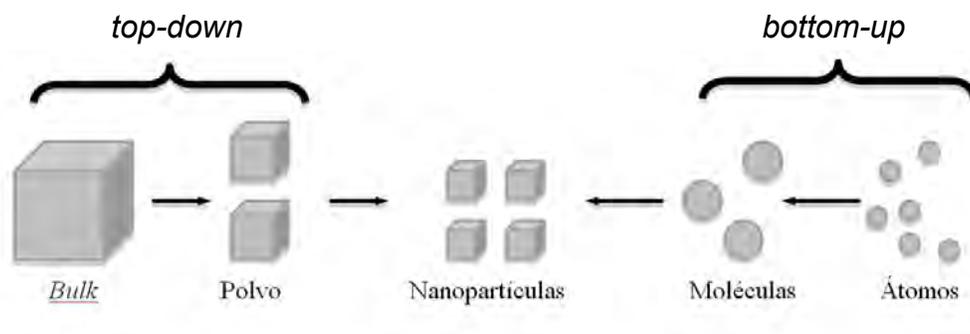
**Figura 5.** Celda Unitaria de la espinela<sup>[9]</sup>



**Figura 6.** Subunidades que componen la celda unitaria de la espinela<sup>[9]</sup>

### 2.3 Síntesis de ferritas nanoestructuradas

En general existen dos aproximaciones para la generación de materiales nanoestructurados conocidas como *top-down* y *bottom-up* (figura 7). La primera como su nombre lo indica, es la fragmentación por métodos físicos, de objetos macroscópicos para obtener sistemas nanoestructurados. Mientras que la segunda se refiere al ensamblado ó auto ensamblado de bloques atómicos o moleculares para construir objetos nanométricos.



**Figura 7.** Representación esquemática de los procesos de obtención de nanopartículas.

Algunos métodos de síntesis más empleados en la obtención de ferritas nanoestructuradas son: el sol-gel, el coloidal, métodos de química suave, síntesis electroquímica, método hidrotérmico y el método mecanoquímico. Éste último se empleó para la obtención de las nanoestructuras, objeto de estudio de este trabajo de tesis.

El método mecanoquímico se refiere a las reacciones químicas que involucran reactivos en cualquier estado de agregación, pero comúnmente se usa para reacciones sólido-sólido. En este método de síntesis, la energía necesaria para llevar a cabo una reacción involucra un proceso ó tratamiento mecánico<sup>[10]</sup>. Por otro lado, la activación mecanoquímica consistente básicamente, en la molienda enérgica y continua de los reactivos de partida, llevando a cabo un tratamiento térmico posterior para obtener el producto deseado. Este método se ha empleado en los últimos años para sintetizar materiales a partir de reactivos en estado sólido, que a temperaturas habituales de trabajo no muestran la reactividad necesaria para su formación, o bien, para la preparación de compuestos que en condiciones normales de presión y temperatura, son metaestables o no pueden ser obtenidos por métodos de síntesis convencionales. Se ha comprobado que la activación mecanoquímica de sólidos cambia su reactividad, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo cual repercute en la disminución de las energías de activación, lo que promueve que se lleven a cabo algunas reacciones químicas. La acción mecánica que se ejerce sobre los reactivos permite llevar a cabo una verdadera reacción química (mecanosíntesis) que permite obtener nuevos compuestos, con dimensiones nanométricas. En general, la energía mecánica que se aporta a los reactivos en estado sólido puede acumularse en la deformación plástica de los cristales, produciendo defectos cristalinos, que, en consecuencia, producen regiones de especial reactividad química que facilitan el desarrollo de los procesos en fase sólida. Según el sistema y las condiciones de la molienda, pueden producirse reacciones en fase sólida durante el tratamiento mecánico a temperatura ambiente y/o pueden generarse cambios estructurales, reduciéndose la temperatura necesaria para que se lleven a cabo ciertas reacciones<sup>[11]</sup>. Las principales ventajas de este método de síntesis son las siguientes:

- **Químicas:** Estabilización de fases que por otros métodos resultarían metaestables, reacciones químicamente limpias. Separación del material más sencilla.

- **Físicas:** Es posible obtener compuestos con un tamaño de partícula controlado.
- **Económicas:** Al no emplear disolventes durante la obtención de los materiales, se reducen los costos. Como el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente, se tiene un gran ahorro energético.
- **Ambientales:** Al ser un método libre de disolventes se reduce de manera importante el impacto ambiental.

Durante los últimos años la activación mecanoquímica ha sido utilizada como una técnica para la preparación de aleaciones metálicas, compuestos intermetálicos, composito, materiales nanoestructurados y materiales amorfos. En la literatura se informa que los materiales obtenidos por este método alcanzan diámetros promedio de 20 nm, empleando un molino de bolas o molino planetario.

En particular, las ferritas sintetizadas en este trabajo de tesis fueron la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), la ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) y la ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), cada una de ellas presentan una estructura tipo espinela inversa.

La ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , presenta un comportamiento magnético muy distinto del resto de las espinelas ferrimagnéticas, ya que a diferencia de las otras espinelas, es magnéticamente dura; es decir, presenta coercitividad elevada. El momento magnético de la ferrita de cobalto proviene del balance entre los momentos magnéticos de los átomos de los sitios octaédricos y tetraédricos según la distribución catiónica. Posee una magnetización de saturación moderada, una temperatura de Curie de 790 K y es un buen aislante eléctrico a temperatura ambiente. Los materiales magnéticamente duros son capaces de retener la mayor parte de la energía con la que fueron saturados. Debido a su capacidad de almacenar energía son utilizados como fuente de campos magnéticos permanentes. A pesar de ser un material magnéticamente duro, la ferrita de cobalto no suele ser utilizada como imán permanente debido a que sus campos coercitivos no son tan elevados.

La ferrita de Níquel también es una espinela inversa, solo que ésta presenta una distribución aleatoria de los iones de níquel y hierro sobre sus sitios octaédricos

con una ocupación específica de los sitios tetraédricos por iones de hierro. El contenido de una celda unitaria de ferrita de níquel no puede ser descrito con toda precisión, ya que para ocupar un sitio octaédrico existe una probabilidad de 0.5 para ser ocupado por  $\text{Ni}^{2+}$  ó bien por  $\text{Fe}^{3+}$ .

Por otro lado, la ferrita de níquel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  es un material magnético suave, con una alta resistividad y una permeabilidad inicial relativamente baja. Tiene una constante de anisotropía magnetocristalina de  $-60.2 \text{ Kerg/cm}^3$  y una temperatura de Curie de 858 K. A pesar de que su permeabilidad inicial y magnetización de saturación es baja, su alta resistividad eléctrica disminuye las pérdidas de energía que resultan significativas a altas frecuencias en materiales conductores.

En cambio la ferrita de cobre  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  es ferrimagnética con una temperatura de *Curie* de alrededor de  $500^\circ\text{C}$ . Presenta una estructura cúbica a temperaturas elevadas  $> 400^\circ \text{C}$  y principalmente tetragonal a temperatura ambiente, además presenta una gran conductividad electrónica, gran estabilidad térmica. También se ha informado su aplicación en electrónica, como sensor, en la remoción de contaminantes en agua y en catálisis homogénea y heterogénea.

Existe una gran diversidad de métodos para sintetizar dichas ferritas. En las siguientes tablas se resumen los métodos de síntesis empleados recientemente en la obtención de nanoferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

**Tabla 1.** Métodos de síntesis empleados en la obtención de ferrita de cobalto

| Ferrita                              | Método  | Referencia   |
|--------------------------------------|---|--|
| <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | Microemulsión micelar<br>Tamaño de partícula:<br>4-10 nm                      | Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties <sup>[12]</sup> |
|                                      | Autocombustion Sol-Gel<br>Tamaño de partícula:<br>2-8 nm                      | Synthesis and Characterization of CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles Dispersed in a Silica Matrix by a Sol-Gel Autocombustion Method <sup>[13]</sup>                             |
|                                      | Descomposición Térmica<br>Tamaño de partícula:<br>promedio 6 nm               | Cationic distribution and spin canting in CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles <sup>[14]</sup>   |
|                                      | Nanoreactor Copolímero de bloque<br>Promedio de radios atómicos: 4.8 + 1.4 nm | Magnetic properties of CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles synthesized through a block copolymer nanoreactor route <sup>[15]</sup>  |
|                                      | Coprecipitación<br>Tamaño de partícula:<br>4-10 nm                            | Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties <sup>[12]</sup> |
|                                      | Hidrolisis en poliol<br>Tamaño de partícula:<br>2-8 nm                        | Synthesis and Characterization of CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles Dispersed in a Silica Matrix by a Sol-Gel Autocombustion Method <sup>[13]</sup>                             |

**Tabla 2.** Métodos de síntesis empleados en la obtención de ferrita de níquel

| Ferrita                              | Método   | Referencia   |
|--------------------------------------|--|--|
| <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | Sol-gel<br>Tamaño de partícula:<br>promedio de 10 nm                     | Raman study of NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles, bulk and films: Effect of laser power <sup>[16]</sup>                       |
|                                      | Método cerámico<br>Tamaño de partícula:8-97 nm                           | Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> spinel <sup>[17]</sup>                |
|                                      | Método Citrato<br>Tamaño de partícula:<br>14-59 nm                       | Characterization of NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles synthesized by various methods <sup>[18]</sup>                          |
|                                      | Síntesis por ultrasonido (sonochemical process)                          |  |
|                                      | Método de coprecipitación  |  |
|                                      | Mecanosíntesis   |  |
|                                      | Proceso Hidrotermal  |  |
|                                      | Complejación-Precipitación<br>Tamaño de partícula:<br>alrededor de 14 nm | Magnetic properties of NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles produced by a new chemical method <sup>[19]</sup>                    |
|                                      | Ruta de sacarosa<br>Tamaño de partícula:<br>11-36 nm                     | Synthesis and characterization of NiO and NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles obtained by a sucrose-based route <sup>[20]</sup> |

