



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Síntesis y caracterización de nanoestructuras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopadas con Ni para aplicación en detección de gases**

**Leydi Julieta Cárdenas Flechas**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Bogotá, Colombia

2022

# **Síntesis y caracterización de nanoestructuras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopadas con Ni para aplicación en detección de gases**

**Leydi Julieta Cárdenas Flechas**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Doctora en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales**

Directora:

**Ph.D. Miryam Rincón Joya**

**Línea de Investigación: Materiales**

Grupo de Investigación:

**Física Mesoscópica**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica Bogotá, Colombia

2022

## DEDICATORIA

*A Dios, siempre a él.  
Con mucho amor a mis padres José y Julieta, a mi  
querida hermana Elizabeth.*

*No hay que temer nada en la vida, sólo hay cosas que  
comprender. Ahora es el tiempo de comprender más,  
para que podamos temer menos.*

*Marie Curie.*

# Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor.

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

---

Leydi Julieta Cárdenas Flechas

Fecha: 16/08/2022

# Agradecimientos

El desarrollo de mi doctorado me permitió crecer como profesional y persona; con momentos de gran reflexión, arduo trabajo y mucha disciplina quiero agradecer a las personas que me apoyaron tanto en lo científico como en lo personal:

A la Dra. Miryam Rincón Joya mi directora de tesis por todo su apoyo, disposición, gestión de recursos, enseñanzas y permanente soporte durante todas las etapas y desarrollo del proyecto; por su amistad, consejos y paciencia. Por la idea para el desarrollo del proyecto. Gracias por todo. Al Dr. Jose Jose Barba Ortega por todos los espacios y eventos compartidos en el Grupo de Física Mesoscópica.

Al Dr. Luis Carlos Moreno Aldana por su valioso aporte en el desarrollo del proyecto, análisis de pruebas y resultados de laboratorio, así como la gestión de espacios en la Universidad Nacional. Por su apoyo incondicional gracias. Al Dr. Julio Evelio Rodríguez, por su apoyo en la realización de las pruebas eléctricas y al Dr. José Gregorio Carriazo por su disposición para hacer pruebas en su laboratorio.

Al Dr. Josep María Chimenos Ribera, la Dra. Elena Xuriguera y la Dra. Inés Fernández de la Universidad de Barcelona por recibirme en el grupo de investigación *Diopma* y brindarme la posibilidad de hacer la estancia de investigación Doctoral, a pesar de estar en situación de Pandemia mundial y la vacuna en fase de ensayo.

A la Dra. Elaine Cristina Paris por su gran disposición y apoyo para la realización de pruebas en la Empresa Brasileña de Investigación agropecuaria.

Al Dr. Carlos Alberto Narváez Tovar y el Dr. Fernando José Rodríguez Mesa, mis tutores durante mi valiosa etapa como Asistente Docente, quienes me brindaron su confianza, conocimiento, profesionalismo y amistad.

A los profesores Dr. Adenilson Chiquito, Dr. Gilmar Marques de la Universidade Federal de Sao Carlos; al Dr. Jorge Hernando Bautista y el Dr. Edwin Murillo por su gestión y apoyo. Agradecimiento a Joao Malaffatti, Javier Cuervo y Angela Raba por su colaboración para el desarrollo del proyecto.

A la Universidad Nacional de Colombia, a la Facultad de Ingeniería por el apoyo económico por medio de la Beca Asistente docente que me permitió realizar el Doctorado. A la Dirección de Investigación de la Sede Bogotá y la Facultad de Ciencias por el soporte a través del Proyecto Quipu 51055 - Convocatoria para el apoyo a proyectos de Investigación y creación artística 2020.

Un agradecimiento especial a la Fundación Carolina y la secretaria general Iberoamericana por el soporte a través de la Beca SEGIB para la realización de la Estancia de Investigación Doctoral en la Universidad de Barcelona, España.

A la Asociación Columbus, la Fundación Lindau, el Deutsche Forschungsgemeinschaft – DFG y la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional, por haberme seleccionado como la candidata a Doctora por Colombia, que asistió al 71st Lindau Nobel Laureate Meeting 2022 realizado en Alemania, como joven científica que compartió con los premios Nobel de Química, Física y Medicina. Ha sido un honor. A la Dirección de relaciones exteriores y la vicedecanatura de investigación de la Facultad de Ingeniería, por el soporte para el viaje.

A todas las personas que hicieron parte de este proceso, al personal y técnicos de equipos de medición especialmente de los Centros de Servicios Tecnológicos de la Universidad de Barcelona, el Parque Científico y de la Universidad Nacional de Colombia, que, a pesar de tanta incertidumbre por la situación de pandemia mundial, hicieron su mayor esfuerzo para poder gestionar la caracterización de la mayoría de las muestras obtenidas.

A mi familia, mis padres y hermana, que me han apoyado siempre, por su fe en mí. A mis amigos que han estado en diferentes momentos de esta etapa, compartiendo reuniones, salidas, mensajes, alegrías y tristezas.

A Dios por iluminar mi camino y darme fuerza, especialmente en el primer año de Doctorado que fue el más difícil para mí.

## Resumen

En la presente investigación se realizó la síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 1$  a 16% y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$   $x = 0$  y 4% por las técnicas sol-gel e hidrotérmal analizando la influencia de la temperatura de 400 °C a 1000 °C, así como el efecto de la concentración de níquel sobre la morfología y composición química del compuesto. A su vez, se fabricaron electrodos nanoestructurados de óxido de cobalto y óxido de cobalto con níquel por el método anodización electroquímica.

Las muestras que presentaron mayor área superficial específica se seleccionaron como sensores de acetona y etanol, eficiencia bactericida de *E. Coli* / *S. Aureus*, y absorción fotocatalítica de azul de metileno. La caracterización estructural y morfología de las muestras se realizó por medio de las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión respectivamente. Las propiedades ópticas fueron determinadas por medio de la técnica de espectroscopía Raman, espectrofotometría ultravioleta - visible (UV-Vis) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Medidas de magnetización se llevaron a cabo en función al campo magnético. La resistividad eléctrica del material se evaluó empleando el método de cuatro puntas. Se identificaron cambios en las características térmicas de las muestras por medio de calorimetría diferencial de barrido. La composición superficial de algunas muestras se determinó mediante de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). A través de sortometría se evaluó el área superficial específica de las muestras con el fin de determinar las mejores condiciones de síntesis para las aplicaciones señaladas.

Los resultados de DRX obtenidos indican la formación de la fase pura espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con transición de fase a 917 °C a  $\text{CoO}$ , óxidos de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con estructura espinela se obtuvieron por las dos técnicas de síntesis calcinados hasta 600 °C, a 800 °C se evidenció la aparición de una fase secundaria de  $\text{NiO}$ . La sustitución generó un corrimiento en los picos DRX hacia mayores ángulos y un desplazamiento en las bandas Raman donde los picos disminuyen la intensidad y aumentan su ensanchamiento con el aumento de la concentración de Ni generado por la diferencia de radios iónicos. Los óxidos sintetizados mostraron cambios en los modos vibratorios Raman relacionados con defectos y distorsiones en la red cristalina del material resultado del aumento de temperatura y adición de níquel. A 1000 °C se evidencia la formación de heteroestructuras compuestas por  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$  posiblemente resultado de la sustitución y temperatura. Análisis de sortometría indican que las muestras con mayor área superficial son  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$  obtenidas por ambas técnicas.

Se prepararon sensores por dos métodos a partir de estas muestras y fueron expuestos a vapor de metanol, etanol y acetona donde se evidenció una respuesta a la exposición a estos vapores por el cambio en su resistividad.

Análisis bactericidas señalan que la muestra  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO tuvo la mejor respuesta frente a *S. Aureus* y *E.Coli*; este comportamiento se mejoró principalmente por la incorporación del rGO, un tamaño de partícula menor y la mayor área superficial. Esta muestra también mostró el mejor comportamiento en la aplicación para la absorción de azul de metileno.

Los electrodos obtenidos por anodización depositados en láminas de cobalto presentan morfologías en forma de microcubos cavidades microtriangulares y aglomerados, la mayoría con longitudes desde  $\pm 0.19 \mu\text{m}$  hasta  $\pm 3.24 \mu\text{m}$  en función a la solución química empleada.

**Palabras clave:** Espinela de cobalto, técnica sol-gel, técnica hidrotermal, sensor de gas, degradación fotocatalítica, respuesta bactericida.



## Abstract

### **Synthesis and characterization of Ni-doped $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanostructures for applications in gas detection.**

In the present investigation, the synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 1$  to 16% and  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$   $x = 0$  and 4% was carried out by sol-gel and hydrothermal techniques, analyzing the influence of temperature from 400 °C to 1000 °C, as well as the effect of nickel concentration on the morphology and chemical composition of the compound. At the same time, nanostructured electrodes of cobalt oxide and cobalt oxide with nickel were manufactured by the electrochemical anodization method. The samples that presented the highest specific surface area were selected as sensors for acetone and ethanol, bactericidal efficiency of *E. Coli* / *S. Aureus*, and photocatalytic degradation of methylene blue. The microstructural and morphological characterization of the samples was carried out using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy techniques, respectively. The optical properties were determined using the Raman spectroscopy technique, ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Magnetization measurements were carried out as a function of the magnetic field. The electrical resistivity of the material was evaluated using the four-point method. Changes in the thermal characteristics of the samples were identified by means of differential scanning calorimetry. The surface composition of some samples was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Through sortometry, the specific surface area of the samples was evaluated in order to determine the best synthesis conditions for the indicated applications.

The obtained XRD results indicate the formation of the pure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel phase with phase transition at 917 °C to CoO,  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  oxides with spinel structure were obtained by the two synthesis techniques calcined up to 600 °C, at 800 °C the appearance of a secondary phase of NiO was evidenced. The substitution generated a shift in the XRD peaks towards greater angles and a shift in the Raman bands where the peaks decrease in intensity and increase in broadening with the increase in Ni concentration generated by the difference in ionic radius. The synthesized oxides showed changes in the Raman vibrational modes related to defects and distortions in the crystal lattice of the material as a result of the increase in temperature and the addition of nickel. At 1000°C, the formation of heterostructures composed of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  and CoO, possibly the result of substitution and temperature, is evident. Sortometry analysis indicates that the samples with the highest surface area are  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  and  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$  obtained, which were by both techniques.

Sensors were prepared by two methods from these samples and were exposed to methanol, ethanol and acetone vapor where a response to exposure to these vapors was evidenced by the change in their resistivity.

Bactericidal analyzes indicate that the  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO sample had the best response against *S. Aureus* and *E.Coli*; this behavior was improved mainly by the incorporation of rGO, a smaller particle size and a larger surface area. This sample also showed the best behavior in the application for the photodegradation of methylene blue.

The electrodes obtained by anodization deposited on cobalt sheets present morphologies in the form of microtubes, microcubes and agglomerates, most with lengths from  $\pm 0.19 \mu\text{m}$  to  $\pm 3.24 \mu\text{m}$  depending on the chemical solution used.

**Keywords: Cobalt spinel, sol-gel technique, hydrothermal technique, gas sensors, photocatalytic degradation, bactericidal response.**

# Contenido

	<u>Pág.</u>
<b>Resumen</b> .....	<b>7</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>13</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>18</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>20</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>22</b>
<b>1. Marco Teórico</b> .....	<b>26</b>
1.1 Óxidos de metal de transición .....	26
1.1.1 Óxido de Cobalto .....	28
1.1.2 Óxido de Níquel .....	33
1.2 Grafeno.....	34
1.2.1 Óxido de Grafeno Reducido.....	36
1.3 Mecanismo de sensado de gas.....	37
<b>2. Métodos de Síntesis</b> .....	<b>43</b>
2.1 Método Sol-Gel.....	43
2.2 Método Hidrotermal.....	47
2.3 Anodización electroquímica.....	50
<b>3. Métodos y Técnicas Experimentales</b> .....	<b>53</b>
3.1.1 Difracción de Rayos X .....	53
3.1.2 Método Rietveld.....	55
3.1.3 Espectroscopía Ultravioleta Visible .....	57
3.1.4 Espectroscopía Raman .....	59
3.1.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.....	61
3.1.6 Microscopía electrónica de barrido .....	62
3.1.7 Sortometría.....	63
3.1.8 Magnetismo.....	66
<b>4. Aspectos Experimentales</b> .....	<b>69</b>
4.1 Parámetros de síntesis por medio de la Técnica Sol-Gel .....	70
4.1.1 Parámetros de síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	70
4.1.2 Parámetros de síntesis $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopado con Ni por la Ruta 1 .....	70
4.1.3 Parámetros de síntesis $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopado con Ni por la Ruta 2 .....	71
4.1.4 Parámetros de síntesis de $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ .....	72
4.2 Parámetros de síntesis por medio de la Técnica Hidrotermal .....	73
4.2.1 Parámetros de síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	73
4.2.2 Parámetros de síntesis $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopado con níquel .....	74
4.3 Parámetros de síntesis del $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ni} + \text{rGO}$ .....	74
4.4 Anodización electroquímica.....	75
4.5 Aplicación 1: Mecanismo de sensado de gas .....	77

4.6	Aplicación 2: Análisis Bactericida <i>E. Coli</i> y <i>S. Aureus</i> .....	78
4.7	Aplicación 3: Degradación Fotocatalítica de contaminantes .....	78
<b>5.</b>	<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>79</b>
5.1	Síntesis del $\text{Co}_3\text{O}_4$ y $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Ni por medio de la Técnica Sol-Gel .....	79
5.1.1	Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	79
5.1.2	Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Ni por la Ruta 1.....	92
5.1.3	Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Ni por la Ruta 2.....	112
5.2	Síntesis del $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Ni por medio de la Técnica Hidrotermal .....	129
5.2.1	Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Níquel .....	129
5.2.2	Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Níquel y Óxido de Grafeno Reducido. ....	138
5.2.3	Mejores Condiciones de Depósito .....	144
5.3	Anodización Electroquímica.....	151
<b>6.</b>	<b>Aplicaciones .....</b>	<b>162</b>
6.1	Mecanismo de sensado de gas .....	162
6.1.1	Método 1 .....	162
6.1.2	Método 2 .....	168
6.2	Evaluación Bactericida .....	172
6.3	Degradación Fotocatalítica de Contaminantes .....	177
<b>7.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>180</b>
7.1	Perspectivas.....	182
	Diseño de Experimentos .....	191
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>194</b>

# Lista de figuras

<b>Figura 1-1:</b> Principales tipos de estructuras de óxidos. Realizado en Vesta. ....	27
<b>Figura 1-2:</b> Descripción general de nanoestructuras óxido de metal. ....	28
<b>Figura 1-3:</b> Estructuras del óxido de cobalto. Realizado en Vesta. ....	29
<b>Figura 1-4:</b> Algunas aplicaciones del $\text{Co}_3\text{O}_4$ en orden cronológico.....	30
<b>Figura 1-5:</b> Principales espinelas a base de cobalto.....	31
<b>Figura 1-6:</b> Estructura del óxido de níquel NiO.....	33
<b>Figura 1-7:</b> Diferentes morfologías del NiO [76]. ....	34
<b>Figura 1-8:</b> Nanoestructuras del carbono. Adaptado de [77]. ....	35
<b>Figura 1-9:</b> Modelos estructurales de grafeno/ metal-óxido. Adaptado de [90]. ....	36
<b>Figura 1-10:</b> Estructura del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Adaptado de [95]. ...	37
<b>Figura 1-11:</b> Relación entre la actividad de la superficie y el mecanismo de conducción. Adaptada de [99]. ....	38
<b>Figura 1-12:</b> Óxidos metálicos nanoestructurados empleados en detección de gases. Adaptado de [103] [104], [104]–[109]. ....	39
<b>Figura 1-13:</b> Sensores de gas de alto rendimiento que utilizan semiconductores de óxido de metal tipo <i>p</i> . Adaptado de [100].....	40
<b>Figura 1-14:</b> Criterios de evaluación de un sensor de gas. ....	42
<b>Figura 1-15:</b> Funcionamiento de sensor a base de óxido de metal. Adaptado de [132]. ....	42
<b>Figura 2-1:</b> Rutas de síntesis Sol-Gel. Adaptado de [133].....	44
<b>Figura 2-2:</b> Proceso sol-gel utilizando una solución y una suspensión de partículas finas [139]. .	44
<b>Figura 2-3:</b> Gelificación de soluciones Sol-Gel según el tipo de catálisis. (a) catálisis ácida. (b) catálisis básica [142], [143].....	46
<b>Figura 2-4:</b> Esquema general de la síntesis hidrotermal. ....	47
<b>Figura 2-5:</b> Evolución de la síntesis hidrotermal a través de la historia [146], [147]. ....	48
<b>Figura 2-6:</b> Esquema general de anodización electroquímica. ....	50
<b>Figura 2-7:</b> Migración de iones a través de la capa de óxido sobre el campo eléctrico.....	52
<b>Figura 3-1.</b> Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido. ....	53
<b>Figura 3-2.</b> Diagrama del tubo de rayos X, muestra y el detector. Adaptado de [163].....	55
<b>Figura 3-3.</b> Estructura esquemática simplificada del espectrómetro UV-Vis. ....	58
<b>Figura 3-4.</b> Diagrama de Jablonski que muestra la transición de energía para la dispersión de Rayleigh y Raman. Adaptado de [171]. ....	60
<b>Figura 3-5.</b> Principales partes del microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [176]. ....	63
<b>Figura 3-6.</b> Definiciones Adsorción, sorción, desorción.....	64
<b>Figura 3-7.</b> Tipos de isothermas de acuerdo con la IUPAC.....	65
<b>Figura 3-8.</b> Orientación de los momentos dipolares magnéticos, densidad de flujo magnético <i>B</i> y magnetización <i>M</i> , en presencia de un campo magnético externo <i>H</i> . Adaptado de [180]. ....	67
<b>Figura 4-1:</b> Esquema de la metodología empleada para la síntesis de muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ , anodización electroquímica y aplicaciones.....	69

<b>Figura 4-2:</b> Procedimiento para obtención de muestras de una condición de síntesis por medio de la técnica sol-gel. ....	73
<b>Figura 4-3:</b> Experimentación para obtención de muestras por la técnica hidrotermal.....	75
<b>Figura 4-4:</b> Experimentación para anodización electroquímica. ....	77
<b>Figura 5-1:</b> Patrón DRX para las muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ obtenidas mediante el método sol-gel y calcinadas a diferentes temperaturas: (a) 225 °C, (b) 235 °C, (c) 250 °C, (d) 350 °C, (e) 450 °C y (f) 550 °C. Ampliación del plano (311). ....	80
<b>Figura 5-2:</b> Patrón DRX refinado para (a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ a 225 °C y (b) 235 °C. ....	81
<b>Figura 5-3:</b> (a) Estructura cristalina del $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Distancias interatómicas de enlaces (b) $\text{Co}_1\text{-Co}_2$ y (c) $\text{Co}_1\text{-O}_2$ .....	83
<b>Figura 5-4:</b> Imágenes SEM de $\text{Co}_3\text{O}_4$ a (a) 225 °C, (b) 235 °C, (c) 250 °C, (d) 350 °C, (e) 450 °C y (f) 550 °C. ....	86
<b>Figura 5-5:</b> Espectro EDS del cálculo de incidencia del haz de rayos X en varios puntos tomados sobre la superficie de la muestra de $\text{Co}_3\text{O}_4$ obtenida a 450 °C. ....	86
<b>Figura 5-6:</b> Histogramas del diámetro del tamaño de partícula (a) 225 °C, (b) 350 °C y (c) 450 °C. ....	87
<b>Figura 5-7:</b> Espectro Raman de muestras $\text{Co}_3\text{O}_4$ (a) 350 °C, (b) 450 °C y (c) 550 °C. ....	88
<b>Figura 5-8:</b> (a) (%) Reflectancia - longitud de onda (nm) para las muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ sintetizadas a diferentes temperaturas. (b) Determinación del intervalo de banda de (a-f) para el $\text{Co}_3\text{O}_4$ a diferentes temperaturas en la primera región de 1.6 - 3.0 eV. (c) Determinación del intervalo de banda de (a-f) para el $\text{Co}_3\text{O}_4$ a diferentes temperaturas en la segunda región de 0.9 - 1.4 eV. ....	90
<b>Figura 5-9:</b> Espectros de absorción UV-Vis de partículas sintetizadas dispersas en agua. ....	90
<b>Figura 5-10:</b> Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)/termogravimetría (TGA) de la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4$ obtenida a 550 °C. ....	91
<b>Figura 5-11:</b> Patrones de difracción de rayos X para muestras de $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ dopadas con níquel en 1 %, 4 %, 10 % y 16 % con tratamiento térmico final a 400 °C- $R_1$ .....	92
<b>Figura 5-12:</b> Patrones DRX de muestras de óxido de cobalto obtenidas mediante la Ruta 1: (a) 600 °C, (b) 800 °C y (c) 1000 °C. Simulación de estructura de la fase (d) $\text{Co}_3\text{O}_4$ (e) $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . ....	94
<b>Figura 5-13:</b> TEM y SAED de muestras de $\text{NiCo}_2\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CoO}$ dopadas con níquel en: (a-c) 1 %, (d-f) 4 %, (g-i) 10 % y (j-l) 16 %.....	97
<b>Figura 5-14:</b> Imágenes SEM de muestras de óxido de cobalto obtenidas mediante la Ruta 1 con dopaje de níquel a 1 %, 4 %, 10 % y 16 % a temperaturas de 600 °C, 800 °C, 1000 °C. ....	99
<b>Figura 5-15:</b> Imágenes SEM de muestras de óxido de cobalto mediante Ruta 1 a 600 °C con dopaje de níquel en (a) 1 %, (b) 4 %, (c) 10 %, (d) 16 %; a 800 °C con (e) 1 %, (f) 4 %, (g) 10 %, (h) 16 % e (i) 1 % 1000 °C. ....	100
<b>Figura 5-16:</b> Imágenes SEM de muestras mediante Ruta 1 de $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ x= 4% -1000 °C.....	101
<b>Figura 5-17:</b> Espectro EDS del cálculo de incidencia del haz de rayos X en varios puntos de la superficie de la muestra de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopada con (a) 1 % y (b) 10 % de Ni por $R_1$ .....	102
<b>Figura 5-18:</b> Espectros Raman para muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ con dopaje de Ni a 1 %, 4 %, 10 % y 16% por Ruta 1 a (a) 600°C y (b) 800 °C. Espectros FT-IR de óxidos de $\text{Co}_3\text{O}_4$ puro y dopado con Ni a (c) 600 °C y (d) 800 °C. ....	103
<b>Figura 5-19:</b> Diagrama esquemático de la banda de energía para la estructura del $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	105
<b>Figura 5-20:</b> Valores de <i>band gap</i> obtenidos para muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopadas con Níquel por la Ruta 1 empleando la relación de Tauc. ....	106

<b>Figura 5-21:</b> Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> a 400 °C para muestras de Co <sub>3-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>4</sub> (a) x = 1 %, (b) x = 4 %, (c) 10 %; 600 °C: (d) x = 1 %, (e) 4 %, (f) 10 %; 800 °C: (g) x = 1 % (h) 4 %, (i) 10 % (Ruta 1). .....	109
<b>Figura 5-22:</b> Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), DSC – curva de flujo de calor y TGA – curva de cambio de peso por la Ruta 1 a 400 °C con dopaje de Ni a (a) 1 %, (b) 4 %, (c) 10 % y (d) 16 %. .....	110
<b>Figura 5-23:</b> Magnetización (M) en función del campo magnético (H) de muestras dopadas con 0, 1 y 4 % de Ni, sintetizadas por la Ruta 1. ....	112
<b>Figura 5-24:</b> Patrones de difracción de rayos X para muestras de Co <sub>3-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>4</sub> dopadas con níquel en 1 %, 4 %, 10 % y 16 % con tratamiento térmico final a 400 °C-R <sub>2</sub> . ....	113
<b>Figura 5-25:</b> Patrones DRX de muestras de óxido de cobalto obtenidas por la Ruta 2 a (a) 600 °C, (b) 800 °C y (c) 1000 °C. Simulación estructura de la fase: (d) CoO, (e) NiO. ....	115
<b>Figura 5-26:</b> Imágenes SEM de muestras de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> obtenidas a 600 °C con dopaje de níquel (a-c) 1 %, (d-f) 4 %, (g, i) 10 % y (h, j) 16% (Ruta 2). (k) <i>Inset</i> de muestra con 10 % de dopaje. ....	117
<b>Figura 5-27:</b> Imágenes SEM de muestras de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> obtenidas mediante Ruta 2 a 800 °C 4% Ni. ....	117
<b>Figura 5-28:</b> Imágenes SEM de muestras de óxido de cobalto obtenidas mediante Ruta 2 a 1000 °C con dopaje de níquel en (a-c) 1 %, (d-f) 4 %, (g-i) 10 % y (j-l) 16%. ....	118
<b>Figura 5-29:</b> Espectro EDS del cálculo de incidencia del haz de rayos X en varios puntos de la superficie de la muestra de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopada con 1 % y 4 % de Ni y calcinación a 1000 °C. ....	118
<b>Figura 5-30:</b> Espectros Raman para muestras de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con dopaje de Ni a 1 %, 4 %, 10 % y 16 % por Ruta 2 a (a) 600 °C y (b) 800 °C. Espectros FT-IR de óxidos de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> puro y dopado con Ni a (c) 600 °C y (d) 800 °C. ....	120
<b>Figura 5-31:</b> <i>Band gap</i> obtenidos para muestras de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopadas con níquel por la Ruta 2 empleando la relación de Tauc. ....	122
<b>Figura 5-32:</b> Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> a 400 °C para muestras de Co <sub>3-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>4</sub> con (a) x = 1 %, (b) x = 4 % y (c) 10%; a 600 °C con (d) x = 1 %, (e) 4 % y (f) 10 %; y a 800 °C con (g) x = 1 %, (h) 4 % y (i) 10 % (Ruta 2). ....	124
<b>Figura 5-33:</b> Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), DSC – curva de flujo de calor y TGA – curva de cambio de peso por la Ruta 2 a 400 °C con dopajes de Ni de (a) 1 %, (b) 4 %, (c) 10 % y (d) 16%. ....	125
<b>Figura 5-34:</b> Magnetización (M) en función del campo magnético (H) de muestras dopadas con 1 % y 4 % de Ni sintetizadas por la Ruta 2. ....	127
<b>Figura 5-35:</b> Estructura en masa de espinela Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con cationes (a) Co <sup>2+</sup> tetragonales simples y (b) Co <sup>3+</sup> octaédricos simples siendo reemplazados por cationes Ni <sup>2+</sup> (software Vesta). ....	129
<b>Figura 5-36:</b> Patrones DRX para las muestras de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> obtenidas por la técnica hidrotermal con calcinación final a 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 900 °C y 1000 °C. ....	130
<b>Figura 5-37:</b> Patrones DRX para las muestras de Co <sub>3-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>4</sub> x = 4 % obtenidas por la técnica hidrotermal con calcinación final a 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 900 °C y 1000 °C. ....	131
<b>Figura 5-38:</b> Patrón refinado DRX para (a) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a 600 °C, (b) Co <sub>3-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>4</sub> con x = 4 % a 600 °C, (c) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a 800 °C y (d) Co <sub>3-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>4</sub> con x = 4 % a 800 °C. Los patrones calculados están representados por la línea base. La línea vertical representa las posiciones de Bragg. El trazo inferior representa la diferencia entre los valores de intensidad calculados y experimentales. ....	132
<b>Figura 5-39:</b> Histograma del diámetro del tamaño de partícula: (a) 600 °C, (b) 700 °C y (c) 800 °C. ....	134

**Figura 5-40:** Imágenes SEM de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a (a) 700 °C, (c) 800 °C, (e) 900 °C y (g) 1000 °C; y de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % a (b) 700 °C, (d) 800 °C, (f) 900 °C y (h) 1000 °C. .... 135

**Figura 5-41:** Espectros Raman de muestras (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , x = 4 % ..... 136

**Figura 5-42:** Determinación del intervalo de bandas para (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a 300 °C, (c)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % y (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % a 300 °C para la primera y segunda región (e-h). .... 138

**Figura 5-43:** Distribución esquemática del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  +rGO mediante la técnica hidrotermal. 139

**Figura 5-44:** Patrones DRX para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con rGO y Ni de 1 % a 16 %.140

**Figura 5-45:** Imágenes SEM de muestras con electrones secundarios y retrodispersados de (a), (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  + rGO (c), (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 1 % + rGO, (e), (f)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 %, (g), (h)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 10 % + rGO. .... 141

**Figura 5-46:** Tamaño de partícula: (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ +rGO, (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 1 % + rGO y (c)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  + rGO. Espectro EDS del cálculo de incidencia del haz de rayos X: (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  + rGO y (e)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 1 % + rGO, (f)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  + rGO. .... 142

**Figura 5-47:** Espectros Raman para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con rGO (a) sin dopaje y dopadas con níquel en (b) 1 %, (c) 4 % y (d) 10 %. .... 143

**Figura 5-48:** Micrografías TEM de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (a), (b) 4 % Ni hidrotermal; (c), (d) 4% Ni sol-gel; (e), (f) 4% Ni + rGO hidrotermal; y (g), (h) 4 % Ni + rGO sol-gel. .... 146

**Figura 5-49:** Isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  a 400 °C: (a) 4 % Ni hidrotermal, (b) 4 % Ni sol-gel, (c) 4% Ni + rGO hidrotermal y (d) 4% Ni + rGO sol-gel. .... 147

**Figura 5-50:** Magnetización (M) en función del campo magnético (H) de las muestras. .... 149

**Figura 5-51:** Distribución de los contactos para medidas de resistividad. .... 150

**Figura 5-52:** Patrones DRX para las muestras obtenidas por anodización electroquímica. .... 152

**Figura 5-53:** Procedimiento para obtención de electrodos a base de Cobalto (montaje de celda). Gráfica de densidad de corriente (J) en función del tiempo (t). (a) Descripción de proceso, (b) Cond. 1, (c) Cond. 2, (d) Cond. 3. .... 153

**Figura 5-54:** Imágenes SEM de muestras obtenidas por anodización electroquímica de la condición 1 a la condición 6. .... 155

**Figura 5-55:** Gráfica de composición química EDS para muestras bajo distintas condiciones: (a) Cond. 1, (b) Cond. 2, (c) Cond. 3, (d) Cond. 4, (e) Cond. 5 y (f) Cond. 6. .... 157

**Figura 5-56:** Mecanismo de formación de nanoestructuras por anodización. .... 157

**Figura 5-57:** Espectros XPS (a) generales para las muestras obtenidas por anodización bajo la condición 4, (b) Co2p, (c) O1s y (d) Ni 2p 1/2. .... 158

**Figura 5-58:** Espectros XPS (a) generales para las muestras obtenidas por anodización bajo la condición 5 (b) Co2p, (c) O1s y (d) Ni 2p 1/2 y Ni 2p<sup>3/2</sup>. .... 159