**Tabla 3.** Métodos de síntesis empleados en la obtención de ferrita de cobre

| Ferrita                              | Método  | Referencia   |
|--------------------------------------|---|--|
| <b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | Técnica de temperatura de reacción programada (TPR)                       | Kinetics of soot-O <sub>2</sub> , soot-NO and soot-O <sub>2</sub> -NO reactions over spinel-type CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> catalyst <sup>[21]</sup>   |
|                                      | Molino de bolas<br>Tamaño de partícula:<br>9-61 nm                        | Magnetic properties of nanostructured CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>[3]</sup>  |
|                                      | Mecanosíntesis<br>Tamaño de partícula:<br>promedio de 10 nm               | Superparamagnetic transition and local disorder in CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles <sup>[22]</sup>  |
|                                      | Método de citrato<br>Tamaño de partícula:<br>5-10 nm                      | Magnetic CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles as an Efficient Catalyst for C-O Cross-Coupling of Phenols with Aryl Halides <sup>[23]</sup>   |
|                                      | Coprecipitación hidrotermal<br>Tamaño de partícula:<br>alrededor de 8 nm  | Low Temperature Experimental Investigation of Finite-Size and Surface Effects in CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles of Ferrofluids <sup>[24]</sup>   |
|                                      | Método eléctrico de doble capa (EDL-MF)<br>Tamaño de partícula:<br>4-8 nm | Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) Based on Spinel Ferrite Nanostructures<br>[(M <sup>+2</sup> <sub>(1-x)</sub> Fe <sup>+3</sup> <sub>x</sub> )] <sub>A</sub><br>[(Fe <sup>+3</sup> <sub>(2-x)</sub> M <sup>+2</sup> <sub>x</sub> )] <sub>B</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup> . <sup>[25]</sup> |

## 2.4 Espectroscopia Raman

Una de las técnicas espectroscópicas más empleadas en la actualidad para caracterizar materiales como son las ferritas, es la espectroscopía Raman. Esta es una técnica de caracterización no destructiva la cual consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático con una frecuencia definida sobre la muestra en estudio. Los cambios de la energía que se detectan en la espectroscopia vibracional como es Infrarrojo o Raman se deben a los modos rotacionales y vibracionales de la molécula; cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula corresponderá un valor determinado de energía. La

incidencia de la luz monocromática sobre la muestra genera 2 tipos de dispersiones: la dispersión Rayleigh (elástica) y la dispersión Raman (inelástica). Este efecto fue descubierto por Chandrasekhara Raman (1888–1970), Físico Indú que obtuvo el premio Nobel en 1930 (Figura 8).



**Figura 8.** Chandrasekhara Raman<sup>[27]</sup>

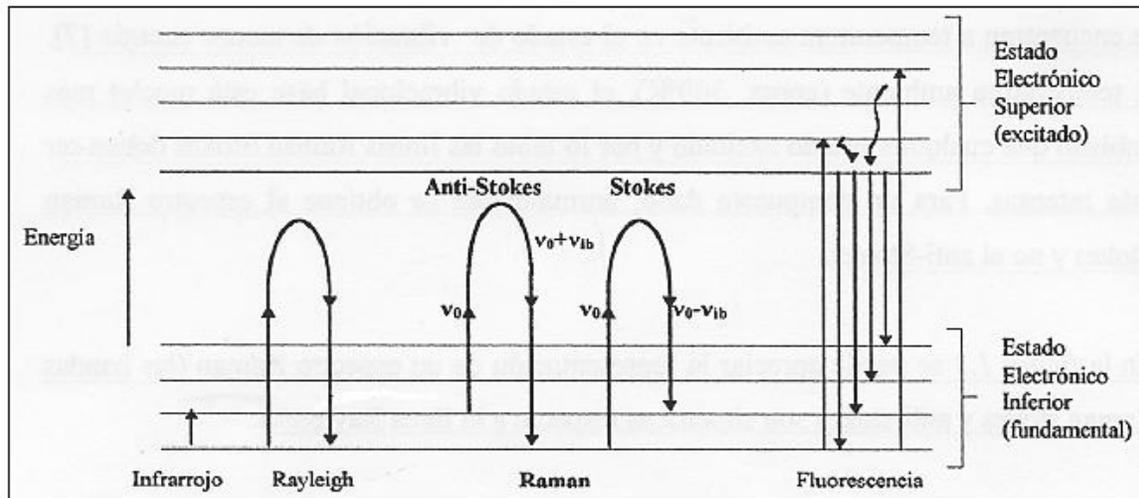
El efecto Raman es el resultado de la dispersión inelástica de la luz al incidir en una sustancia. En este contexto, inelástica significa que la luz se dispersa con una longitud de onda distinta de la luz original. Dicho de otra forma, la luz dispersada es de un color distinto a la luz incidente. Este efecto es extremadamente pequeño si se compara con la dispersión elástica (con la misma energía de la luz original), denominada dispersión Rayleigh. El efecto Raman afectará a uno de cada diez millones de fotones. De ahí que su efecto en el agua (que dispersa la luz azul) sólo se vea con grandes cantidades de este líquido, en la figura 9 podemos observar una gráfica donde se representa la energía de cada dispersión.

Esta dispersión inelástica ocurre cuando una molécula absorbe un fotón de luz en un estado concreto de energía, que luego emite para regresar a un estado distinto al inicial. Esta diferencia entre la luz absorbida y emitida depende de los estados de energía de la molécula (más concretamente, de sus estados rotacionales y vibracionales) por lo que es característica de cada sustancia, constituyendo una huella de identidad de la misma.

En física del estado sólido, la espectrometría Raman espontánea se utiliza para entre otras cosas, caracterizar los materiales, medir la temperatura, y encontrar la orientación cristalográfica de una muestra.

Al igual que ocurre con moléculas individuales, un material sólido tiene modos de fonón característicos que pueden ayudar a identificarlo. Además, la espectrometría Raman se puede utilizar para observar otras excitaciones de baja frecuencia en los sólidos, como plasmones, magnones, y excitaciones de brecha en superconductores.

La señal Raman espontánea proporciona información sobre la población de un modo fonón determinado en el rango entre la intensidad Stokes (desplazada hacia abajo) y anti-Stokes (desplazada hacia arriba).



**Figura 9** Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones de luz<sup>[26]</sup>

Para el estudio de este efecto se utilizan espectrofotómetros Raman. Dado que cada sustancia dispersa la luz de forma característica estos espectrofotómetros pueden utilizarse para la identificación de moléculas. En principio, una de las ventajas del uso de estos dispositivos es que al medir la luz dispersada no dañan el objeto bajo estudio. Los espectrofotómetros Raman pueden acoplarse a un microscopio para estudiar una zona concreta de una muestra, con una precisión de hasta la millonésima parte de un metro<sup>[28]</sup>.

Por otro lado, la espectrometría Raman ofrece varias ventajas para el análisis microscópico. Dado que se trata de una técnica de dispersión, las muestras no necesitan ser fijadas o seccionadas. Los espectros Raman pueden ser obtenidos a partir de un volumen muy bajo ( $<1 \mu\text{m}$  de diámetro); estos espectros permiten la identificación de especies presentes en ese volumen. El agua no interfiere de manera apreciable. Por lo tanto, la espectroscopia Raman es adecuada para el examen microscópico de minerales, materiales como cerámica, polímeros, células y proteínas. Un microscopio Raman consiste de un microscopio óptico estándar con un láser generalmente He-Ne, un monocromador y un detector sensible (como un dispositivo de carga acoplada (CCD), o un tubo fotomultiplicador (PMT)).

La microscopía Raman y en particular la microscopía confocal, disponen de una resolución espacial muy alta. Por ejemplo, las resoluciones laterales y de profundidad son de 250 nm y 1.7  $\mu\text{m}$ , respectivamente, utilizando un micro espectrómetro confocal Raman con la línea de 632.8 nm de un láser de He-Ne con una abertura de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Dado que las lentes objetivo de los microscopios enfocan el rayo láser a varios micrómetros de diámetro, el resultado del flujo de fotones es mucho mayor que los que se logran en las configuraciones Raman convencionales. Sin embargo, el alto flujo de fotones puede incrementar drásticamente la temperatura local, generando una degradación de la muestra y por esta razón algunas configuraciones requieren un sustrato que conduzca térmicamente (lo que actúa como un disipador de calor) a fin de mitigar este proceso<sup>[29]</sup>. No obstante la gran ventaja que presenta la espectroscopía Raman para caracterizar sistemas nanoestructurados como son óxidos y sulfuros inorgánicos, así como nanoestructuras de carbono, el calor local que se genera al hacer incidir el láser sobre la muestra, puede ser capaz de generar cambios de fase ó bien, calcinar la muestra. Por esta razón es que los materiales obtenidos en este trabajo de tesis serán estudiados en un ciclo de 20 a-190 °C y de -190 a 20 °C, con la finalidad de estudiar la estabilidad de las ferritas.

### **3. Objetivos**

Sintetizar y caracterizar ferritas nanoestructuradas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) y cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), a partir de un método sencillo económico y en condiciones suaves de reacción.

Llevar a cabo un estudio detallado por espectroscopia Raman, en un intervalo de temperaturas de  $-190$  a  $25$  °C, con el fin de estudiar la influencia de la temperatura en la estabilidad de la estructura de dichas ferritas.

### **4. Hipótesis**

A partir de reacciones en estado sólido es posible obtener, de manera controlada nanoestructuras de ferritas.

### **5. Procedimiento Experimental**

La primera parte de la tesis consistió en la síntesis de las ferritas de cobalto, níquel y cobre. Para lo cual se emplearon  $1 \times 10^{-3}$  moles de las sales de acetato de Ni(II), Co(II) y Cu(II), respectivamente. Los productos obtenidos se separaron en 2 partes iguales, los cuales llevarían un proceso térmico diferente. La primera parte se dejó a temperatura ambiente y la segunda parte se llevó a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Este procedimiento se llevó a cabo para cada uno de los sistemas obtenidos. Cada sistema se obtuvo por triplicado obteniendo resultados reproducibles.

Todos los productos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X en polvo, espectroscopía Raman, espectroscopía de absorción electrónica Ultravioleta-Visible e Infrarrojo. Además, se llevó a cabo su caracterización magnética a partir de sus curvas de histéresis.

La segunda parte de este trabajo consistió en llevar a cabo un estudio más detallado utilizando espectroscopia Raman, con el fin de estudiar la influencia de

la temperatura en la estabilidad de la estructura, en cada una de las ferritas sintetizadas.

El estudio se llevó a cabo utilizando una platina *Linkan* THMS 6000 la cual nos permitió trabajar en un intervalo de  $-190^{\circ}$  a  $20^{\circ}$  centígrados. El estudio consistió en tomar 3 espectros variando la temperatura, empezamos a temperatura ambiente y de ahí se fue disminuyendo la temperatura progresivamente, de temperatura ambiente a  $0^{\circ}$  y de ahí bajamos cada  $25^{\circ}$ . Una vez alcanzada la temperatura se dejaba estabilizar 5 min y se tomaban 3 espectros respectivamente, una vez alcanzado los  $-190^{\circ}$  C, se llevó a cabo el mismo procedimiento, pero aumentando la temperatura.