**Figura 5-59:** Espectros XPS (a) generales para las muestras obtenidas por anodización bajo la condición 6, (b) Co2p, (c) O1s y (d) Ni 2p 1/2 y Ni 2p 3/2. .... 160

**Figura 5-60:** Imágenes FEGSEM obtenidas por anodización electroquímica para las muestras bajo la (a y b) Cond. 1, (c) Cond. 3, (d) Cond. 5 y (e) Cond. 6. .... 161

**Figura 6-1:** (a) Formación de estructuras electrónicas de núcleo-carcasa en semiconductores de óxido tipo P. (b) y (c) Mecanismo de detección de acetona para el sensor basado en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con Ni. Adaptado de [100]. .... 163

**Figura 6-2:** Cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo tras la exposición a  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  de un dispositivo sensor con  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % + rGO (técnica sol-gel) ante exposición de vapor de acetona en el rango de 1000 ppm. .... 165



<b>Figura 6-3:</b> Cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo de un dispositivo sensor con $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ % y $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ % + rGO ante la exposición al vapor de acetona en el rango de 1000 ppm obtenidos por la técnica hidrotermal. ....	167
<b>Figura 6-4:</b> Desarrollo de sensores. ....	168
<b>Figura 6-5:</b> Cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo de un dispositivo sensor obtenido mediante la técnica sol-gel con (a) $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ % + rGO y (b) $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ % y mediante la técnica hidrotermal con (c) $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ % y (d) $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ % + rGO ante la exposición al vapor de acetona en el rango de 1000 ppm a 200 °C. ....	170
<b>Figura 6-6:</b> Cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo de un dispositivo sensor obtenido mediante la técnica sol-gel con (a) $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ % + rGO y (b) $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ %; y mediante la técnica hidrotermal con (c) $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ % y (d) $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4$ % + rGO ante la exposición al vapor de acetona en el rango de 1000 ppm a una temperatura de 200 °C. ....	171
<b>Figura 6-7:</b> Distribución de muestras obtenidas mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal para análisis bactericida de <i>E. coli</i> Gram negativa. ....	173
<b>Figura 6-8:</b> Comparación del efecto bactericida ante <i>E. coli</i> de muestras obtenidas mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal. ....	174
<b>Figura 6-9:</b> Distribución de las muestras obtenidas mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal para el análisis bactericida de <i>S. aureus</i> (Gram positiva). ....	175
<b>Figura 6-10:</b> Comparación del efecto bactericida ante <i>S. aureus</i> de las muestras obtenidas mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal. ....	176
<b>Figura 6-11:</b> Imágenes del proceso de absorción fotocatalítica. ....	177
<b>Figura 6-12:</b> (a) Absorción de azul de metileno de las muestras con fotocatalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4$ 4% Ni + rGO hidrotermal. (b) Muestras obtenidas en la prueba. ....	178
<b>Figura 6-13:</b> (a) Absorción de azul de metileno de las muestras con fotocatalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4$ 4 % Ni + rGO mediante sol-gel. (b) Muestras obtenidas en la prueba. ....	179
<b>Figura 7-1:</b> Tamaño de partícula de muestras obtenidas por la técnica sol-gel ruta 1 (a-d) e hidrotermal (e-h) con dopaje 1% a 16% de Ni. ....	193

## Lista de tablas

<b>Tabla 1-1:</b> Radios iónicos de cationes en óxidos. Adaptado de [31].	26
<b>Tabla 1-2:</b> Compuestos espinelas a base de cobalto y sus características.	32
<b>Tabla 1-3:</b> El rendimiento de detección de gas de los compuestos basados en $\text{Co}_3\text{O}_4$ en la literatura. Adaptado de [114].	41
<b>Tabla 4-1:</b> Características de los Reactivos utilizados para la síntesis sol-gel.	70
<b>Tabla 4-2:</b> Variación de la concentración molar para Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ con dopaje de níquel.	71
<b>Tabla 4-3:</b> Variación de concentración de reactivos para Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ con dopaje de níquel por $R_1$ .	72
<b>Tabla 4-4:</b> Variación de concentración de reactivos para Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ con dopaje de níquel por la $R_2$ .	72
<b>Tabla 4-5:</b> Variación de concentración de reactivos para Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ni} + \text{rGO}$ .	74
<b>Tabla 4-6:</b> Características de los reactivos utilizados para anodización electroquímica.	75
<b>Tabla 4-7:</b> Condiciones de anodización empleadas para la obtención de electrodos de cobalto.	76
<b>Tabla 5-1:</b> Cálculo de tamaño de cristalito y parámetros estructurales para muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ obtenidas por la Técnica Sol-Gel.	80
<b>Tabla 5-2:</b> Parámetros estructurales y parámetros de la red del $\text{Co}_3\text{O}_4$ obtenidos por los refinamientos de Rietveld de los datos DRX.	82
<b>Tabla 5-3:</b> Información y posiciones de Wyckoff obtenidas de refinamiento Rietveld para el $\text{Co}_3\text{O}_4$ .	82
<b>Tabla 5-4:</b> Principales longitudes de enlace interatómico.	83
<b>Tabla 5-5:</b> Parámetros principales de (a) el tetraedro $\text{Co}_1$ y su distancia al $\text{O}_2$ , (b) el tetraedro $\text{Co}_2 - \text{O}_1$ y (c) el octaedro $\text{O}_2 - \text{Co}_3 - \text{O}_1$ .	84
<b>Tabla 5-6:</b> Tamaño del cristalito y parámetros estructurales para muestras $R_1 - 400^\circ\text{C}$ .	93
<b>Tabla 5-7:</b> Tamaño del cristalito para muestras $R_1 - 600^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ .	96
<b>Tabla 5-8:</b> Composición química EDS para muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopadas con níquel de $600^\circ\text{C}$ a $1000^\circ\text{C}$ por $R_1$ .	101
<b>Tabla 5-9:</b> <i>Raman shift</i> de muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopadas con níquel a $600^\circ\text{C}$ y $800^\circ\text{C}$ por la $R_1$ .	104
<b>Tabla 5-10:</b> Valores <i>band gap</i> en relación con el porcentaje de dopaje y variación de temperatura por medio de la Ruta 1.	107
<b>Tabla 5-11:</b> Análisis de sortimetría para muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopadas con Ni por la Ruta 1.	108
<b>Tabla 5-12:</b> Tamaño del cristalito y parámetros estructurales para muestras $R_2 - 400^\circ\text{C}$ .	113
<b>Tabla 5-13:</b> Tamaño del cristalito para muestras $R_2 - 600^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ , plano (311).	116
<b>Tabla 5-14:</b> Tamaño de cristalito para muestras $R_2 - 1000^\circ\text{C}$ , plano (400).	116
<b>Tabla 5-15:</b> Composición química EDS de muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ obtenidas a temperaturas de $600^\circ\text{C}$ a $1000^\circ\text{C}$ y dopadas con níquel ( $R_2$ ).	118
<b>Tabla 5-16:</b> Raman Shift de muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopadas con níquel a $600^\circ\text{C}$ y $800^\circ\text{C}$ por la Ruta 2.	121
<b>Tabla 5-17:</b> Valores de <i>band gap</i> en relación con el porcentaje de dopaje y la variación de temperatura en el marco de la Ruta 2.	123
<b>Tabla 5-18:</b> Análisis de sortimetría para muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopadas con Ni por la Ruta 2.	123
<b>Tabla 5-19:</b> Análisis de varianza de dos factores por dos vías para las muestras obtenidas por el método sol-gel.	127

<b>Tabla 5-20:</b> Análisis de varianza del área superficial de una vía para las muestras.....	128
<b>Tabla 5-21:</b> Análisis de varianza de una vía del tamaño del poro para las muestras. ....	128
<b>Tabla 5-22:</b> Análisis de varianza de una vía del volumen del poro para las muestras. ....	128
<b>Tabla 5-23:</b> Parámetros de red de $\text{Co}_3\text{O}_4$ y $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4 \%$ . ....	133
<b>Tabla 5-24:</b> Parámetros de refinamiento de $\text{Co}_3\text{O}_4$ y $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4 \%$ . ....	134
<b>Tabla 5-25:</b> Desplazamiento Raman de muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ y $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ . ....	137
<b>Tabla 5-26:</b> Composición química EDS para muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopadas con níquel y rGO.....	142
<b>Tabla 5-27:</b> Análisis de sortometría para muestras con mejores condiciones de $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ni} + \text{rGO}$ . .....	147
<b>Tabla 5-28:</b> Cálculo de resistividad eléctrica para muestras de $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4 \%$ y $\text{Co}_3\text{O}_4$ $x = 4 \%$ + rGO obtenidas por la técnica hidrotermal. ....	150
<b>Tabla 5-29:</b> Cálculo de resistividad eléctrica para muestras de $\text{Co}_3\text{O}_4$ $x = 4 \%$ y $\text{Co}_3\text{O}_4$ $x = 4 \%$ + rGO obtenidas por la técnica sol-gel. ....	151
<b>Tabla 5-30:</b> Longitud de las microestructuras obtenidas en función a las condiciones de anodizado. .....	156
<b>Tabla 6-1:</b> Comparación de respuesta de detección de sensores expuestos a vapor acetona de las muestras obtenidas por el método sol-gel. Respuesta en tiempo y en porcentaje. ....	166
<b>Tabla 6-2:</b> Comparación de respuesta de detección de sensores a vapor acetona de las muestras obtenidas por el método hidrotermal. Respuesta en tiempo y en porcentaje. ....	167
<b>Tabla 6-3:</b> Cálculo del diámetro del halo de inhibición de la muestra II de <i>E. coli</i> . ....	174
<b>Tabla 6-4:</b> Cálculo del diámetro del halo de inhibición de la muestra II – <i>S. aureus</i> . ....	176
<b>Tabla 7-1:</b> Diseño de experimentos para determinar la mejor condición de área superficial específica por medio de la técnica sol-gel.....	191
<b>Tabla 7-2:</b> Diseño de experimentos para determinar la mejor condición de área superficial específica por medio de la técnica hidrotermal. ....	192

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$a$	Parámetro de red	Å	Ec. 3.2
$A$	Área	$\text{m}^2$	$\iint dx dy$
$A_g$	Área transversal de la fase gaseosa	$\text{m}^2$	Ec. 3.2
$A_s$	Área transversal de la carga a granel	$\text{m}^2$	Ec. 3.6
$\mathbf{B}$	Campo magnético inducido	Oe	Ec. 3.17
$A_{BET}$	Área de superficie específica	$\text{m}^2/\text{g}$	Ec. 3.16
$c$	Velocidad de vacío	m/s	Ec. 3.4
$E$	Energía	eV	Ec. 3.8
$FWHM$	Ancho a media altura de pico	°	Ec. 3.7
$\mathbf{H}$	Campo magnético aplicado	Oe	Ec. 3.17
$h$	Constante de Planck	eV s	Ec. 3.7
$k$	Coefficiente de Absorción	$\text{cm}^{-1}$	Ec. 3.10
$M$	Número de coordinación	-	Ec. 2.1
$\mathbf{M}$	Magnetización	emu/g	Ec. 3.17
$pm$	Picómetro	1	Tabla 1-1
$R$	Constante de gas	J/(mol K)	Ec. 2.2
$S$	Solubilidad de la sustancia sólida	m/l	Ec. 2.2
$s$	Coefficiente de dispersión	-	Ec. 3.6
$z$	Número de coordinación	-	Ec. 2.8

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\lambda$	Longitud de Onda	nm	Ec. 3.1
$\theta$	Ángulo de incidencia/reflexión	°	Ec. 3.1
$d\varphi$	Potencia de radiación	-	Ec. 3.12
$d\Omega$	Haz cónico de ángulo sólido	-	Ec. 3.12
$\Delta_G$	Cambio de energía libre de Gibbs	1	Ec. 2.1
$\Delta_H$	Cambio de entalpia	1	Ec. 2.1
$\Delta_S$	Cambio de entropía	1	Ec. 2.1
$\Delta_E$	Cambio de energía	1	Ec. 3.7
$\epsilon_0$	Permitividad en vacío	-	Ec. 3.12
$\nu$	Frecuencia	Hz	Ec. 3.7

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
$a_2$	Actividad de la sustancia sólida
$AB_2O_4$	Fórmula genérica de espinela
AC	Ácido cítrico
$Al_2O_3$	Corundum
AM	Azul de metileno
$Bi_2O_3$	Óxido de Bismuto
BSE	Electrones retrodispersados
CIF	Archivos de información cristalográfica
CNT	Nanotubos de carbono
COD	Base de datos abierta de cristalografía
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
Co	Cobalto
CoO	Monóxido de cobalto
$Co_3O_4$	Tetraóxido de cobalto
$Cu_2O$	Óxido cuproso
CVD	Deposición Química de Vapor
DSC	Calorímetro de barrido diferencial
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía
EG	Etilenglicol
FCC	Estructura cúbica centrada en las caras.
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GL	Glicerol
H	Campo magnético aplicado
HF	Ácido fluorhídrico
MOF	Estructuras metalorgánicas
N	Número de coordinación
$NiCo_2O_4$	Cobaltita de níquel
$NH_4F$	Fluoruro de amonio
Ni	Níquel
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
PM	Peso molar
PVD	Deposición Física de vapor
$Q_2$	Calor de disolución de un mol
R	Grupo alquilo
rGO	Óxido de grafeno reducido
$R_1$	Ruta 1
$R_2$	Ruta 2
REA	Reacción de evolución de oxígeno
$SiO_2$	Óxido de Silicio
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
S	Solubilidad de la sustancia sólida
SE	Electrones secundarios
TGA	Analizador termogravimétrico térmico
UV-Vis	Ultravioleta-visible.

## Introducción

La introducción a la nanotecnología ha revolucionado el campo de la ciencia, recientemente, se han realizado grandes esfuerzos para analizar diversos materiales que se creían inactivos en diferentes aplicaciones tecnológicas. Gracias a la combinación de campos como la química, física, biología y la ingeniería se pueden manipular y controlar materiales de tamaño atómico y molecular para diferentes tipos de sistemas. Algunas propiedades únicas de las nanoestructuras tales como: relación de área superficial, aumento de emisión óptica y absorción por transferencia de electrones de un estado a otro, son útiles para aplicaciones químicas, de detección, dispositivos optoelectrónicos entre otros [1]. En los últimos años el óxido de cobalto entre diversos tipos de óxidos metálicos ha atraído un gran interés debido a sus excepcionales propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas entre otras [2], además de ser un candidato prometedor para aplicaciones electroquímicas [3]. Las nanoestructuras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y los nanocompuestos basados en el mismo se han usado de manera intensiva como material en electrodos eficientes en aplicaciones tales como la detección de contaminantes del agua, compuestos a base de fenol, colorantes, blanqueadores, sales, pesticidas, insecticidas, metales, además en la detección de moléculas biológicas como la serotonina (5-HT), la dopamina (DA), el ácido ascórbico (AA) [4] etc.

Los óxidos metálicos demostraron ser una buena opción para una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades catalíticas [5], mecánicas [6], eléctricas [7], optoelectrónicas [8]. Además, poseen una buena adaptación para exhibir características puntuales bajo una condición específica como: temperatura, frecuencia, presión, dopaje, polarización o modificación por estequiometría [9]. Las nanoestructuras de óxidos de metal y películas finas son esenciales en el diseño de dispositivos funcionales, las cuales se sintetizan mediante métodos de deposición, por ejemplo, precursores líquidos, gaseosos, de vapor ionizado o plasma [10][11]. Entre estas opciones, los métodos de síntesis basados en precursores líquidos son los más atractivos debido a atributos tales como la velocidad, baja temperatura, sin vacío, rentabilidad y escalamiento [12]. Se ha descubierto que las propiedades magnéticas, ópticas, catalíticas y electrónicas del nanomaterial dependen en gran medida de su cristalinidad, tamaño, estructura y morfología [13]. Los nanomateriales tienen aplicaciones en el área de la nanomedicina, nanofabricación, nanopartículas entre otras, donde los efectos cuánticos a una escala tan pequeña son importantes para determinar las propiedades y características del material, dando lugar a morfologías de tipo: esférico, tubular, de forma irregular en formas fusionadas agregadas o aglomeradas [14]. Los semiconductores nanoestructurados han atraído y seguirán atrayendo atención debido a aplicaciones tecnológicas y propiedades especiales. Los óxidos de metales de transición ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ) se han estudiado intensamente y se descubrió que estos óxidos desempeñan un papel crucial en el campo de

la química, la física y la ciencia de los materiales, gracias a que experimentan transiciones de fase con un comportamiento estructural, electrónico y magnético interesante [15].

Se puede formar una gran variedad de compuestos de óxido a partir de elementos metálicos que pueden adoptar una enorme cantidad de geometrías estructurales con una distribución electrónica que puede exhibir carácter metálico, semiconductor o aislante. Las nanoestructuras de óxido de metal debido a sus propiedades y funcionalidades generalizadas se destacan como una de las clases de materiales más comunes, diversas y ricas, entre los grupos más versátiles de nanoestructuras de semiconductores [16].

El uso de materiales a nanoescala en aplicaciones de detección está creciendo rápidamente con resultados prometedores, tecnologías basadas en nanotubos, óxidos metálicos nanoestructurados, polímeros y varios materiales se están funcionalizados con especies químicas y biológicas para identificar selectivamente analitos específicos. Estas tecnologías están llevando a monitoreo ambiental con componentes cada vez más pequeños y capaces de detectar compuestos volátiles como amoníaco, óxidos de nitrógeno, peróxido de hidrógeno, hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles y otros gases potencialmente peligrosos [17]. Estos materiales a nanoescala pueden sintetizarse por diversos procesos en los que se destacan algunos como, como la técnica sol-gel y la deposición metal-orgánica, que se usan comúnmente para el crecimiento de películas delgadas de óxido de metal. Los métodos de coprecipitación hidrotermal, sonoquímico, deposición electroquímica, son más populares para la síntesis de óxidos nanoestructurados. En todos estos métodos, el tratamiento térmico o recocido de las capas o nanoestructuras precursoras derivadas de la solución suele ser necesario para obtener los materiales con las propiedades y morfología deseadas [18].

Algunas características de gran relevancia como alta respuesta, medición electrónica simple y compatibilidad para su integración con dispositivos electrónicos son necesarias para el desarrollo de diversas aplicaciones [19]. El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  también se han utilizado en sensores de gas [20] debido a su excelente sensibilidad hacia varios gases nocivo y su velocidad de recuperación a baja concentración [21]. Otras aplicaciones incluyen dispositivos electrónicos recargables [22], en el campo de la catálisis heterogénea [23], supercondensadores [24]. Además, los nanocompuestos basados en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  proporcionan características prometedoras para la detección de serotonina [25].

El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un semiconductor tipo p, que ha sido estudiado como catalizador, semiconductor magnético, en almacenamiento de energía y sensor de gas. Las micro/nanoestructuras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para rendimiento en la detección de gas están fuertemente relacionadas con el área de superficie, la naturaleza porosa y las morfologías [26]. Sin embargo, el tetraóxido de cobalto es un tipo de semiconductor que sufre de baja conductividad, bajo problema de transporte de iones, baja estabilidad en comparación con metales (Au, Ag, Pt). Para mitigar estos problemas, se han utilizado otros métodos como dopaje con metales, plataformas conductoras (grafeno, nanotubos de carbono y

polímeros conductores) y nanocompuestos fabricados con  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que mejora las propiedades físicas y fisicoquímicas de este compuesto [1]. Por tanto, en el presente trabajo se decidió emplear níquel como dopante. Investigaciones recientes han demostrado que la formación de estructuras híbridas basadas en óxido de cobalto mediante la introducción de algún compuesto de carbono (nanocarbono, grafeno y los nanotubos de carbono) se convierte en otro enfoque eficaz para resolver problemas críticos asociados al  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Se cree que las estructuras híbridas pueden aprovechar al máximo la alta capacidad de los óxidos de cobalto y el excelente rendimiento del ciclo de los materiales aditivos [27]. Con base en estas investigaciones previas se empleó el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dopaje de níquel y adición de óxido de grafeno reducido.

En ese mismo contexto, la técnica de anodización electroquímica constituye un proceso directo y prometedor que conduce a nanoestructuras ordenadas que, bajo condiciones correctas conllevan a sistemas porosos altamente ordenados [28]. La anodización se puede aplicar a una amplia gama de metales de transición o aleaciones para formar estructuras de poros, nanotubos u otras estructuras de óxido altamente alineados [29]. Por lo tanto, la fabricación confiable de nanomateriales a base de óxido de cobalto bien diseñados es aún compleja y sigue siendo un desafío importante. En distintos campos se persigue constantemente el diseño de nanomateriales a base de óxido de cobalto para electroquímica [30], debido al potencial prometedor de este óxido, la investigación sobre este tipo de materiales ha ido aumentando de manera progresiva en los últimos años. Por esta razón, en este trabajo se sintetizó el material nanoestructurado de óxido de cobalto dopado con níquel en una primera etapa, por el método sol-gel e hidrotermal, realizando estudios y caracterizaciones pertinentes. En la segunda etapa se adicionó al  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  óxido de grafeno reducido (rGO) se analizaron sus propiedades, posteriormente, se realizó el proceso de anodización electroquímica sobre láminas de cobalto altamente puras con el fin de lograr el crecimiento de estructuras y evaluar el comportamiento del mismo en función de las condiciones empleadas. Finalmente se realizó una comparación del rendimiento sensible en detección de gases de etanol y acetona a través de pruebas de resistencia eléctrica sobre las muestras con mayor área superficial obtenidas por las técnicas sol-gel e hidrotermal.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la presente investigación, las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$   $x = 4 \%$  por medio las técnicas sol-gel e hidrotermal mostraron los mejores resultados de área superficial específica para el desarrollo de sensores en la detección de acetona. El efecto sinérgico del dopaje con Ni y la adición de rGO al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  permitió la creación de sitios activos para absorción, un material mesoporoso así como una variación en el tamaño de poro. A partir de las respuestas de sensado y evaluación bactericida se concluye que la muestra  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4 \%$  + rGO sintetizada por la técnica sol gel tuvo una respuesta altamente efectiva contra *Staphylococcus Aureus* y *Escherichia Coli* y logró la mayor respuesta/recuperación en la detección de acetona relacionada con la morfología nanoflor obtenida.



# Objetivos

## Objetivo General

Estudiar las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas de nanoestructuras de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con níquel para detección de gases.

## Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar el material nanoestructurado a base de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con níquel por medio de las técnicas sol gel e hidrotermal.
- Analizar la influencia de temperatura en la síntesis del óxido de cobalto y el efecto de concentración de níquel sobre la microestructura, morfología y composición química del compuesto.
- Obtener electrodos nanoestructurados de óxido de cobalto con níquel utilizando el proceso de anodización electroquímica.
- Comparar el rendimiento sensible del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con níquel/ rGO.

# 1. Marco Teórico

## 1.1 Óxidos de Metal de Transición

Los óxidos son compuestos iónicos en los que pequeños cationes metálicos altamente cargados están incrustados en una red de aniones de oxígeno. En la Tabla 1-1 se enuncian los radios iónicos de los cationes  $3d$  comunes y otros que pueden incorporarse en las estructuras de óxido. Los cationes ocupan sitios octaédricos o tetraédricos y crean cierta distorsión de sitio. Hay dos intersticios tetraédricos y un intersticio octaédrico para cada oxígeno en el parámetro de red; para que solo una fracción de ellos pueda llenarse. Los cationes más grandes como  $\text{Sr}^{2+}$  o  $\text{La}^{3+}$  tienen radios iónicos comparables a los del oxígeno, y a menudo sustituyen los iones de oxígeno en la red compacta densa con una coordinación de oxígeno de 12 veces [31].

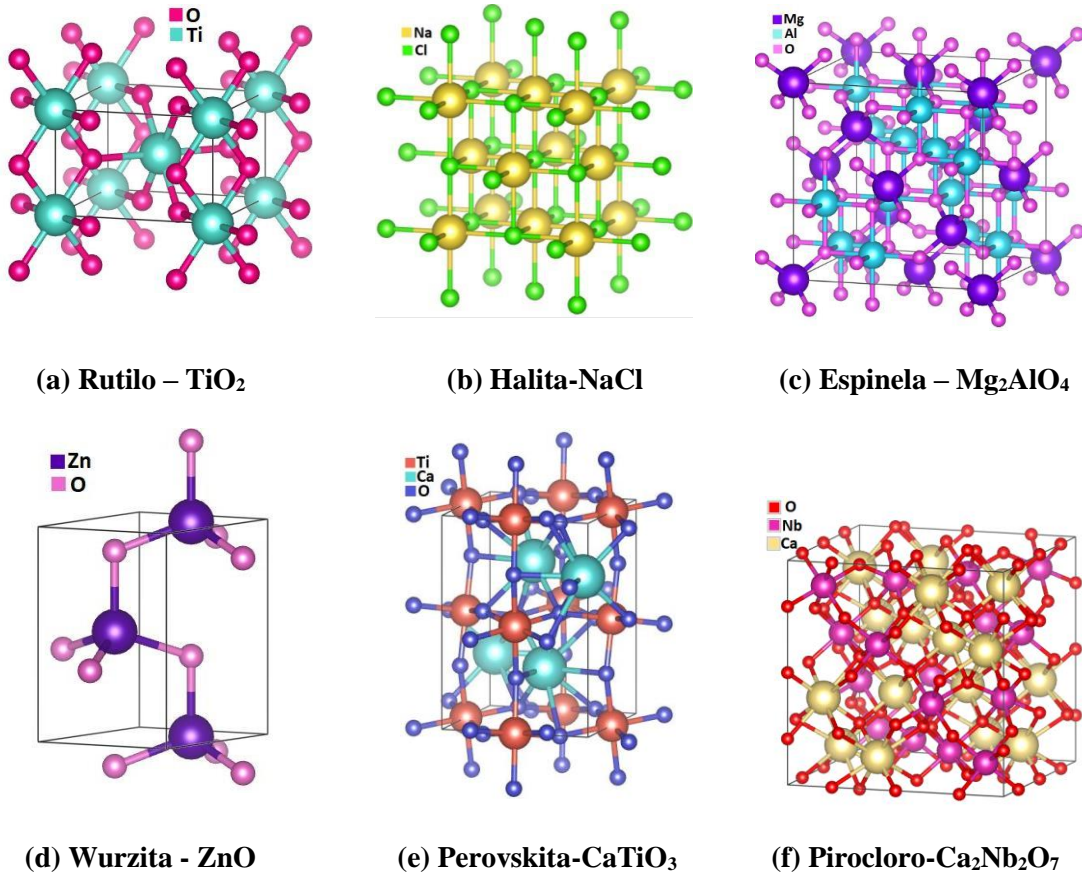
**Tabla 1-1:** Radios iónicos de cationes en óxidos. Adaptado de [31].

Tetraédrico cuádruple	pm	Octaédrico séxtuple	pm	Octaédrico séxtuple	pm	12 veces la sustitución de pm	pm
$\text{Mn}^{2+}$	53	$\text{Cr}^{4+}$ $3d^2$	55	$\text{Ti}^{3+}$ $3d^1$	67	$\text{Ca}^{2+}$	134
$\text{Zn}^{2+}$	60	$\text{Mn}^{4+}$ $3d^3$	53	$\text{V}^{3+}$ $3d^2$	64	$\text{Sr}^{2+}$	144
$\text{Al}^{3+}$	41	$\text{Al}^{3+}$	54	$\text{Cr}^{3+}$ $3d^3$	62	$\text{Ba}^{2+}$	161
$\text{Fe}^{3+}$	52	$\text{Mn}^{2+}$ $3d^5$	83	$\text{Mn}^{3+}$ $3d^4$	65	$\text{Pb}^{2+}$	149
$\text{Si}^{4+}$	40	$\text{Fe}^{2+}$ $3d^6$	78(61)	$\text{Fe}^{3+}$ $3d^5$	64	$\text{Y}^{3+}$	119
		$\text{Co}^{2+}$ $3d^7$	75(65)	$\text{Co}^{3+}$ $3d^6$	61(56)	$\text{La}^{3+}$	136
		$\text{Ni}^{2+}$ $3d^8$	69	$\text{Ni}^{3+}$ $3d^7$	60	$\text{Gd}^{3+}$	122

Los óxidos de metal de transición existen en variadas formas cristalográficas, generalmente los radios iónicos de los metales de transición son menores que los de oxígeno, por lo tanto, estos iones de  $\text{O}_2$  están compactados con los iones metálicos más pequeños situados en los agujeros octaédricos y tetraédricos entre los iones de oxígeno. Los elementos metálicos tienen la capacidad de formar una amplia variedad de óxidos a través de diferentes métodos de síntesis. Las capas  $d$  de los óxidos de metal de transición se encuentran parcialmente llenas, a diferencia de las capas de iones metálicos positivas que siempre están completamente llenas de electrones, esta estructura única de los óxidos metálicos determina las características del material, ya sea aislante o semiconductor [32].

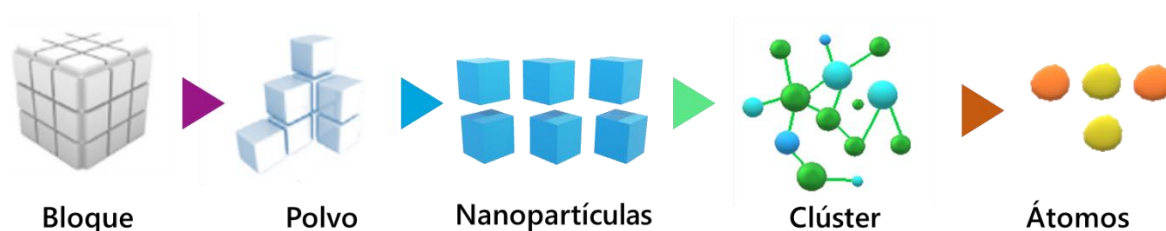
Distintos estados de los óxidos de metal de transición involucran estados ferromagnéticos y semiconductores, como resultado, las características distintivas de estos óxidos permiten su amplio

uso en aplicaciones diversas exhibiendo propiedades térmicas, catalíticas, mecánicas y fotoquímicas únicas [33]. Algunos de los tipos más estudiados y comunes de estructura de óxido se observan en la Figura 1-1, estas estructuras abarcan los elementos más empleados y se enuncian por el nombre de un tipo de material que incluyen: wurzita, rutilo, halita, corundum, perovskita y garnetita.



**Figura 1-1:** Principales tipos de estructuras de óxidos. Realizado en Vesta.

Una característica de los óxidos de metal nanoestructurados incluye el desarrollo de diseños a nivel nanométrico con distintas morfologías y disposiciones tal como se observa en la Figura 1-2, otras características incluyen buena compatibilidad biológica y alta eficiencia catalítica. Los óxidos de metal se caracterizan por su buen comportamiento en aplicaciones de detección, siendo un atributo relevante, con múltiples aplicaciones incluyendo el desarrollo de sensores, dada una alta sensibilidad y capacidad de operación en ambientes hostiles, superando a otros sensores químicos en su confiabilidad y durabilidad [34].