### 5.1 Reactivos empleados en la síntesis de las ferritas

- Acetato de cobre monohidratado,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.9%)  
P. M. 199.65
- Acetato de níquel tetrahidratado,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.9%)  
P. M. 248.84
- Acetato de cobalto tetrahidratado,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%)  
P. M. 249.08
- Acetilacetato de hierro,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  (Aldrich, 97%) P.M. 353.18
- Hidróxido de potasio, KOH (Aldrich, 90%) P.M. 56.11
- Acetona  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (Aldrich, grado ACS)

### 5.2 Equipos empleados en la caracterización

Los patrones de difracción de rayos-X de todas las muestras, se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000, con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54060$ ). La intensidad de la difracción fue medida entre  $2.5^{\circ}$  y  $70^{\circ}$ , con pasos de  $0.02^{\circ}$  de  $2\theta$  y 0.8 s por punto, del laboratorio de estado sólido de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.

Los espectros RAMAN fueron obtenidos en un espectrofotómetro RAMAN Dispersivo Nicolet Almega XR con una cámara CCD, en el intervalo de 100 a 18000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución aproximadamente de 4  $\text{cm}^{-1}$ . El haz de excitación fue un láser Nd: YVO4 e 532 nm y potencial incidente de aproximadamente 3mW, del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM. Para la segunda parte del experimento se utilizó el mismo equipo y se adaptó una platina T Linkn THMS 600 en un intervalo de temperatura de 20° a -190° C.

Los espectros de absorción UV- Visible se obtuvieron directamente en los polvos, empleando la técnica de reflectancia difusa, en un espectrofotómetro de fibra óptica, Ocean Optics modelo USB2000.

Los ciclos de histéresis (figuras 19-21) de las tres ferritas estudiadas en este trabajo de tesis fueron obtenidos a 5 K en un magnetómetro de muestra vibrante modelo LDJ 96000, en el instituto de investigación de materiales.

### **5.3 Síntesis de la ferrita de cobalto, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

Se colocaron en mortero de ágata 1.34g de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 0.89g de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  y se molieron durante 20 min hasta que la reacción tomo un color rojo oscuro. A la mezcla anterior se le agregaron 0.51g de KOH previamente molido, la molienda se continuó por 20 min más, hasta que se formó una pasta de color café marrón intenso. El producto obtenido se lavó y separó empleando el procedimiento previamente descrito y se calcinó a 600°C durante dos horas (Figura 10). En este caso la reacción general que se lleva a cabo es la siguiente:



\*Nota: las sales de acetato y de acetyl acetato de potasio son eliminadas con los lavados de agua y acetona.



**Figura 10.** Ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

#### **5.4 Síntesis de la ferrita de níquel, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .**

Se colocaron en mortero de ágata 1.33g de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 0.89g de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  y se molieron durante 20 min hasta que la reacción adquirió un color oscuro, entonces se agregaron a la mezcla de reacción 0.51g de KOH previamente molido, la molienda continuó por 20 min más, hasta que se formó una pasta de color café marrón intenso. El producto obtenido se lavó y separó empleando el procedimiento previamente descrito y se calcinó a  $600^\circ\text{C}$  durante dos horas (figura 11). En este caso la reacción general que se lleva a cabo es la siguiente:



**Figura 11.** Ferrita de níquel,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

## 5.5 Síntesis de la ferrita de cobre, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

1.32g de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O y 0.91g de Fe(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> se molieron en un mortero de ágata durante 20 min, tiempo en que la mezcla de reacción tomó un tono oscuro, posteriormente se adicionaron 0.51g de KOH previamente triturado. La molienda se continuó por 20 min más, hasta que se formó una pasta de color café marrón intenso. El producto obtenido se lavó 5 veces con agua destilada y 5 veces con acetona, separando en cada ocasión por centrifugación. El producto obtenido se lavó y separó empleando el procedimiento previamente descrito y se calcinó a 600°C durante dos horas (figura 11). En este caso la reacción general que se lleva a cabo es la siguiente:

En este caso la reacción general que se lleva a cabo es la siguiente:



**Figura 12.** Ferrita de cobre, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

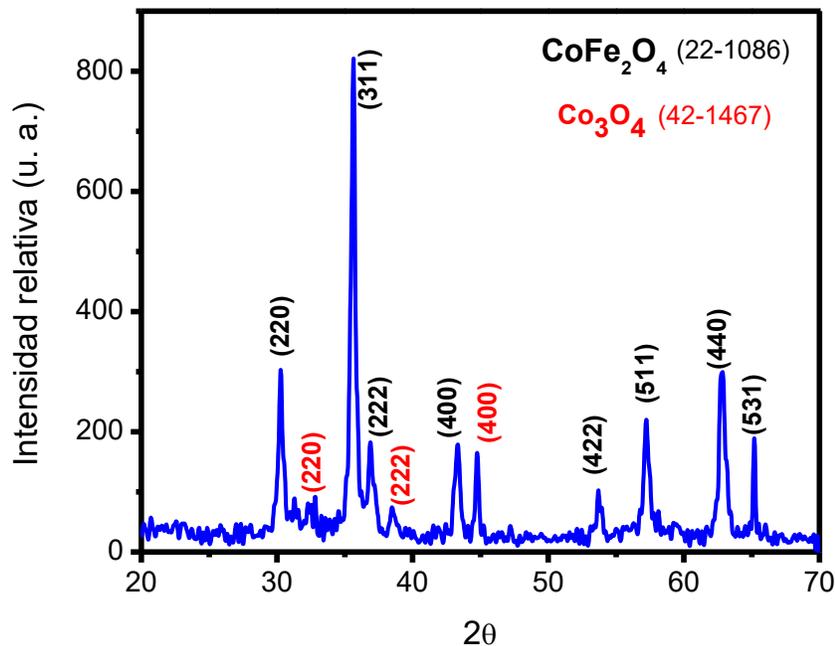
## 6. Resultados y Discusion

### 6.1 Caracterización

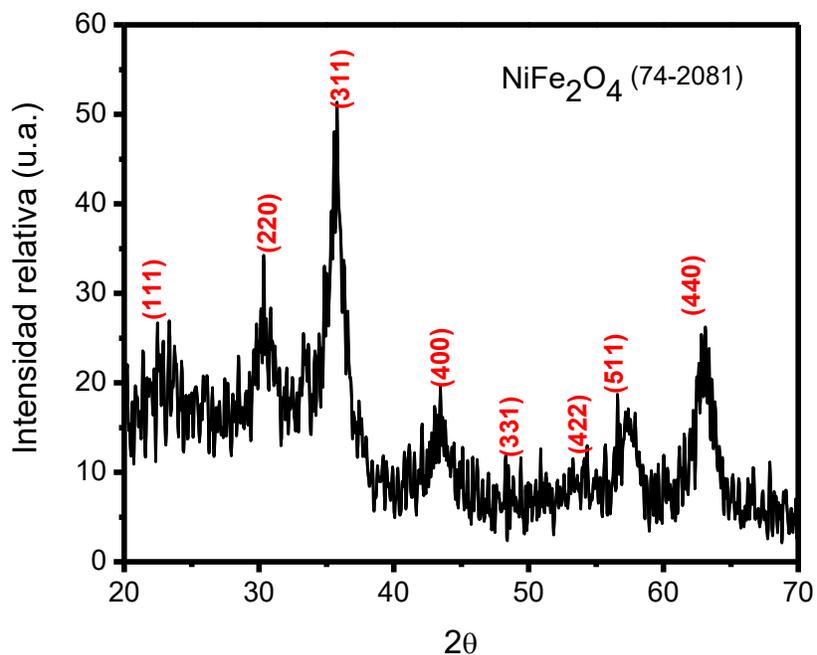
#### 6.1.1 Difracción de Rayos X

Se obtuvieron los patrones de DRX en polvo de las ferritas de cobre níquel y cobalto (Figuras 13-15), obtenidas por mecosíntesis, después de lavar y calentar a 600 °C por dos horas. En los 3 casos los picos de difracción corresponden a las espinelas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS 22-1086),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS No.74-2081) y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS No.77-0010).

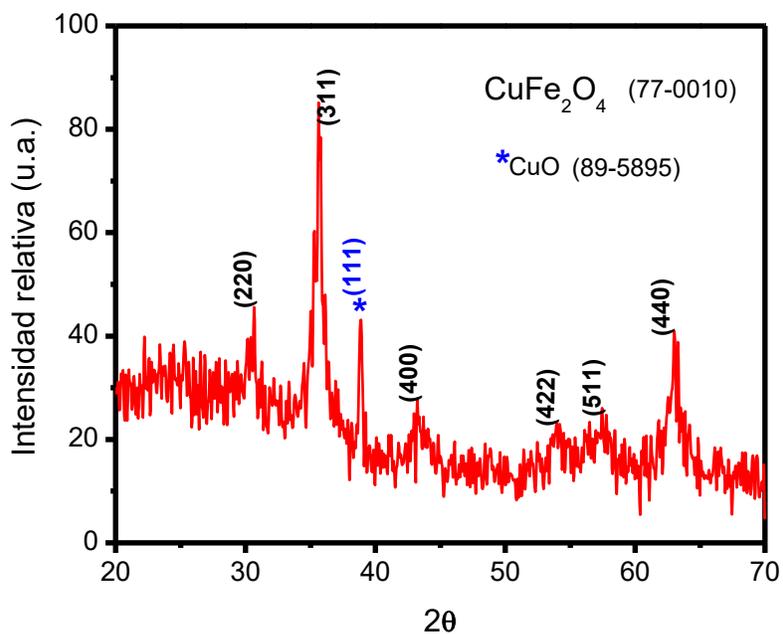
Adicionalmente en los patrones de difracción de rayos X de las ferritas de cobalto y cobre se observan reflexiones correspondientes a la espinela de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , JCPDS 73-1701) y al óxido cúprico, tenorita ( $\text{CuO}$ , JCPDS 80-1268), respectivamente.