**Figura 1-2:** Descripción general de nanoestructuras óxido de metal.

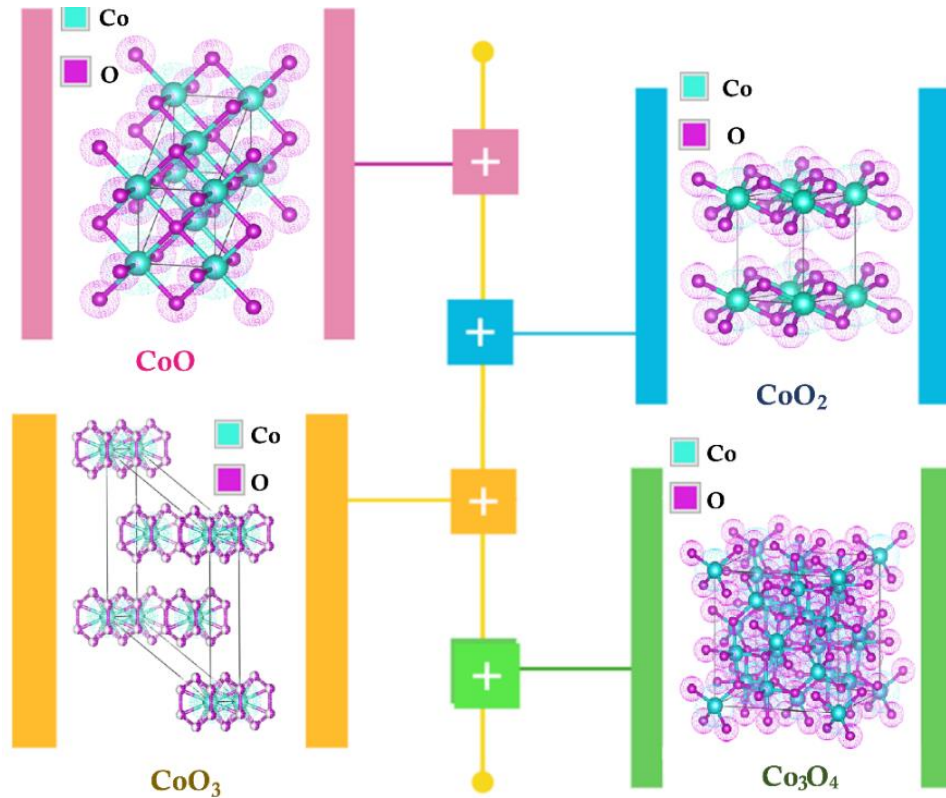
Los semiconductores de óxido metálico nanoestructurado muestran excelentes propiedades químicas y físicas, así como una estructura única, y una banda prohibida amplia ideal para una extensa gama de propiedades electrónicas. Estas características permiten el desarrollo de tecnologías de detección que han demostrado un tiempo de respuesta/recuperación rápido y eficiente, excelente selectividad a baja temperatura de funcionamiento y la capacidad de funcionamiento independientemente de la temperatura [33]. La síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos ha despertado un gran interés debido a la necesidad de mejorar la estabilidad de nanomateriales con propiedades optimizadas y reproducibles relacionado con un mejor control de microestructura así como propiedades funcionales que permitan su aplicación en diversos campos y la fabricación de diversos dispositivos de un menor tamaño y mayor eficiencia [1], para ello el desarrollo de diversos métodos químicos y físicos se han perfeccionado con el objetivo de lograr una síntesis de nanopartículas óptima.

Por tanto, el diseño de un método eficiente para la síntesis de nanopartículas de óxido metálico ha sido un reto, teniendo en cuenta que la morfología y composición deseadas son parámetros difíciles de controlar en el campo de la nanociencia y la nanotecnología. Métodos físicos incluyen evaporación térmica, depósito de láser pulsado [35], co-sputtering [36], [37], deposición de vapores químicos metal-orgánicos [38], dentro de los métodos químicos se encuentran: co-precipitación [39], hidrotermal/solvotermal, sol-gel, sonoquímico [40], deposición electroquímica entre otros. Características como la concentración de reactivos, tiempo de reacción, el orden de adición de los reactivos a la solución, la temperatura, el pH, la viscosidad y la tensión superficial de la solución tienen una influencia importante en el producto final. Ventajas de estos métodos incluyen una baja temperatura de reacción, alta pureza, distribución estrecha del tamaño de partícula, escalabilidad y control sobre las condiciones de síntesis [41].

### 1.1.1 Óxido de Cobalto

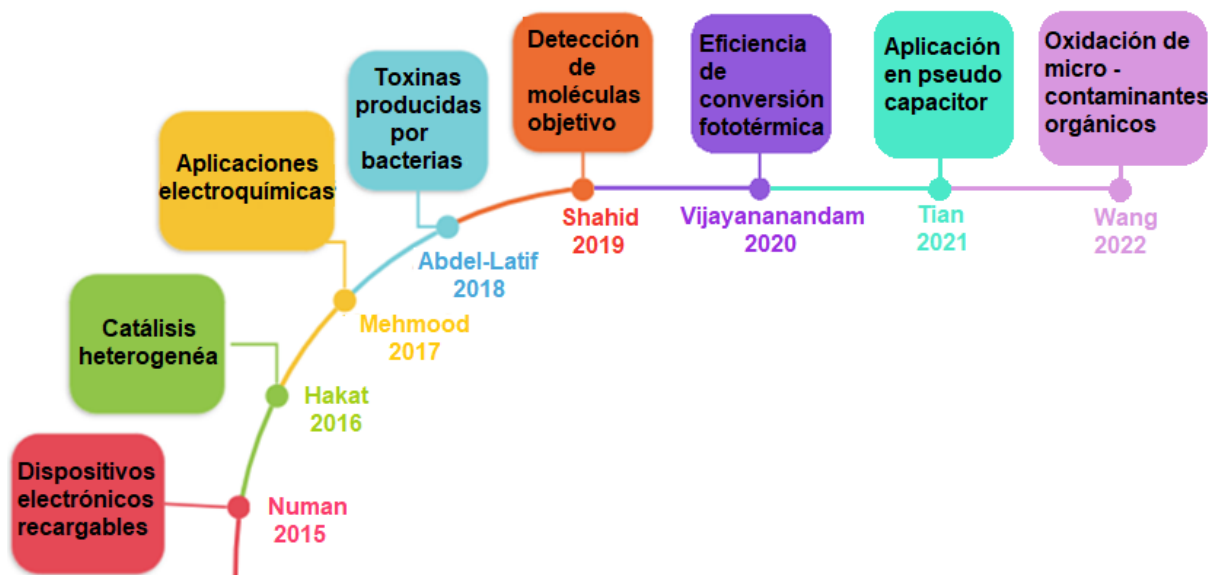
Óxidos estequiométricos y no estequiométricos se han desarrollado a partir de óxido de cobalto, lo que implica una valencia mixta de cobalto y la presencia de vacantes de oxígeno [42]. El cobalto forma tres óxidos: monóxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ), trióxido de cobalto ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) y tetraóxido de tricobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Los óxidos comerciales suelen ser mezclas de los anteriores.

Se han utilizado otras técnicas para obtener óxidos de cobalto con mayor valencia como  $\text{CoO}_2$  [43], y otras estructuras compuestas para  $\text{CoO}_3$  [44]. La Figura 1-3 muestra las estructuras cristalográficas de algunos óxidos de cobalto  $\text{CoO}$  [45],  $\text{CoO}_2$  [46],  $\text{CoO}_3$  [44],  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [47]. Este óxido tiene una estructura electrónica compleja reflejada en la fotoemisión de cobalto a nivel del núcleo de cobalto, así como en su valencia. El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tiene una estructura con  $\text{Co}^{3+}$  coordinado octaédricamente y  $\text{Co}^{2+}$  coordinado tetraédricamente.



**Figura 1-3:** Estructuras del óxido de cobalto. Realizado en Vesta.

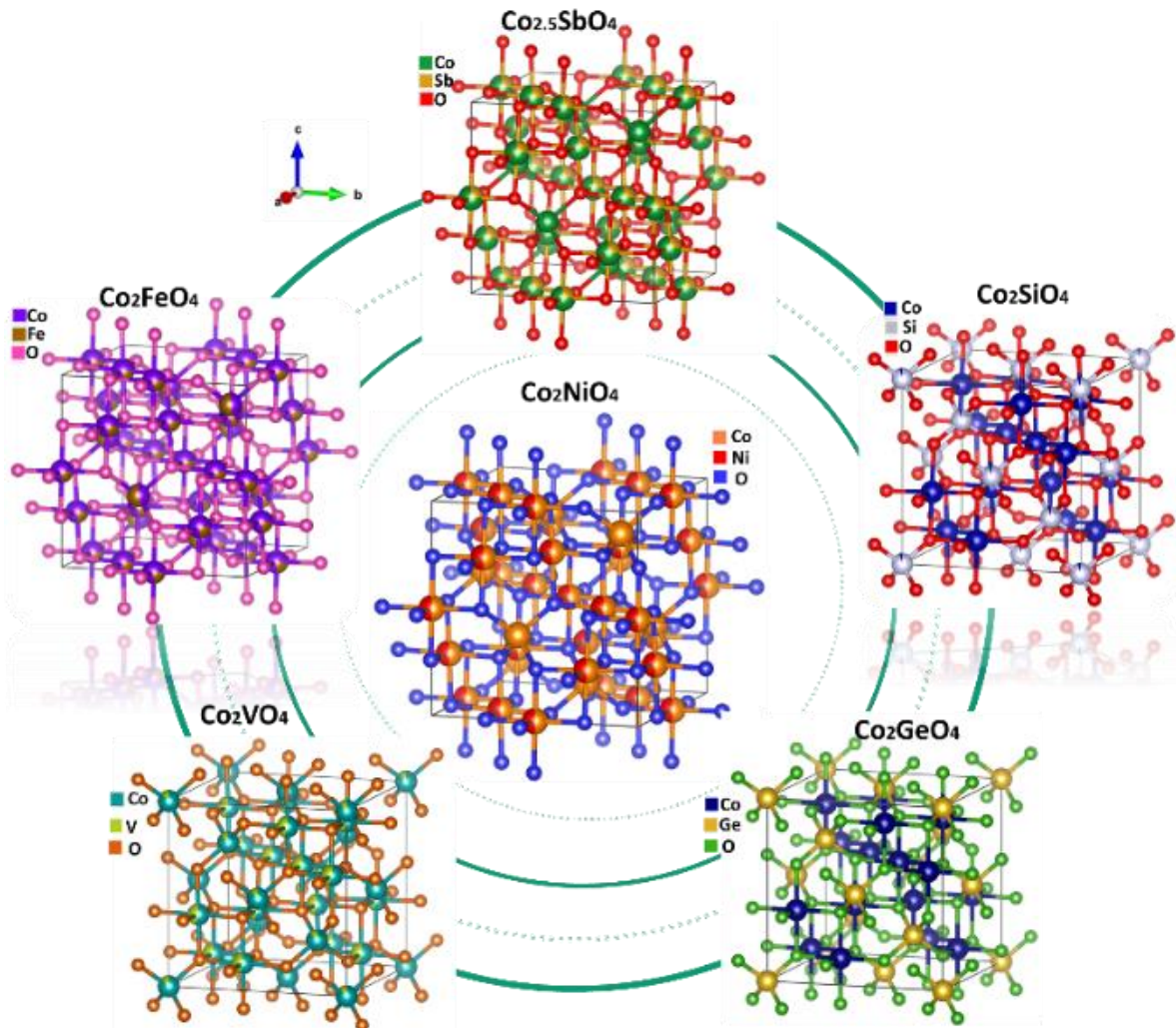
El tetraóxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se ha utilizado ampliamente en muchos campos incluyendo aplicaciones prometedoras, como las baterías de Li-S [48], reacción de reducción de oxígeno (ORR), reacción de evolución de oxígeno (REA) [49], celdas electroquímicas para detección [50], supercondensadores [51] [52], electrólisis del agua [53], sensores de gas [54][55], almacenamiento de energía como materiales anódicos, dispositivos electrónicos, emisiones de campo [56][57]. En la Figura 1-4 se observan algunas de estas aplicaciones del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en orden cronológico. El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  también se conoce como un buen catalizador para la oxidación de óxido de carbono, alcanos (propano) y tolueno [58], las respuestas de detección de gases en estas nanopartículas fueron evidentemente más altas en nanoestructuras con cierto grado de aglomeradas [59]. Este óxido es fácilmente accesible y es la forma termodinámicamente estable de óxido de cobalto a temperatura ambiente, con una fácil obtención y una de las fases más conocidas.



**Figura 1-4:** Algunas aplicaciones del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en orden cronológico.

Como es conocido, los minerales de espinela tienen la fórmula genérica  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde A es un catión con una carga 2+ y B con cargas 3+. Los átomos de oxígeno en una espinela están dispuestos en una estructura cúbica compacta, y los cationes A y B ocupan algunos o todos los sitios octaédricos y tetraédricos en la red [55], por tanto, las propiedades de detección de gas de micro y nanoestructuras del óxido de cobalto cambiarán con las configuraciones ajustadas. En la Figura 1-5 se observan modificaciones en la estructura espinela del cobalto con Sb, Fe, Si, V, Ge y Ni.

El  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  en fase espinela sintética fue estudiado para evaluar el efecto de la presión sobre parámetros de red con valores de 8.139 Å a 23 °C [60]. Se estableció una correlación entre la estabilidad de fase estructural y las propiedades magnéticas del  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$  con tamaño de partícula de 25 a 45nm [61]; para el  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  se unieron cationes de cobalto electroactivos con cadenas atómicas de vanadio donde los cationes  $\text{Co}^{2+}$  en los sitios octaédricos toman el estado de spin bajo [62]. En la Tabla 1-2 se observan compuestos adicionales de espinelas a base de cobalto, sus características más relevantes y métodos de obtención en los que se destacan método de zona flotante, intercambio de cationes, entre otros. [47]



**Figura 1-5:** Principales espinelas a base de cobalto.

El tamaño reducido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que se ha logrado obtener y las estructuras porosas no solo pueden aumentar el área superficial específica, sino que también mejoran la superficie expuesta a las moléculas de gas objetivo. En la literatura a menudo se afirma que la presencia de un segundo componente ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  etc) tiene un efecto sinérgico en diversos aspectos incluyendo el rendimiento de la detección de gases [63].

Se ha encontrado que la sustitución de compuestos de cobalto en sistemas de níquel puede contribuir al aumento de la conductividad electrónica y además mejorar el rendimiento electroquímico de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  al incrementar la densidad, conductividad y rugosidad del sitio activo; a partir de esto es posible mejorar la actividad catalítica en diversas aplicaciones incluyendo el rendimiento de catalizadores a temperaturas bajas.