**Figura 13.** Patrón de DRX en polvo de la ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtenida por mecosíntesis y calentada a 600°C



**Figura 14.** Patrón de DRX en polvo de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obtenida por mecano-síntesis y calentada a 600°C



**Figura 15.** Patrón de DRX en polvos de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenida por mecano-síntesis y calentada a 600°C

Los diámetros promedio de las nanoestructuras de dichas ferritas se determinaron a partir del pico de difracción más intenso, correspondiente al plano (311) mostrados en la tabla 4.

Para determinar el diámetro promedio de todas las nanopartículas obtenidas, se empleó la ecuación clásica de Scherrer-Warren:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$$

$$B = \beta \rightarrow rad$$

$$\theta = \left(\frac{\beta + 2\theta_1}{2}\right)$$

$$d = \frac{\kappa * \lambda}{B \cos\theta}$$

En donde:

$\Theta$ = Angulo de difracción

$\beta$  = ancho total de pico

B= ancho de pico en radianes,  $1^\circ$  (grado) =  $1.74 \times 10^{-2}$

D= diámetro de partícula

$\kappa$  = constante del equipo = 0.9

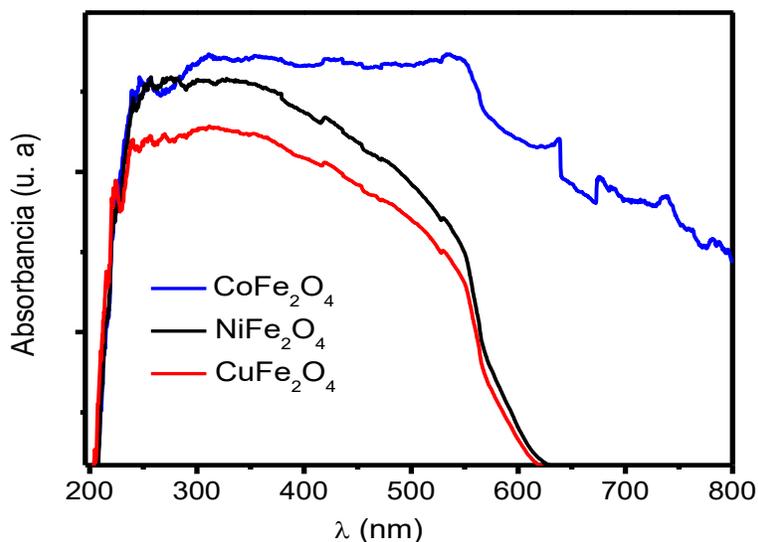
$\lambda$  = Longitud de onda de rayos x = 1.5406Å

**Tabla 4.** Diámetros calculados para las ferritas nanoestructuradas.

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> |         |
| (311)                                | 41.7 nm |
| <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> |         |
| (311)                                | 11.8 nm |
| <b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> |         |
| (311)                                | 16.7 nm |

### 6.1.2 Caracterización por espectroscopía de absorción electrónica (UV-Visible)

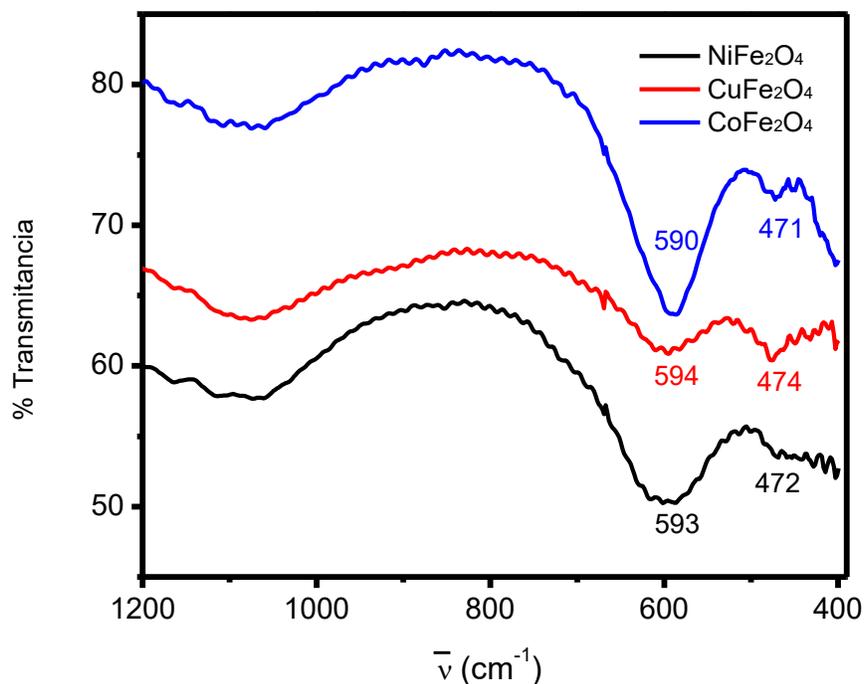
Como parte de parte de la caracterización de las ferritas sintetizadas, se llevó a cabo el estudio de éstas por espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-Visible, empleando la técnica de reflectancia difusa. En los espectros de UV-Vis de los polvos de las nanoestructuras obtenidas, se observan bandas de absorción muy anchas que son las envolventes de algunas transiciones electrónicas, fundamentalmente del estado basal (banda de valencia) a un estado excitado (banda de conducción) y no propiamente a transiciones electrónicas de tipo d-d (Figura 16). La banda de absorción correspondiente a la ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , absorbe en todo el visible ya que es un polvo negro. Por otro lado, las ferritas de níquel y cobre al ser compuestos rojizos, presentan espectros muy similares. En particular los óxidos de Fe(III), presentan transiciones electrónicas atribuidas a: (i) transferencias de carga ligante-metal, por debajo de 270 nm y (ii) transiciones electrónicas debidas a la excitación simultánea de cationes Fe(III) adyacentes, acoplados magnéticamente,  ${}^6\text{A}_1 + {}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) + {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ , entre 485 y 550 nm.



**Figura 16.** Espectros de absorción UV-Vis de las ferritas de cobalto, níquel y cobre

### 6.1.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja (IR)

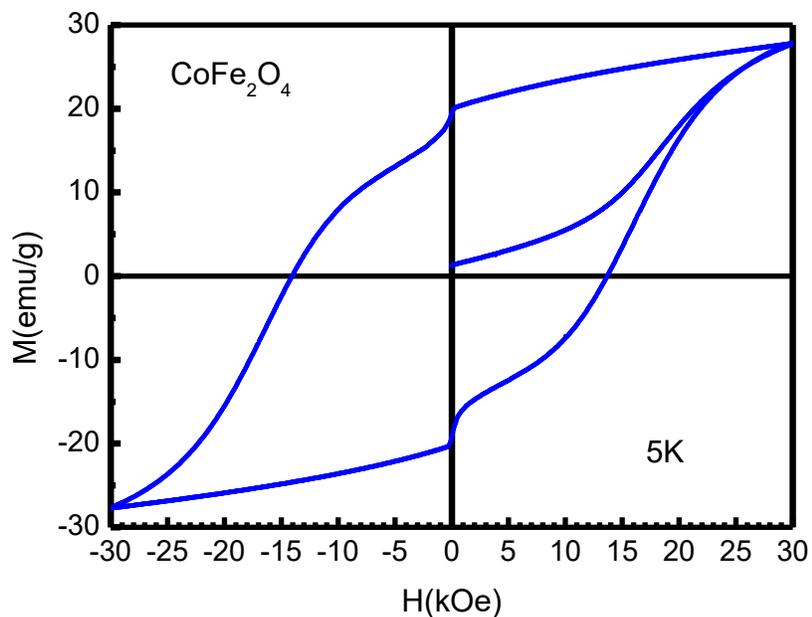
Los espectros de IR de las ferritas inversas presentan dos modos vibracionales característicos. El primero ( $\nu_1$ ) se observa de  $550\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a la vibración de flexión del enlace M-O en los sitios tetraédricos. Por otro lado, entre  $365\text{ cm}^{-1}$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  se observa la vibración de flexión del enlace M-O en los sitios octaédricos ( $\nu_2$ ). Las ferritas nanoestructuradas obtenidas en este trabajo de tesis presentan señales IR en ( $\nu_1$ )  $590\text{ cm}^{-1}$  y ( $\nu_2$ )  $471\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ( $\nu_1$ )  $593\text{ cm}^{-1}$  y ( $\nu_2$ )  $472\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y ( $\nu_1$ )  $594\text{ cm}^{-1}$  y ( $\nu_2$ )  $474\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (figura 18). Es evidente que la sustitución de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ó  $\text{Cu}^{2+}$  tiene un efecto en el enlace  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  tanto de los sitios octaédricos cómo de los tetraédricos. En general se espera un decremento en el número de onda conforme el radio iónico se incrementa. Sin embargo, en este caso no es tan evidente debido a que los radios iónicos son muy similares,  $\text{Co}^{2+}$  (88.5 pm),  $\text{Ni}^{2+}$  (83 pm) y  $\text{Cu}^{2+}$  (87pm).



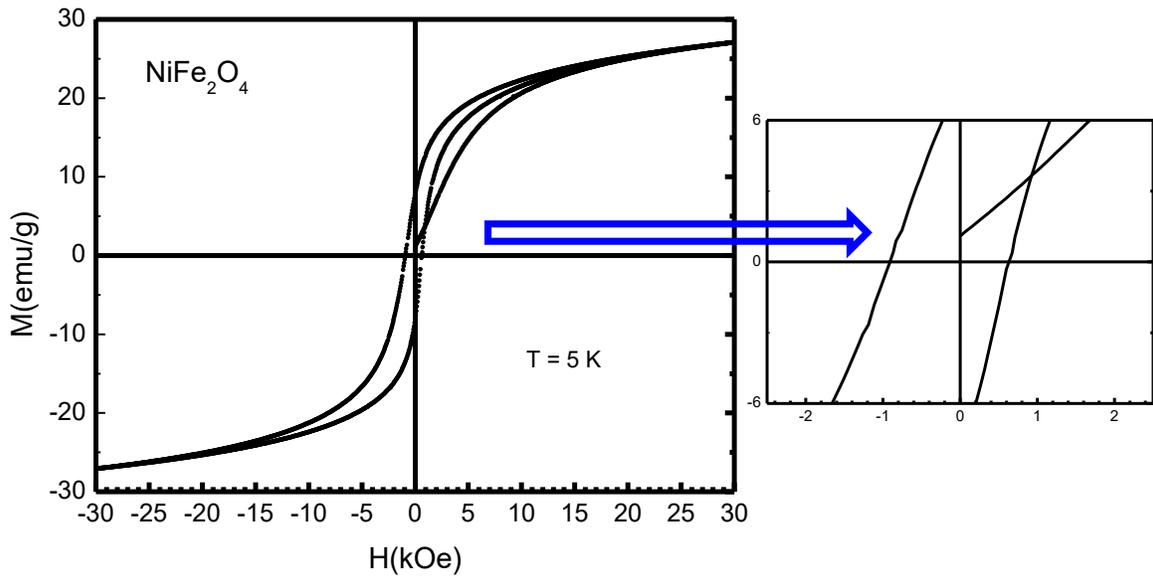
**Figura 17.** Espectros de Infrarrojo de las ferritas de Co, Ni y Cu.