**Tabla 1-2:** Compuestos espinelas a base de cobalto y sus características.

Comp.	Método obtención	Características	Ref.
$\text{Co}_2\text{SiO}_4$	Método de la zona flotante	Crecimiento de cristales de silicato de cobalto. Densidades de dislocación en del orden de $105\text{--}106\text{ cm}^{-2}$ Cristales con $30\text{--}60\text{ mm}$ de longitud y $6\text{--}10\text{ mm}$ de diámetro.	[64]
$\text{Co}_2\text{VO}_4$	Método de intercambio de cationes	Unión de cadenas atómicas de vanadio metálico con cationes de cobalto electroactivos. Rendimiento superior atribuida a su única configuración electrónica dónde los cationes $\text{Co}^{2+}$ coordinados octaédricamente tomando el estado LS con una ocupación de electrones ideal ( $E_{g1}$ )	[62]
$\text{Co}_2\text{FeO}_4$	Aleación mecánica y recocido	El $\text{Co}_2\text{FeO}_4$ posee un carácter ferrimagnético independiente de la estabilidad de la fase estructural. Se encontró una coexistencia de dos fases ferromagnéticas, excepto a $900\text{ }^\circ\text{C}$ . En las posiciones de red del hierro a distintas temperaturas los átomos de cobalto no se difunden uniformemente.	[61]
$\text{Co}_2\text{GeO}_4$	Síntesis de flujo hidrotérmico/	Capacidad específica de $240\text{ mAh g}^{-1}$ . Tamaño de partícula promedio de $17\pm 5\text{ nm}$ . Variedad de morfologías especialmente esféricas o cúbicas. El compuesto presenta un rendimiento deficiente en función a las pruebas de velocidad de escaneo.	[65]
$\text{Co}_2\text{CuO}_4$	Método solvotermal	Mayor actividad catalítica hacia la activación de peroxmonosulfato (PMS) debido a la presencia de " $\text{Co}^{2+}$ " en la superficie del catalizador y la reactividad catalítica combinada de cobre y cobalto	[66]
$\text{Co}_2\text{ZnO}_4$	Ruta de procesamiento acuoso a baja temperatura	En función del comportamiento calorimétrico, el compuesto indica cambios en la temperatura y composición. Los valores de entalpía de mezcla que excede valores registrados previamente.	[67]
$\text{Co}_2\text{LiO}_4$	Método sol-gel asistido con ácido poli-acrílico (PAA)	Comportamiento paramagnético sin indicación de ordenamiento magnético hasta $5\text{ K}$ . Formación de una fase de espinela metaestable en la red.	[68]
$\text{Co}_2\text{MnO}_4$	Vía de deposición / precipitación in situ	La inclusión de paladio en la estructura espinela mejora visiblemente la reducibilidad de los catalizadores, además de observarse mejor estabilidad de ciclo rendimiento catalítico en la oxidación de metano para el $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ .	[69]
$\text{Co}_2\text{NiO}_4$	Deposición física de vapor	Se observo una alta conductividad de hasta $204\text{ S/cm}$ en películas delgadas de $\text{Co}_2\text{NiO}_4$ , así como potencialmente aplicable en dispositivos optoelectrónicos.	[70]

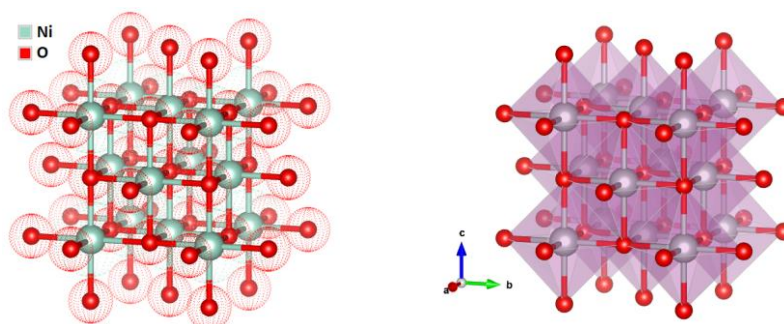
Los óxidos de cobalto y/o níquel constituyen un tipo de materiales promisorios, recientemente, el óxido de cobalto se ha estudio con el dopaje de níquel para aplicaciones de mejora en actividad catalítica, evaluación de rendimiento para conversión fototérmica solar, rendimiento capacitivo etc. por algunos métodos de síntesis tales como hidrotérmal y deposición química de vapor [71]. La morfología, estequiometría, porosidad, así como las fases y composición elemental son influenciados



directamente por el dopaje con un elemento adicional. En la presente investigación se eligió níquel para el dopaje teniendo en cuenta características con el cobalto que incluyen: radios iónicos y estados de oxidación similares, cumplen el principio de electroneutralidad. El dopaje de Ni puede mejorar el rendimiento electroquímico de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  al mejorar la densidad, conductividad y la aparición de sitios activos.

### 1.1.2 Óxido de Níquel

El níquel puede existir en los estados de oxidación de 0, 1+, 2+, 3+ y 4+. Además de los compuestos simples, el níquel forma una variedad de complejos de coordinación, con posiciones octaédricas de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  tal como se observa en la Figura 1-6. Esta estructura conceptualmente simple se conoce como sistema cúbico. Los óxidos de níquel no son muy populares como materiales de detección de gases. Solo se informa la fase de NiO para aplicaciones de detección. La superficie de óxido es inerte a las especies gaseosas de  $\text{O}_2$ , sin embargo, interactúa fuertemente con la superficie del defecto, desdoblado la estructura del defecto Ni  $3d$  en el borde superior de la banda de valencia [72].



**Figura 1-6:** Estructura del óxido de níquel NiO.

El proceso de preparación del NiO es simple y posee características como una alta estabilidad térmica y química, ideal para aplicaciones electroquímicas y supercondensadores [73]. Nanoestructuras de NiO con diversas morfologías incluyen nanohojas, nanocubos, nanoplaquetas se han sintetizado empleado métodos sonoquímicos, hidrotermal, co-precipitación, sol-gel, fitosíntesis etc, e indican valores de capacitancia en el rango de 120 a 720  $\text{Fg}^{-1}$  [74]. En la Figura 1-7 se observan las morfologías mencionadas con características diversas que incluyen diferentes longitudes y algunas formas irregulares en la superficie que se lograron obtener variando la concentración de reactivos. Evaluación de la temperatura óptima para la obtención de nanoestructuras de NiO con distintas energías band-gap tamaño de partícula se ha analizado para determinar la influencia en propiedades morfológicas y nanoestructurales [75].

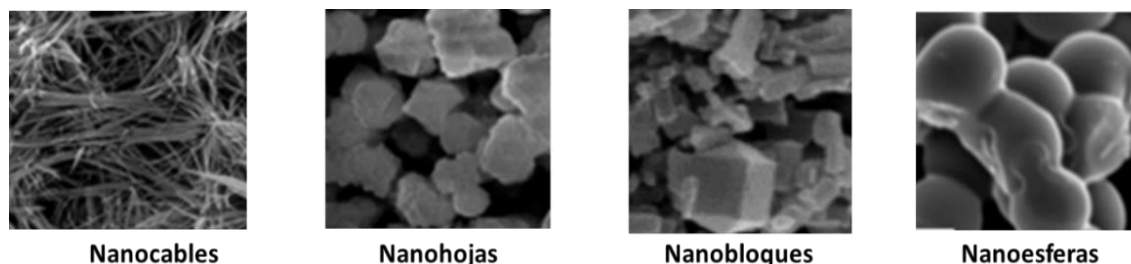


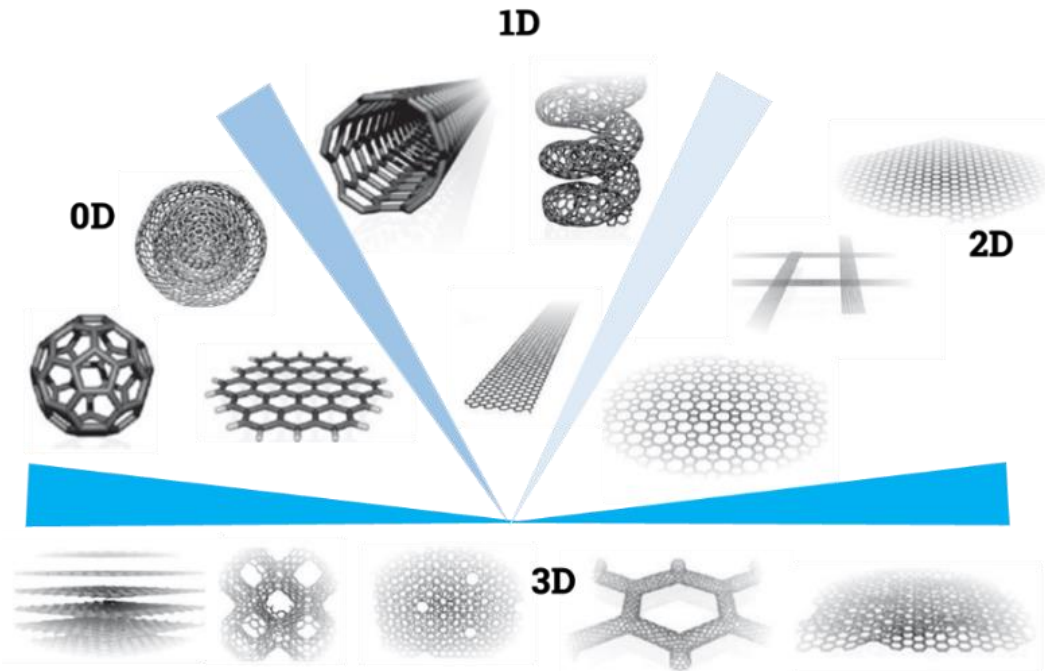
Figura 1-7: Diferentes morfologías del NiO [76].

## 1.2 Grafeno

El grafeno es uno de los materiales más estudiados debido a sus inusuales propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas, que proporcionan aplicaciones potenciales casi ilimitadas [77], como uno de los alótropos del carbono está compuesto de átomos de carbono hibridados  $sp^2$  dispuestos en una red cristalina hexagonal. Tres electrones de valencia de átomos de carbono en grafeno forman enlaces ( $\sigma$ ) con sus vecinos más cercanos, mientras que el cuarto electrón de cada átomo de carbono se localiza en los orbitales  $\pi$  perpendiculares a la lámina plana, forma enlaces altamente deslocalizados con otros. El grafeno es un semiconductor de banda cero y los portadores de carga tienen una masa efectiva muy pequeña, por lo que las movilidades de los portadores son tan altas como  $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  con una densidad de portador de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [78], además posee una resistencia mecánica mayor que el diamante [79].

La posibilidad de obtener el grafeno en fullerenos 0D, enrollarlo en nanotubos de carbono 1D (CNT) y apilarlo en grafito 3D hace que sea el bloque de construcción central para todos los materiales grafiticos [80], En la Figura 1-8 se observan nanoestructuras de carbono hibridado que incluye nanotubos de carbono, nanocintas de grafeno y redes de nanotubos 3D [77]. El grafeno tiene una gran superficie específica de  $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , todos los átomos de una lámina de una sola capa pueden considerarse átomos de superficie capaces de adsorber moléculas de gas proporcionando un área de detección más grande por unidad de volumen ideal para aplicaciones de detección [81]. La interacción entre las láminas de grafeno y los adsorbatos puede llegar a variar las débiles interacciones de Van Der Waals con fuertes enlaces covalentes generando mayor conductividad.

Se empleó óxido de grafeno reducido adicionado al  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ni}$  ya que puede llegar a servir como soporte para dispersar y anclar óxidos metálicos. Los grupos que contienen oxígeno y grafeno aseguran una buena unión e interacciones interfaciales, el efecto sinérgico pueden llegar a tener una influencia en propiedades térmicas, eléctricas, químicas. Los átomos de una lámina de grafeno de una sola capa pueden considerarse átomos de superficie capaces de adsorber moléculas de gas que pueden llegar a proporcionar áreas de detección más grade por unidad de volumen [81].



**Figura 1-8:** Nanoestructuras del carbono. Adaptado de [77].

El grafeno consta de una capa única de átomos de carbono conectados en un patrón hexagonal, extremadamente delgado, liviano y altamente flexible, convirtiéndose en un material atractivo para estudios en el campo de la nanotecnología. Algunas aplicaciones de grafeno tales como superficies antibacterianas [82], aplicaciones biomédicas [83], sensores [84], protección contra la corrosión [85], baterías de metal/óxido de grafeno para la conversión de energía química en electricidad [86], almacenamiento de energía [87], ingeniería de tejidos [88], agentes biológicos [89] y catálisis [15]. El grafeno como soporte 2D tiene la posibilidad de anclar y dispersar óxidos metálicos, gracias al efecto sinérgico puede actuar como plantilla conductora 2D o construyendo una red porosa conductora 3D para mejorar las propiedades eléctricas y vías de transferencia de carga de óxidos puros.

Los grupos que contienen oxígeno en el grafeno aseguran una buena unión con los óxidos metálicos, interacciones interfaciales y contactos eléctricos. En la Figura 1-9 se observa el esquema de modelos estructurales que incluyen el anclaje de nanopartículas de óxido de tamaño nanométrico en la superficie del grafeno, partículas de óxido que están encapsuladas por grafeno, partículas envueltas, modelo en capas alternas de óxido de metal/grafeno y partículas de grafeno metal-óxido mezcladas mecánicamente [90].

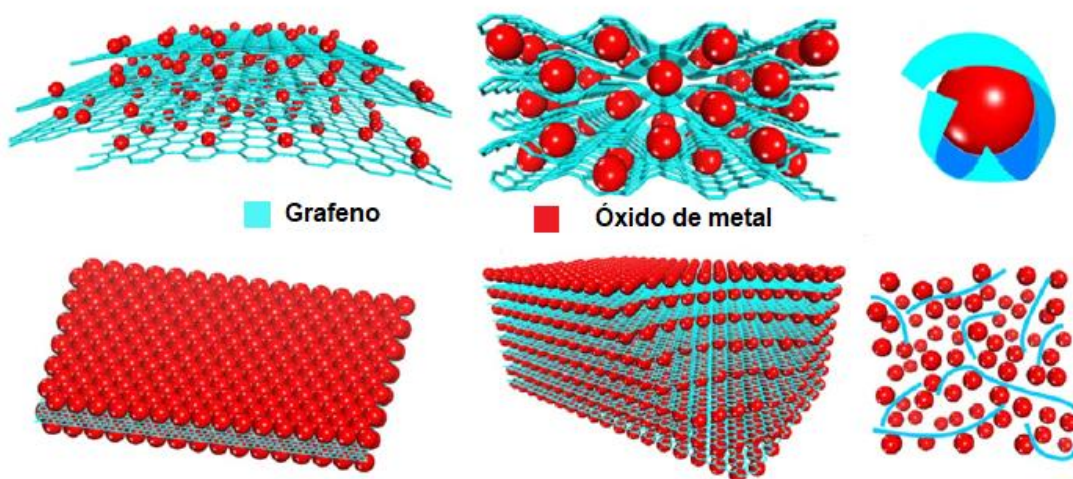
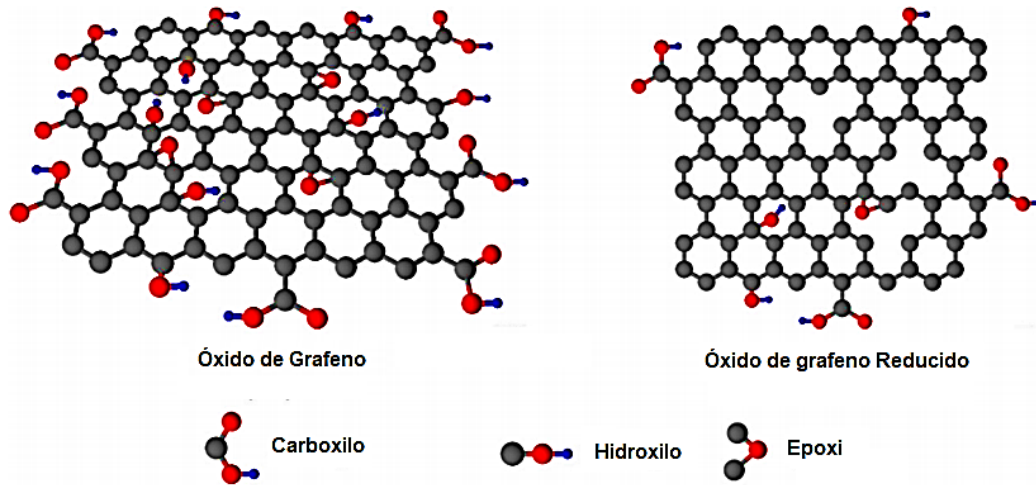


Figura 1-9: Modelos estructurales de grafeno/ metal-óxido. Adaptado de [90].