#### 6.1.4 Caracterización magnética

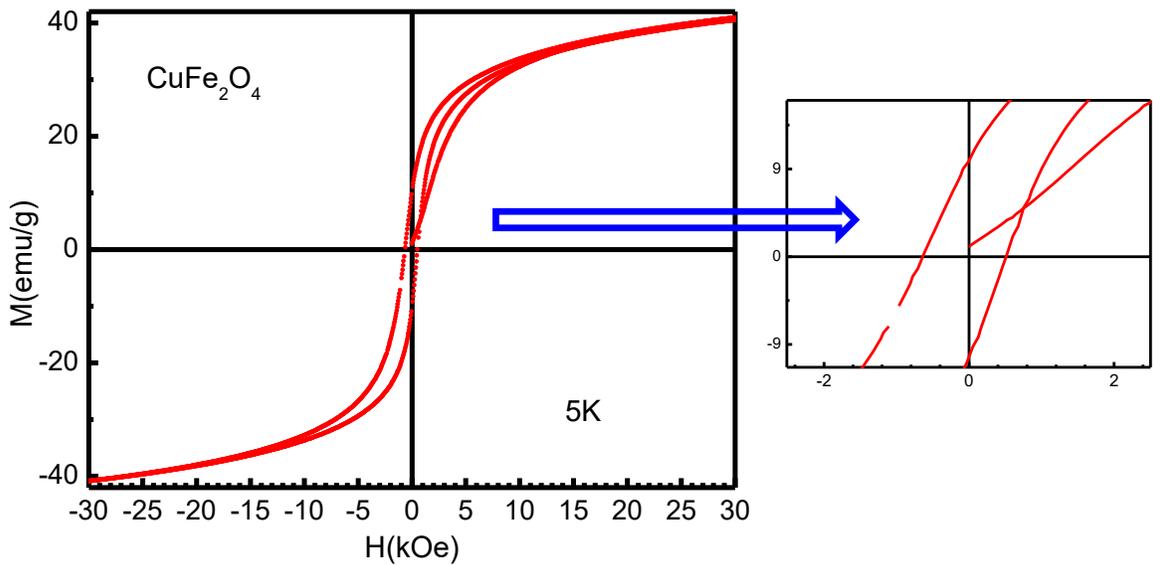
Los ciclos de histéresis (figuras 19-21) de las tres ferritas estudiadas en este trabajo de tesis, fueron obtenidos a 5 K en un magnetómetro de muestra vibrante modelo LDJ 96000, en el instituto de investigación de materiales. Todas las ferritas muestran un comportamiento ferrimagnético. Se puede observar que los valores de magnetización máxima son de 30 emu/g para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 27.04 emu/g para  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y 41 emu/g para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Por otro lado, los campos coercitivos entre 1 y 0.6 kOe para las ferritas de níquel y cobre, respectivamente, parecen pequeños, pero en realidad son consistentes con la temperatura, excepto para la ferrita de cobalto, que es muy dura. En este caso el campo coercitivo es del orden de 14 kOe, entre los más grandes para ferrita de cobalto. En el ciclo de histéresis de esta última es evidente la presencia de la espinela de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), que es una fase magnética mucho más suave, lo que provoca los cambios a campos pequeños, alrededor de la remanencia.



**Figura 18.** Curva de histéresis de la ferrita de cobalto



**Figura 19.** Curva de histéresis de la ferrita de níquel



**Figura 20.** Curva de histéresis de la ferrita de cobre

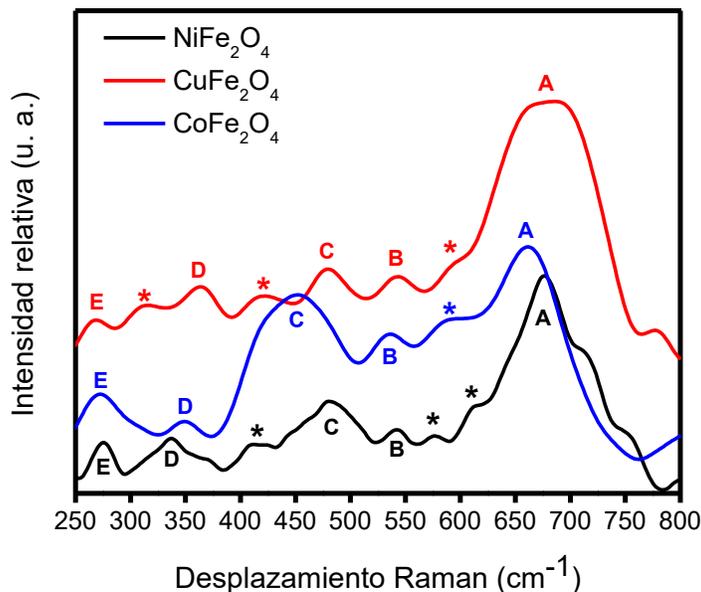
### 6.1.5 Espectroscopia Raman

La estructura de espinela pertenece al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y presenta los siguientes modos vibracionales:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

De éstos, los modos con simetría  $T_{1u}$  son activos en IR mientras que aquellos con simetría  $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ , son activos en Raman.

La banda con simetría  $F_{2g}(1)$  alrededor de  $270 \text{ cm}^{-1}$  se ha asignado a la traslación completa del tetraedro. Las bandas en  $340$  y  $540 \text{ cm}^{-1}$  con simetría  $E_g$  y  $F_{2g}(3)$  respectivamente, han sido asignadas a la flexión simétrica y asimétrica del enlace hierro-oxígeno en posiciones tetraédricas,  $[\text{Fe-O}]_{td}$ . Por otro lado, la banda situada en  $480 \text{ cm}^{-1}$  con simetría  $F_{2g}(2)$  se atribuye al estiramiento asimétrico del mismo enlace. Finalmente, la banda situada alrededor de  $678 \text{ cm}^{-1}$  con simetría  $A_{1g}$  se debe al estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno a lo largo de los enlaces  $[\text{Fe-O}]_{td}$ . En la figura 21 se presentan los espectros Raman de las ferritas de cobalto, níquel y cobre. Sus correspondientes desplazamientos Raman en  $\text{cm}^{-1}$  se presentan en la tabla 5.



**Figura 21.** Raman de las Ferritas de Ni, Cu y Co

(A)  $A_{1g}$ , (B)  $F_{2g}(3)$ , (C)  $F_{2g}(2)$ , (D)  $E_g$ , y (E)  $F_{2g}(1)$  (C)  $F_{2g}(2)$ , (D)  $E_g$ , y (E)  $F_{2g}(1)$

**Tabla 5.** Modos vibracionales de las ferritas de cobalto, níquel y cobre.

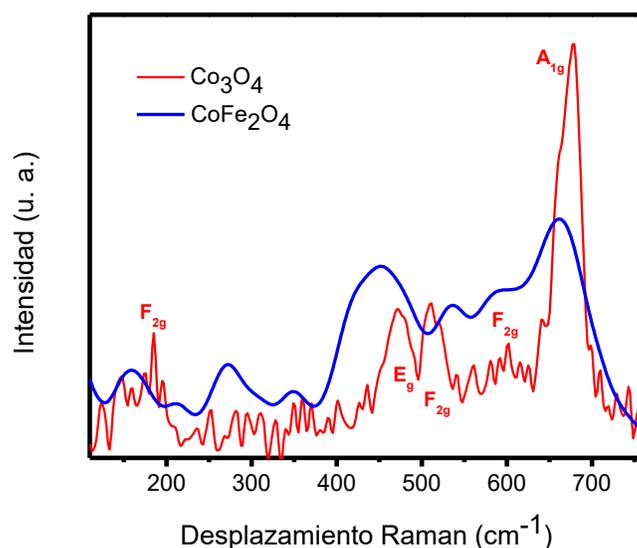
|             | $F_{2g}(1)$ | $E_g$ | $F_{2g}(2)$ | $F_{2g}(3)$ | $A_{1g}$ |
|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|----------|
| $CoFe_2O_4$ | 272         | 349   | 449         | 535         | 662      |
| $NiFe_2O_4$ | 275         | 336   | 480         | 542         | 678      |
| $CuFe_2O_4$ | 266         | 364   | 480         | 542         | 678      |

En el espectro Raman de la ferrita de níquel se observan cinco señales con formas asimétricas, con hombros situados hacia la región de menor energía, por lo que cada pico puede ser visto como un doblete. Las señales adicionales se han asignado a la presencia de átomos no equivalentes en los sitios tetraédricos.

A nivel microscópico la estructura de  $NiFe_2O_4$  puede considerarse como la mezcla de dos subredes con  $Fe^{3+}$  and  $Ni^{2+}$ .

Sin embargo, en muestras nanocristalinas la asimetría puede deberse, parcialmente al confinamiento y a la distribución de tamaños de las nanopartículas, lo cual puede ocurrir en dicha nanoferrita ya que presenta un diámetro promedio de 11.8 nm.

Por otro lado, en el espectro Raman de la ferrita de cobalto (figura 22) las señales se observan ensanchadas, probablemente debido a la contribución del óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ), observado en el patrón de difracción de rayos-X de la ferrita  $CoFe_2O_4$  (figura 21). Es importante mencionar que el  $Co_3O_4$  también presenta 5 señales Raman con simetrías  $A_{1g}+E_g+3F_{2g}$ , al igual que la ferrita de cobalto,  $CoFe_2O_4$ , ya que ambas adoptan la estructura de espinela. En la figura 23 se comparan los espectros Raman de las nanopartículas de dichas espinelas. El espectro Raman de las nanopartículas de 16 nm, de la espinela  $Co_3O_4$ , fue obtenido previamente en el laboratorio de la Dra. Vázquez<sup>[10]</sup>.

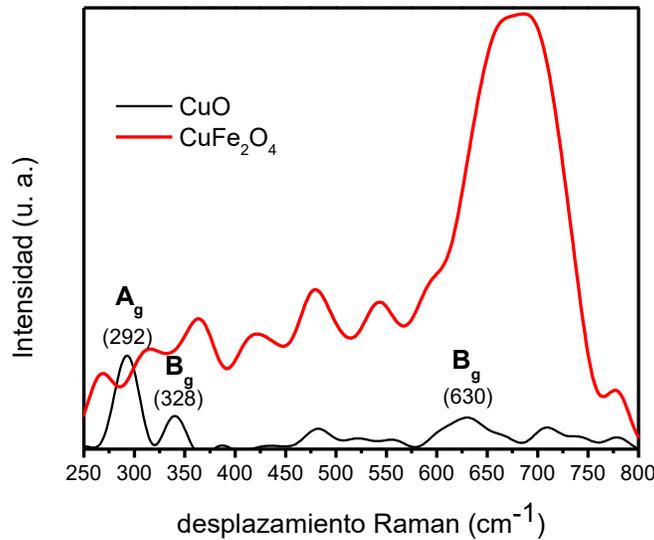


**Figura 22.** Espectro Raman de las nanopartículas de ferrita de cobalto y de la espinela de cobalto

Como se pudo observar en el patrón de difracción de rayos-X de la ferrita de cobre, también se presenta una reflexión debida al plano (111) del óxido cúprico. Dicho óxido presenta una estructura monoclinica y pertenece al grupo espacial  $C^{6}_{2h}$ . Presenta los siguientes modos vibracionales:

$$\Gamma = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$$

de los cuales, tres son modos acústicos ( $A_u + 2B_u$ ), seis son activos en infrarrojo ( $3A_u + 3B_u$ ) y tres son modos activos en Raman ( $A_g + 2B_g$ ), con señales en 292, 338 y 630  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. En la figura 23 se comparan los espectros Raman de las nanopartículas de 7.6 nm de CuO, obtenidas previamente en el laboratorio de la Dra. Vázquez<sup>[10]</sup>, y de la ferrita de cobre,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , obtenida en este trabajo de tesis. En dicha figura se puede apreciar que la señal con simetría  $A_g$ , debida al CuO no se observa, mientras que las dos señales con simetría  $B_g$  pudieran estar cubiertas por el espectro de la ferrita de cobre, lo que favorecería que éstas se vieran ensanchadas.



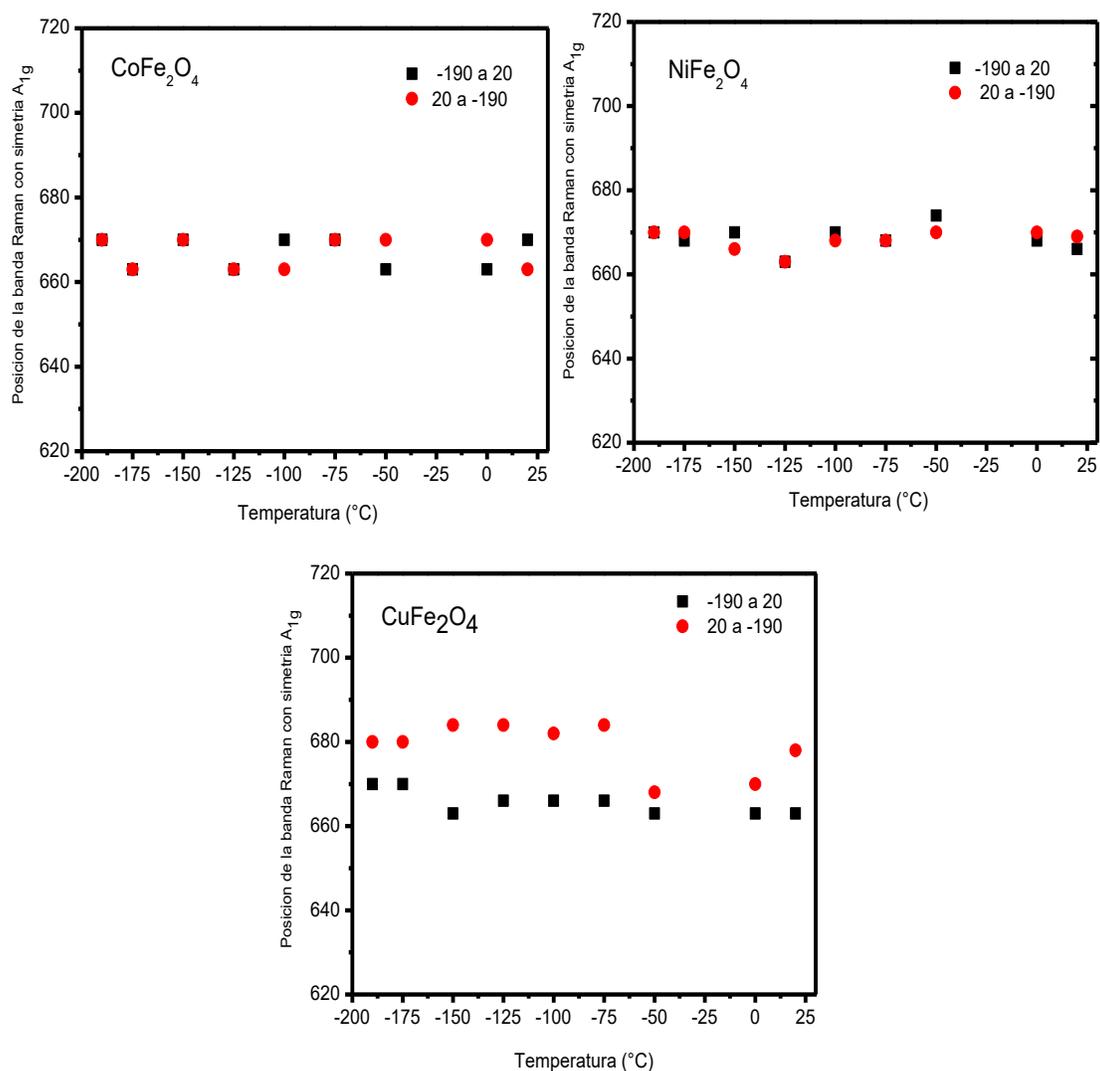
**Figura 23.** Espectros Raman de las nanopartículas de ferrita de cobre y del óxido cúprico

#### 6.1.5.1 Estudio Raman a diferentes temperaturas

Se llevó a cabo la obtención de los espectros Raman en el intervalo de temperaturas de 20°C a -190°C y posteriormente de -190°C a 20°C, para cada una de las ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , con la finalidad de estudiar la estabilidad de las fases de dichos sistemas.

Se eligió la señal Raman con simetría  $A_{1g}$ , por ser la señal característica y más intensa de las ferritas en fase cúbica. Se graficó su comportamiento en función de la temperatura. En la figura 24 se presentan dichas gráficas para cada uno de los sistemas obtenidos, en donde se puede observar que las ferritas de cobalto y de níquel básicamente siguen el mismo comportamiento al bajar (de 20 a -190 °C) y subir (de -190 a 20 °C) la temperatura. Dicho comportamiento sugiere que no existen cambios estructurales en dichas ferritas, manteniéndose la estructura cúbica en todo el intervalo de temperaturas. Sin embargo, la ferrita de cobre presenta una clara diferencia en los valores de la señal Raman con simetría  $A_{1g}$ . En este caso dicha diferencia puede deberse a la contribución del espectro Raman del óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), el cual presenta una estructura cristalina monoclinica.

Este hecho hace que las señales Raman se observen ensanchadas y que el comportamiento al enfriar y calentar, sea diferente. En la tabla 4 se representa la diferencia de los valores registrados de la señal  $A_{1g}$  para cada sistema.

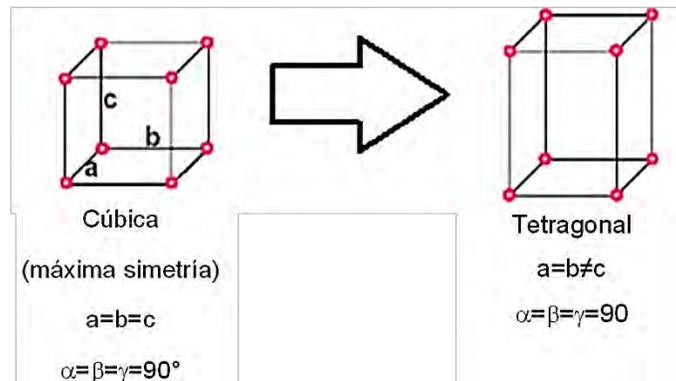


**Figura 24.** Señal Raman con simetría  $A_{1g}$  y su comportamiento en función de la temperatura

**Tabla 6.** Valores absolutos de la diferencia de las posiciones de la señal Raman en  $\text{cm}^{-1}$ , con simetría  $A_{1g}$  de las diferentes ferritas en el intervalo de temperatura de 20 a  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$

| <b>Diferencia de las posiciones de la señal (<math>A_{1g}</math>) Raman en <math>\text{cm}^{-1}</math></b> |                                      |                                      |                                      |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>   | <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | <b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | <b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> |
| 20   | 2                                    | 0                                    | 21                                   |
| 0  | 2                                    | 7                                    | 22                                   |
| -25  | 6                                    | 4                                    | 23                                   |
| -50  | 4                                    | 7                                    | 17                                   |
| -75  | 4                                    | 4                                    | 25                                   |
| -100   | 4                                    | 5                                    | 21                                   |
| -125   | 6                                    | 9                                    | 12                                   |
| -150   | 0                                    | 4                                    | 17                                   |
| -175   | 6                                    | 4                                    | 18                                   |
| -190   | 2                                    | 7                                    | 23                                   |

Las diferencias observadas en cada uno de estos sistemas se deben a que los cationes divalentes;  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , que están ocupando sitios octaédricos, presentan un radio iónico diferente. Si tomamos en cuenta los datos de la tabla 5, se puede observar claramente que el radio iónico de dichos cationes, con número de coordinación 6 siguen el orden;  $\text{Co(II)} (79\text{pm}) = \text{Fe(III)} < \text{Ni(II)} (83\text{ pm}) < \text{Cu(II)} (87\text{ pm})$ . Por lo tanto, es de esperar que la ferrita de cobre sea la que presente una estructura cúbica más distorsionada, probablemente hacia una estructura tetragonal. La simetría tetragonal se debe a la distorsión tetragonal de los octaedros  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6$ , esto se puede explicar por que existe un desplazamiento continuo de Fe por Cu en las posiciones tetraédricas, dando lugar a un alargamiento de los octaedros  $\text{CuO}_6$  y un achatamiento de los tetraedros (figura 26).