### 1.2.1 Óxido de Grafeno Reducido

El óxido de grafeno es un compuesto químico no estequiométrico de carbono, oxígeno e hidrógeno en proporciones variables que en gran medida dependen de las metodologías de procesamiento [91][92]. Tal estructura rica en defectos conduce a un conjunto de propiedades únicas y lo hace escalable a aplicaciones diversas a través de tratamientos posteriores, para materiales similares al grafeno derivados de productos químicos, compuestos poliméricos funcionalizados a base de grafeno, sensores, energía fotovoltaica, membranas y materiales de purificación [93].

Sin embargo, en la estructura detallada del óxido de grafeno, sigue siendo amplia y los informes de la literatura todavía están en discusión [94]. Aunque el óxido de grafeno tiene una estructura atómica de una sola capa, la existencia de grupos funcionales de oxígeno unidos a los átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  impacta en su conductividad debido a grupos epoxi e hidróxido en su plano basal [95], tal como se observa en la Figura 1-10, es por esto, que varios métodos de reducción se han desarrollado con el fin de permitir funcionalidades electrónicas eficaces. La reducción del óxido de grafeno es popular y atractiva, además existen varios métodos de reducción que son bastante simples y económicos, a su vez, tiene la calidad suficiente para diversas aplicaciones y es una opción óptima para aplicación de detección de gases gracias a su grupos funcionales y defectos [96].



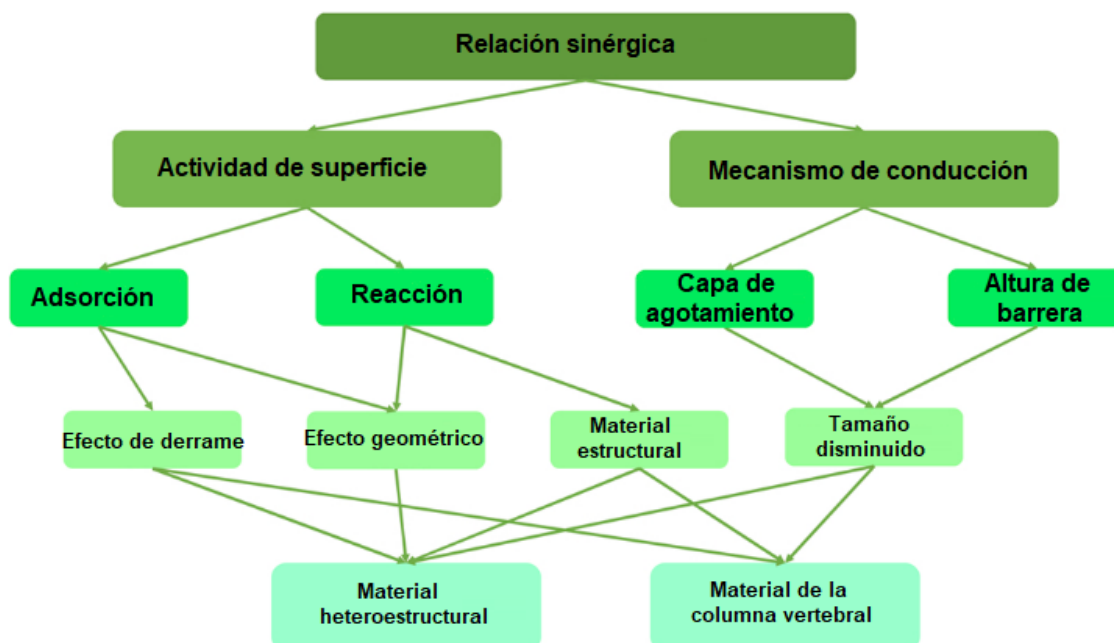
**Figura 1-10:** Estructura del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Adaptado de [95].

### 1.3 Mecanismo de Sensado de Gas

El mecanismo de sensores resistivos se atribuye al cambio de conductividad eléctrica resultante de una interacción física o reacción química que implica: la adsorción de gas, donde los átomos moléculas o iones de gas son retenidos en una superficie, reacción superficial y desorción dada cuando un gas abandona un sólido al alcanzar cierta temperatura [97].

Los procesos involucrados en una interacción específica de gas y óxido de metal pueden incluir la formación de especies intermedias de alta reactividad como átomos disociados, radicales libres, electrones y moléculas excitadas, así como sustancias oxidadas o reducidas. Se tiene en cuenta también el movimiento de las especies intermedias en la superficie a través de la recombinación con otras especies y con el intercambio de electrones se completará el proceso de detección entre los elementos de sensores y el gas a detectar. La velocidad de respuesta del sensor es controlado por el paso más lento que puede ser la adsorción o desorción o incluso las reacciones químicas generadas [98].

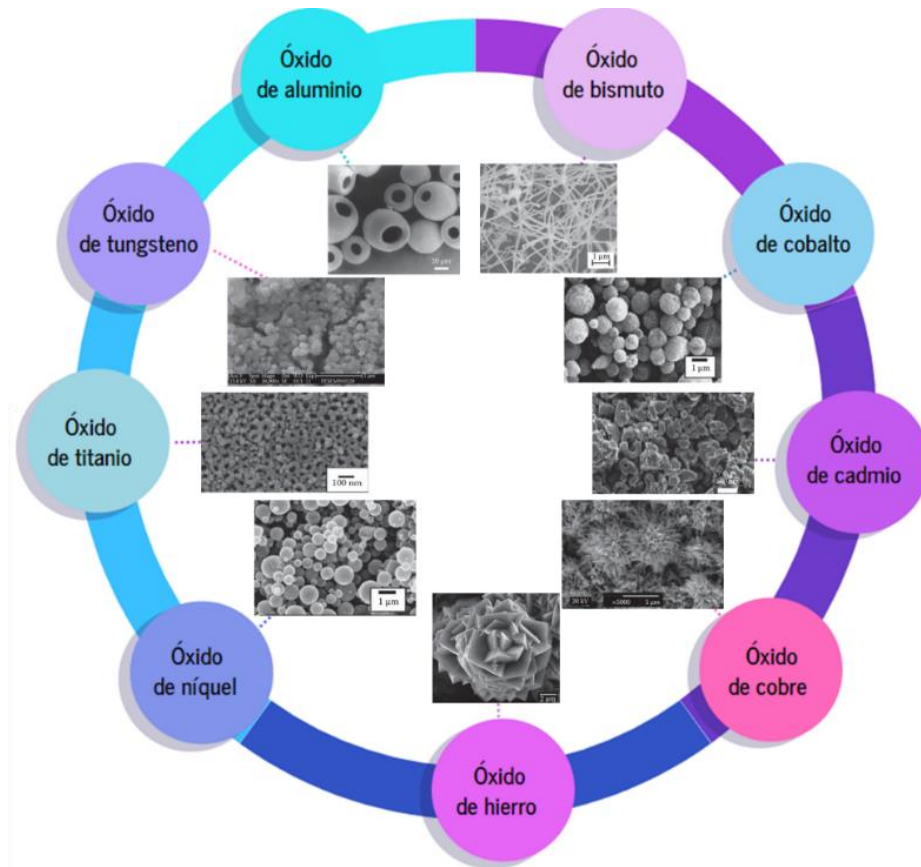
En la Figura 1-11 se observan la relación sinérgica entre la actividad de superficie y el mecanismo de conducción en la detección de gas; partiendo de la heterounión de dos materiales se produce una redistribución de carga, creando un agotamiento de los electrones en un material y la acumulación de electrones. Este efecto puede cambiar el número de portadores de carga, y en el material agotado queda un número pequeño de portadores libres, indicando que el oxígeno adsorbido puede agotar los portadores de carga restantes. Esto genera un cambio medible en la resistencia, cuando el oxígeno adsorbido se elimina a través de reacciones superficiales [99].



**Figura 1-11:** Relación entre la actividad de la superficie y el mecanismo de conducción. Adaptada de [99].

La aplicación de los óxidos en detección también se debe a que su mecanismo de trabajo es la variación de la conductividad eléctrica de la superficie en presencia de un entorno gaseoso, dicha conductividad inducida se altera por la adsorción de especies gaseosas de la atmósfera ambiental. El óxido metálico hace que el gas se disocie en iones cargados o complejos en la superficie, lo que resulta en la transferencia de electrones. Semiconductores de óxido de tipo *p* como NiO, CuO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  se han utilizado ampliamente como buenos catalizadores para promover la oxidación selectiva de varios compuestos orgánicos volátiles [100].

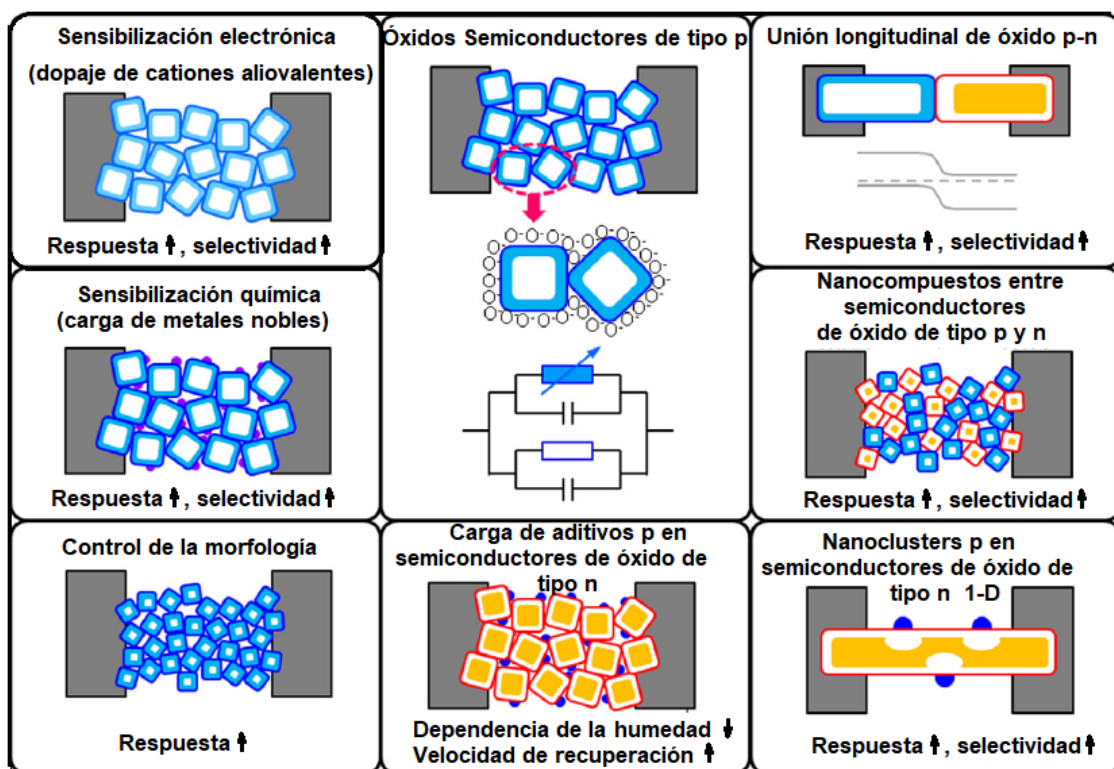
La adsorción de oxígeno de los semiconductores de óxido de tipo *p* se puede utilizar para diseñar sensores de gas de alto rendimiento que muestren una baja dependencia de la humedad y una cinética de recuperación rápida [101], [102]. En consecuencia, los semiconductores de óxido de tipo *p* pueden proporcionar una variedad de nuevas funcionalidades. En la Figura 1-12 se observan los principales óxidos metálicos empleados en detección de gases y algunas morfologías obtenidas.



**Figura 1-12:** Óxidos metálicos nanoestructurados empleados en detección de gases. Adaptado de [103] [104], [104]–[109].

Ciertos factores influyen en una buena respuesta en el sensado partiendo del tipo material empleado, su forma, estructura, control de poro etc, esto permite una alta sensibilidad, buena selectividad y respuesta rápida. En la Figura 1-13 se observa el mecanismo de detección de gases de semiconductores de óxido tipo  $p$  así como estrategias para mejorar la respuesta a gases a través de electrónica y sensibilidad química en sensores de gas altamente selectivos, sensores fabricados con uniones  $p-n$  y el diseño de sensores de gas de óxido tipo  $n$  mediante carga de aditivos de óxido tipo  $p$ .

La conducción se produce a lo largo de la capa de acumulación de huecos cerca de la superficie dónde los aniones de oxígeno se adsorben. Se puede relacionar una mejora en las respuestas de sensado con el uso de materiales aliovalentes (sensibilización electrónica) y sensibilización química a través de una disminución del tamaño de las nanoestructuras [100]. Nanoestructuras de óxido tipo  $n$  dopadas con nanoclusters de óxido tipo  $p$  puede llegar a mejorar las respuestas a la detección de varios gases, a través del uso de otros elementos con propiedades y características viables que pueden aumentar la respuesta y selectividad en el sensado.



**Figura 1-13:** Sensores de gas de alto rendimiento que utilizan semiconductores de óxido de metal tipo *p*. Adaptado de [100].

El rendimiento de detección de gases ha mostrado efectos mejorados debido al dopaje con óxidos metálicos, diversas nanoestructuras a base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  han sido sintetizadas y dopadas; la síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con Zn a través de estructuras jerárquicas ha mostrado una alta respuesta a acetona, debido a los cambios en la concentración de portadores, contenido de oxígeno adsorbido causado por el dopaje con zinc, así como una alta estabilidad y selectividad [110].

Adicionalmente el estudio de la influencia del átomo de W en las propiedades del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  muestra capacidad de adsorción hacia la acetona, generando una reducción en la brecha de energía [111]. A su vez la combinación de nanoestructuras de semiconductores de óxidos metálicos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{TiO}_2$  demostró la efectividad del material para sensado de gas, debido a su fuerte selectividad, así como la respuesta de adsorción del material [112]. Óxidos metálicos decorados con metales nobles han mostrado buenos resultados en detección, nanocubos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  recubiertos con partículas de platino se desarrollaron para detección de acetona, estimulando una disociación de  $\text{O}_2$  en la superficie de tetraóxido de cobalto, lo que aumento la concentración de especies de oxígeno quimisorbidas. Nanoestructuras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con estaño (Sn) mostraron buenos resultados en actividades fotocatalíticas para aplicaciones de degradación [113].