**Figura 25.** Simetría cúbica y tetragonal

**Tabla 7.** Radios Iónicos efectivos

| Radios Iónicos Efectivos |                  |                 |
|--------------------------|------------------|-----------------|
| Elemento                 | No. Coordinación | Radio Iónico pm |
| <b>Fe<sup>3+</sup></b>   | 4                | 63              |
|                          | 6                | 79              |
| <b>Co<sup>2+</sup></b>   | 4                | 72              |
|                          | 6                | 79              |
| <b>Ni<sup>2+</sup></b>   | 4                | 69              |
|                          | 6                | 83              |
| <b>Cu<sup>2+</sup></b>   | 4                | 71              |
|                          | 6                | 87              |

## 7. Conclusiones

- Se obtuvieron ferritas nanoestructuradas de Cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Níquel (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y Cobre (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) utilizando un método de síntesis sencillo en ausencia de disolventes. Las ferritas presentaron un tamaño de partícula promedio de 41.7 nm para CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 11.8 nm para NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y de 16.7 nm para CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- La caracterización de todas las nanoestructuras a partir de la difracción de rayos X, las espectroscopias de Infrarrojo, UV-Visible y Raman, confirman como fases mayoritarias a las espinelas inversas de cobalto, níquel y cobre.

- La ferrita de cobalto no se obtuvo como fase única ya que en el difractograma de rayos-X en polvo, se puede observar la difracción debida a planos correspondientes a la espinela del óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sin embargo, en el estudio Raman a diferentes temperaturas no se observa ningún cambio en la estructura, ya que tanto la ferrita de cobalto como el óxido de cobalto son espinelas inversas con una estructura cristalina cúbica. La influencia del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es más evidente en las propiedades magnéticas del sistema, ya que se observa éste en la curva de histéresis magnética, como una fase más suave, lo que provoca los cambios a campos pequeños, alrededor de la remanencia.
- Por otro lado, la ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) se obtuvo como fase única y el estudio Raman a diferentes temperaturas no muestra que existan cambios en su estructura. Su correspondiente curva de histéresis magnética muestra un comportamiento ferrimagnético.
- Finalmente, en el difractograma de rayos X en polvo de la ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  también se observa la reflexión del plano (111) del óxido cúprico  $\text{CuO}$ . En el estudio Raman a diferentes temperaturas de dicho sistema, se observa claramente como la estructura cúbica de la ferrita se distorsiona con la temperatura hacia una estructura tetragonal debido a los alargamientos de los octaedros  $\text{CuO}_6$  y una compresión de los tetraedros.
- La presencia del  $\text{CuO}$  parece no influir de manera importante en el estudio Raman, ni en las propiedades magnéticas (ferrimagnéticas) de la ferrita de cobre, ya que éste es un material paramagnético el cual presenta señales magnéticas muy débiles.
- A partir del estudio Raman que se realizó en este trabajo de tesis, podemos concluir que la estructura cúbica es muy estable. Sin embargo, es muy importante no perder de vista, que a pesar de que la espectroscopía Raman se considera una técnica no destructiva, el calentamiento puntual provocado por el rayo láser puede llegar a modificar la fase cristalina de la muestra ó incluso quemarla.

## 8. Referencias Bibliográficas

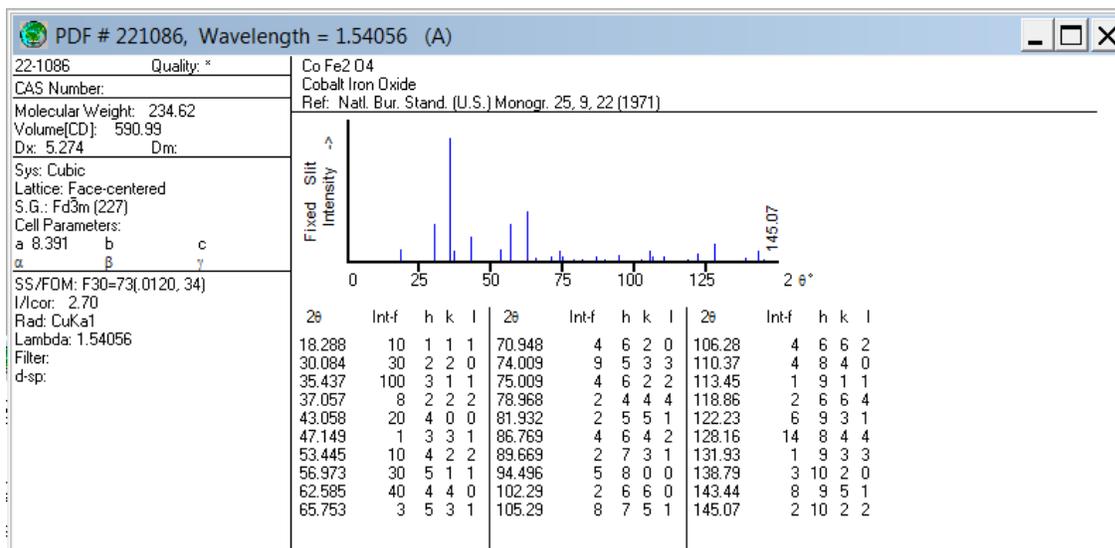
- [1]. Gutiérrez, C. E. W. Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen? *Contacto Nucl.* 24–29 (2005).
- [2]. Cornejo, L. El porqué las diferentes propiedades de las nano partículas. <http://nuevatecnologiasymateriales.com/>.
- [3]. J Z Jiangdag, G. F. G. and H. R. R. Magnetic properties of nanostructured  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 11, Number 20 11, (1999).
- [4]. Roman Guerrero, M. del P. Síntesis de Ferritas de níquel-zinc por el metodo de cerámica tradicional y coprecipitacion dopadas con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . (2003).
- [5]. Barrow, G. M. *Química General*. (1972).
- [6]. Jaime, R. & Rojas, T. Estudio espectroscópico, magnético y estructural de ferritas nanoestructuradas.
- [7]. Clasificación de los materiales magnéticos: materiales blandos y duros. [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm10/pfcm10\\_3\\_4.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm10/pfcm10_3_4.html).
- [8]. Lazarević, Z. Ž. *et al.* Study of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Spinel Ferrites Prepared by Soft Mechanochemical Synthesis. *Ferroelectrics* **448**, 1–11 (2013).
- [9]. Isaac, N. D. Estudio y Caracterizacion de Compuestos Tipo Espinela  $\text{MIIAl}_2\text{O}_4$ , Mediante Rutas de Sintesis No Convencionales. Aplicacion a la Industria Ceramica. (Jaume I, Castellon, 2001).
- [10]. Vázquez-Olmos América R. *et al.*  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CuO}$  nanoparticles obtained by a solvent-free method. *Nano Science and Nano Technology: An Indian Journal* **2**, 1-5, (2008)
- [11]. Garay, A. L.; Pichon, A.; James. Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **36** **36**, 846–855 (2007).
- [12]. Liu, C., Rondinone, A. J. & Zhang, Z. J. Synthesis of magnetic spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties. *Pure Appl. Chem.* **72**, 37–45 (2000).
- [13]. C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis, and G. P. Synthesis and Characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Dispersed in a Silica Matrix by a Sol-Gel Autocombustion Method. *Chem. Mater.* 3835–3842 (2006). doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.063
- [14]. Peddis, D. *et al.* Cationic distribution and spin canting in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 426004 (2011).
- [15]. Ahmed, S. R., Ogale, S. B., Papaefthymiou, G. C., Ramesh, R. & Kofinas, P.

- Magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized through a block copolymer nanoreactor route. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1616–1618 (2002).
- [16]. Ahlawat, A. & Sathe, V. G. Raman study of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, bulk and films: Effect of laser power. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1087–1094 (2011).
- [17]. Ponpandian, N., Balaya, P. & Narayanasamy, A. Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel. **14**, 3221–3237 (2002).
- [18]. Kavas, H., Kasapoglu, N., Baykal, A. & Koeseoglu, Y. Characterization of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by various methods. *Chem. Pap.* **63**, 450–455 (2009).
- [19]. Duque, J. G. S., Souza, E. A., Meneses, C. T. & Kubota, L. Magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles produced by a new chemical method. *Phys. B Condens. Matter* **398**, 287–290 (2007).
- [20]. Souza, E. A., Duque, J. G. S., Kubota, L. & Meneses, C. T. Synthesis and characterization of  $\text{NiO}$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles obtained by a sucrose-based route. *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 594–599 (2007).
- [21]. Shanguan, W. F., Teraoka, Y. & Kagawa, S. Kinetics of soot- $\text{O}_2$ , soot- $\text{NO}$  and soot- $\text{O}_2$ - $\text{NO}$  reactions over spinel-type  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **12**, 237–247 (1997).
- [22]. Goya, G. F. & Rechenberg, H. R. Superparamagnetic transition and local disorder in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Nanostructured Mater.* **10**, 1001–1011 (1998).
- [23]. Zhang, R. *et al.* Magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles as an Efficient Catalyst for C-O Cross-Coupling of Phenols with Aryl Halides. *ChemCatChem* **3**, 146–149 (2011).
- [24]. Alves, C. R. *et al.* Low Temperature Experimental Investigation of Finite-Size and Surface Effects in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; Nanoparticles of Ferrofluids. *J. Metastable Nanocrystalline Mater.* **20–21**, 694–699 (2004).
- [25]. Tourinho, F. a., Depeyrot, J., Silva, G. J. Da & Lara, M. C. L. Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures  $[(\text{M}_{1-x}^{+2}\text{Fe}_x^{+3})_A[(\text{Fe}_{2-x}^{+3}\text{M}_x^{+2})]\text{BO}_4]^{2-}$ . *Brazilian J. Phys.* **28**, (1998).
- [26]. Fundamentos de Espectroscopía Raman.  
<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf>.
- [27]. The Famous People. C.V. Raman Biography.  
<http://www.thefamouspeople.com/profiles/c-v-raman-5318.php>.
- [28]. Peris, G. El caso Pollock-Matter y el azul del mar. (2016).
- [29]. Espectrometra raman.  
[http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_raman](http://www.espectrometria.com/espectrometra_raman).

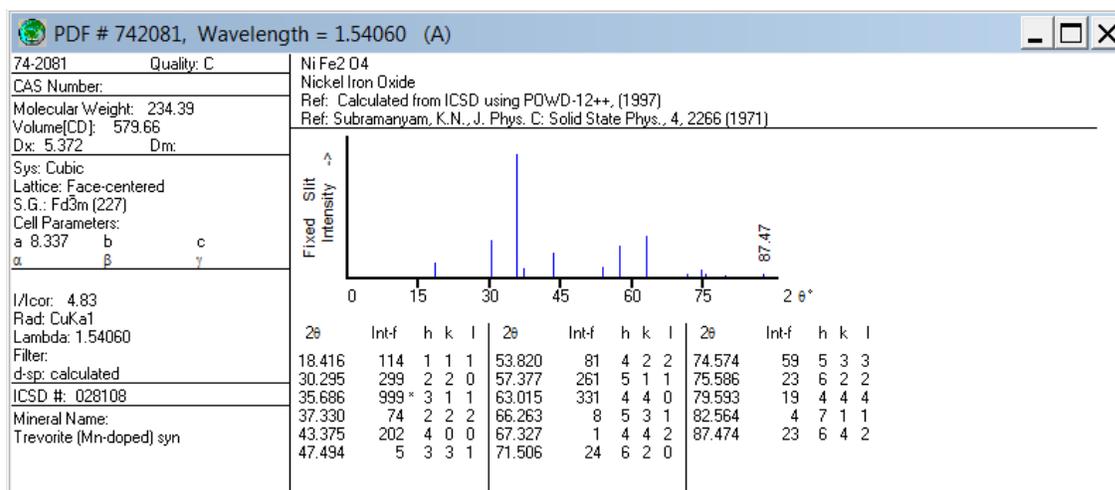
## 9. APENDICES

### 9.1 Tarjetas cristalográficas empleadas en la caracterización de las ferritas

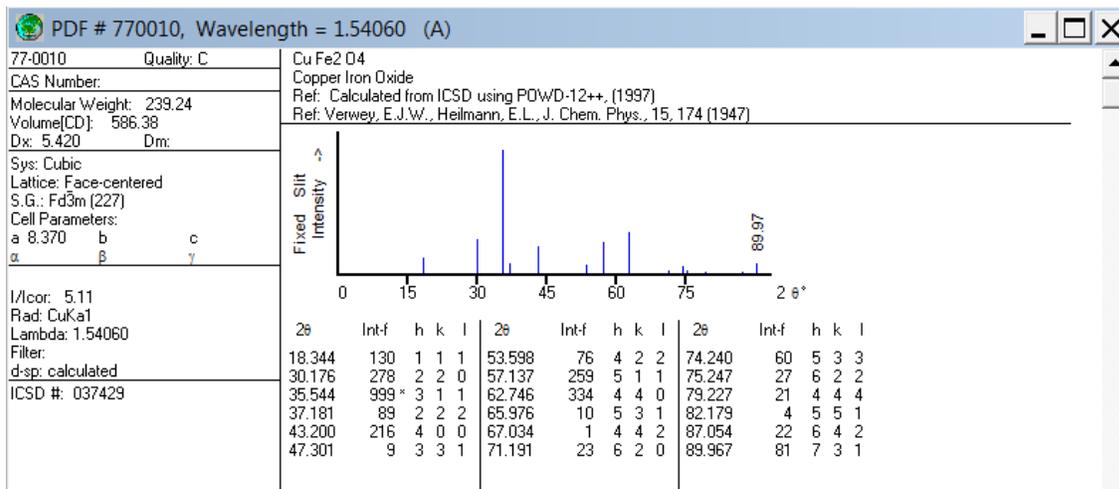
**Figura 26** Ficha cristalográfica # 221086 correspondiente a la ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$



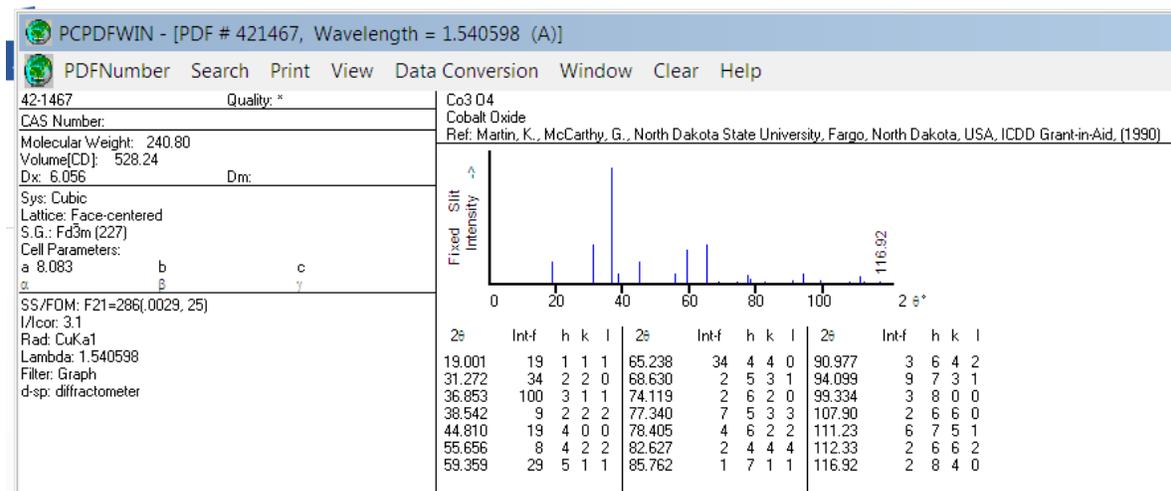
**Figura 27** Ficha cristalográfica #742081 correspondiente a la ferrita de níquel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$



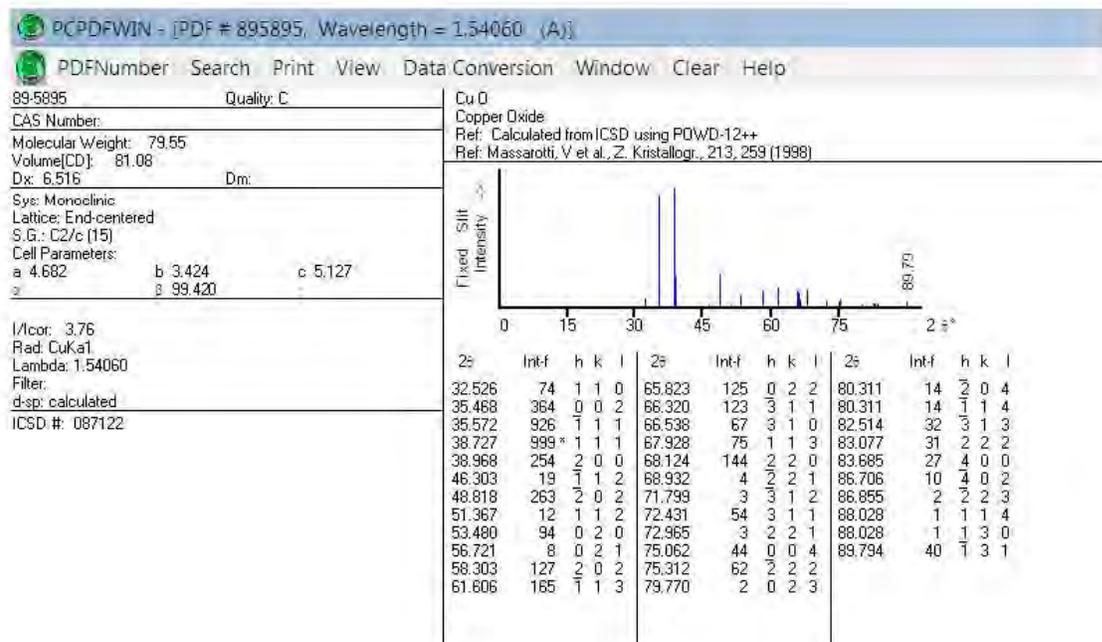
**Figura 28** Ficha cristalográfica # 770010 correspondiente a la ferrita de cobre  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$



**Figura 29** Ficha cristalográfica # 421467 correspondiente a espinela de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$



**Figura 30** Ficha cristalográfica # 895895 correspondiente al óxido cúprico o tenorita CuO



## 9.2 Valores de $2\theta$ para todos los compuestos obtenidos

### Valores de $2\theta$ para la ferrita de cobalto, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

|   |                        |            |            |            |            |            |            |            |            |
|---|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b><math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math></b> | Plano                  | <b>220</b> | <b>311</b> | <b>222</b> | <b>400</b> | <b>422</b> | <b>511</b> | <b>440</b> | <b>531</b> |
|   | Posición ( $2\theta$ ) | 30.17      | 35.4       | 37.05      | 43.05      | 53.44      | 56.97      | 62.58      | 65.75      |

### Valores de $2\theta$ para la espinela de cobalto, $\text{Co}_3\text{O}_4$

|   |                        |            |            |            |            |            |            |            |            |
|---|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b> | Plano                  | <b>111</b> | <b>220</b> | <b>311</b> | <b>400</b> | <b>511</b> | <b>440</b> | <b>442</b> | <b>533</b> |
|   | Posición ( $2\theta$ ) | 4.66       | 2.85       | 2.43       | 2.02       | 4.55       | 1.42       | 1.34       | 1.23       |

### Valores de $2\theta$ para la ferrita de cobre, $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

|   |                        |            |            |            |            |            |            |
|---|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b><math>\text{CuFe}_2\text{O}_4</math></b> | Plano                  | <b>220</b> | <b>311</b> | <b>400</b> | <b>422</b> | <b>511</b> | <b>440</b> |
|   | Posición ( $2\theta$ ) | 2.95       | 2.52       | 2.09       | 1.70       | 1.61       | 1.47       |

### Valores de $2\theta$ para el óxido de cobre, $\text{CuO}$

|                                |                        |            |            |            |            |
|--------------------------------|------------------------|------------|------------|------------|------------|
| <b><math>\text{CuO}</math></b> | Plano                  | <b>111</b> | <b>200</b> | <b>202</b> | <b>022</b> |
|                                | Posición ( $2\theta$ ) | 2.32       | 2.3        | 1.86       | 1.41       |