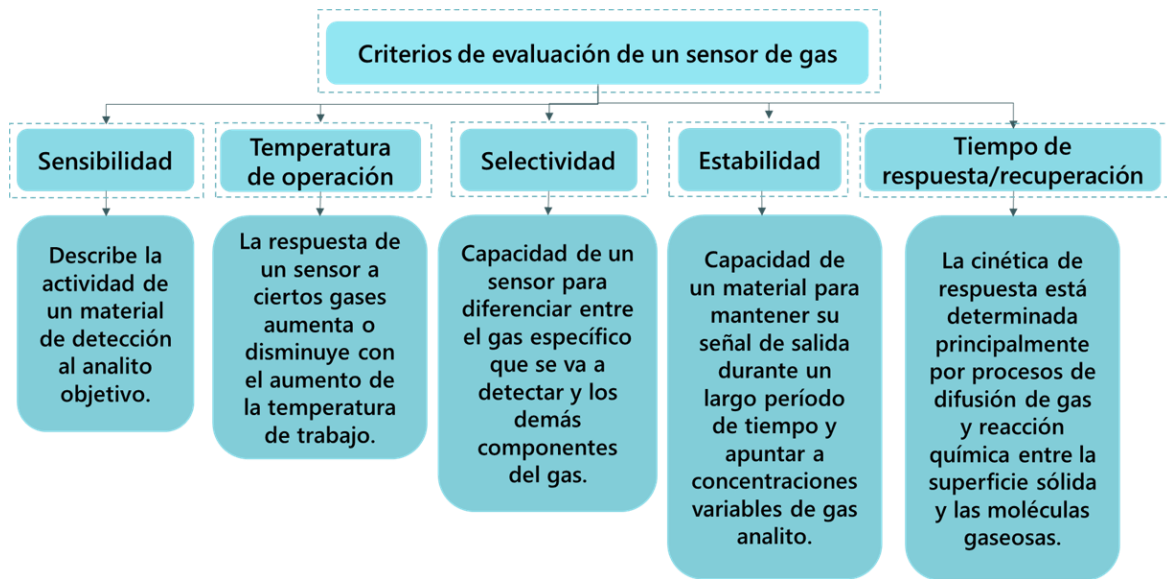
Dentro de las aplicaciones más recientes de óxidos metálicos los derivados de estructuras metalorgánicas (MOF) se han convertido en un material con grandes ventajas para sensor de gas, debido a su alta área superficial, poros abundantes y la posibilidad de tener composiciones diversas [110]. En la Tabla 1-3 se observan algunas condiciones de sensado para diferentes gases y morfologías obtenidas a través del dopaje del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**Tabla 1-3:** El rendimiento de detección de gas de los compuestos basados en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la literatura. Adaptado de [114].

Composición	Morfología	Tipo de gas	Temp. (°C)	Referencia
<b><math>\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	Película sólida	CO	100	[115]
	Nanotubos	Acetona	10	[116]
	Nanoesferas	$\text{NH}_3$	100	[117]
	0.5% Au	CO	1000	[118]
<b><math>\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	Nanocables	Etanol	100	[119]
	Película sólida	Etanol	500	[120]
	Partículas	Etanol	100	[121]
	Microesferas	Etanol	50	[122]
<b><math>\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	Particulas	$\text{NO}_2$	5	[123]
	Nanocables	CO	80	[124]
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4/\text{WO}_3</math></b>	Nanocables	Etanol	100	[125]
	Nanobarras	Acetona	100	[126]
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math></b>	Nanocables	$\text{H}_2$	2000	[127]
	Nanofibras	Acetona	50	[128]
<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	Microesferas	Acetona	100	[129]
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3</math></b>	Nanotubos	Etanol	100	[130]

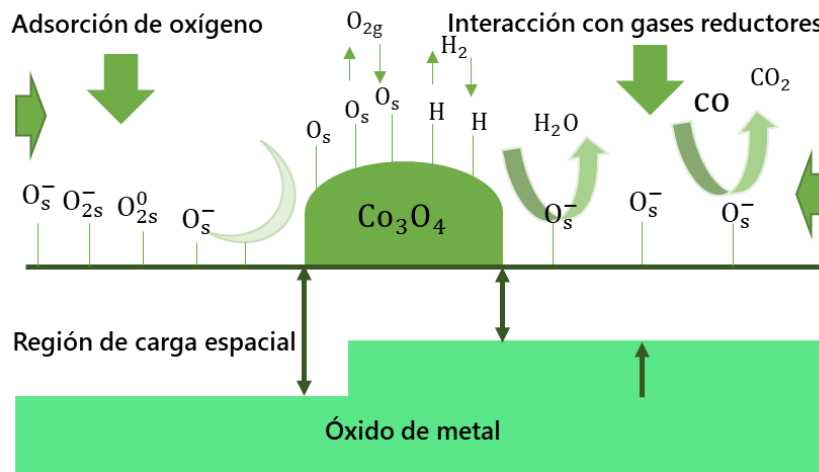
El desarrollo de sensores de gas basados en óxidos tiene en cuenta ciertas características importantes para los sistemas de detección [131]:

- El equilibrio de tipo  $p/n$  dentro de óxidos compuestos que puede influenciarse por la temperatura, presión parcial de oxígeno, concentración de gases interferentes en la atmósfera y principalmente la composición de los materiales.
- La incorporación de un elemento en el material del sensor puede llegar a mejorar la sensibilidad, influir en el tamaño de partícula de la fase principal (manteniendo un área superficial alta) ejercer una influencia favorable en la estructura de banda electrónica y agregar una función catalítica.
- La sensibilidad puede ser mejorada a partir del control preciso de la microestructura de óxidos y compuestos. Algunos criterios relevantes empleados en la evaluación de un sensor de gas se observan en la Figura 1-14.



**Figura 1-14:** Criterios de evaluación de un sensor de gas.

La detección de gases en un sensor basado en óxido de metal se relaciona con el oxígeno de la superficie ionosorbida y el gas analito objetivo, dónde se genera un cambio en el estado de equilibrio de la reacción del oxígeno superficial debido a dicho gas. El cambio que resulta en el oxígeno cambia la conductividad de los materiales a base de óxido de metal. Factores como propiedades redox, estequiometría, parámetros de adsorción/ desorción y dopantes influyen en la respuesta del sensor y su funcionamiento tal como se indica en la Figura 1-15.



**Figura 1-15:** Funcionamiento de sensor a base de óxido de metal. Adaptado de [132].

## 2. Métodos de Síntesis

### 2.1 Método Sol-Gel

En la actualidad existe una amplia gama de rutas de síntesis donde se pueden producir distintos tipos de materiales, sol-gel es una de ellas, la cual implica dos fases específicas: solución y gelificación. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas y un gel es una red interconectada de partículas en fase sólida que forman una entidad continua a lo largo de una fase secundaria que por lo regular es un líquido disperso en un sólido. A través de la técnica sol-gel dichas fases se conservan por medio de reacciones químicas que tienen lugar durante las evoluciones del gel, donde pueden manejarse de diferentes maneras como: alterar los precursores iniciales, tiempo de gelificación, catalizadores, grado de solvatación, condiciones de gelificación, procesamiento físico del sol y el gel [133].

En la Figura 2-1 se observan algunas rutas de síntesis sol-gel, donde los procesos se definen por la transición de la dispersión coloidal a una red de gel interconectadas y las etapas de procesamiento pueden combinarse según necesidades específicas de aplicación.

Se han hecho avances en el desarrollo de distintos tipos de materiales inorgánicos/orgánicos a través de la técnica sol-gel, donde se han centrado en los silicatos [134] debido a su capacidad de formar estructuras orgánicas estabilizadas a través de enlaces covalentes Si-C. A su vez, esta técnica se ha empleado con metales de transición, ya que pueden unirse a componentes orgánicos mediante enlaces iónicos o covalentes [135].

Los materiales obtenidos mediante la técnica sol-gel son sólidos metaestables que se forman a partir de reacciones controladas cinéticamente basados en precursores moleculares, que constituyen bloques de construcción, donde todos los parámetros de reacción tienen una influencia decisiva en la estructura y propiedades de los materiales obtenidos por esta técnica. En la preparación de cerámicos de óxido metálico por el método sol-gel se lleva a cabo hidrolizando un precursor químico para formar un sol y luego un gel, que luego de secarse y calcinarse producen un óxido cristalino/amorfo [136].

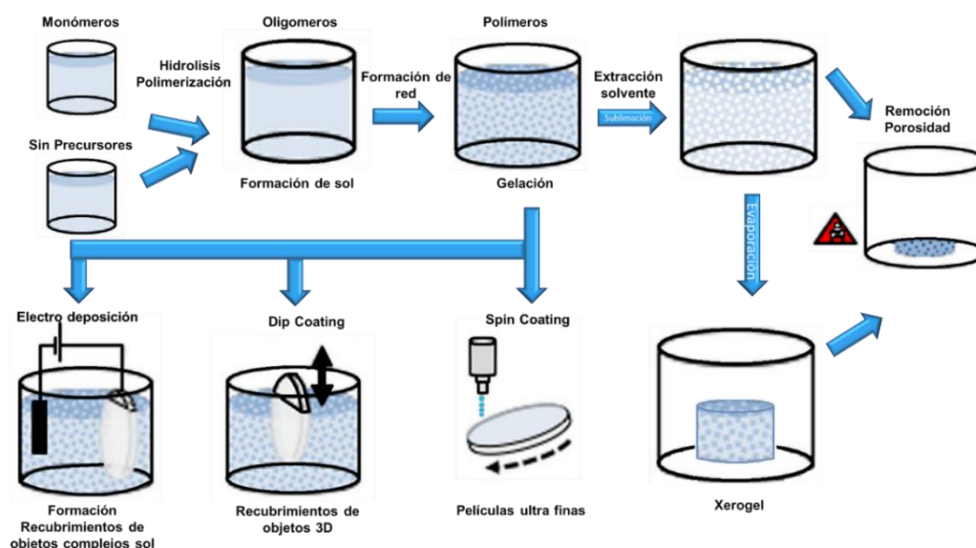


Figura 2-1: Rutas de síntesis Sol-Gel. Adaptado de [133].

**Sol:** es una suspensión estable de partículas coloidales en un líquido. Las partículas pueden ser amorfas o cristalinas, y pueden tener subestructuras densas, porosas o poliméricas. Esto último puede deberse a la agregación de unidades químicas subcoloidales, estas partículas deben incluir un número de átomos macroscópicamente significativos [137].

**Gel:** consiste en una red sólida porosa, tridimensionalmente continua que rodea y soporta una fase líquida continua o gel húmedo. En la mayoría de los sistemas sol-gel para la síntesis de materiales de óxido, la gelificación se debe a la formación de enlaces covalentes entre las partículas de sol. La formación de gel puede ser reversible cuando están involucrados otros enlaces, como las fuerzas de Van Der Waals o los enlaces de hidrógeno. La estructura de una red de gel depende en gran medida del tamaño y la forma de las partículas de sol.

En el caso que el líquido se encuentre compuesto en gran medida por agua, a este gel se le llamará acuagel y si el medio es alcohol será alcoholgel, en el caso de que el agua haya sido eliminada en su totalidad se denomina xerogel o aerogel en función al método de secado [138]. En la Figura 2.2 se observan los procesos involucrados utilizando una solución de partículas finas.

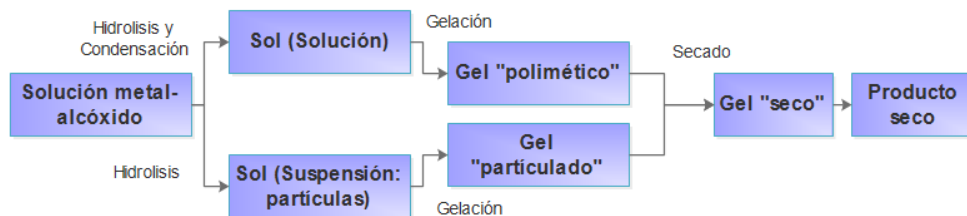


Figura 2-2: Proceso sol-gel utilizando una solución y una suspensión de partículas finas [139].

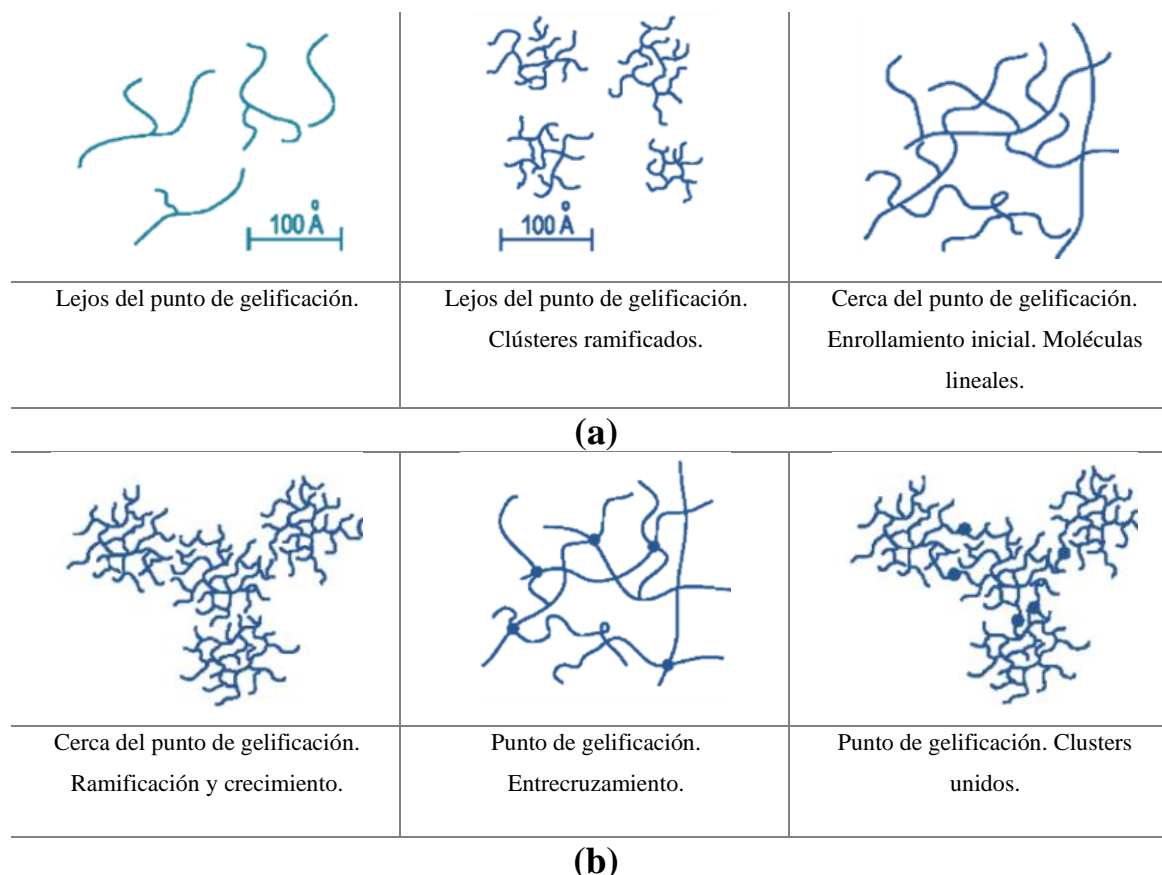
### a. Precursores

El material de partida o el precursor en el proceso sol-gel es un compuesto orgánico metálico tal como un alcóxido o una sal metálica inorgánica (cloruro, nitrato, sulfato, etc.) El proceso sol gel es conocido por la producción de materiales híbridos, que incluyen funciones orgánicas que están unidas a la red inorgánica. Los precursores más utilizados en el método sol-gel son los alcóxidos,  $M_x(OR)_y$  que tienen propiedades útiles en el control químico de la síntesis de óxidos. Es posible elegir entre una gran cantidad de grupos alquilo según la reactividad buscada. Muchos precursores pueden llegar a sintetizarse, donde aquellos que son mixtos permiten el control en la estequiometría y homogeneidad de los productos finales. Características de los metales de transición como el menor valor de electronegatividad y la posibilidad de expandir su esfera de coordinación garantizan una mayor reactividad en la fase de hidrólisis [140].

### b. Hidrólisis y Condensación

A través del método sol-gel se han sintetizado eficazmente diferentes tipos de compuestos que incluyen: óxidos, cerámicos, compuestos etc. Hay tres pasos principales involucrados en el proceso sol-gel partiendo de la hidrólisis parcial de alcóxidos para formar monómeros reactivos; la policondensación de monómeros para formar oligómeros de tipo coloide (sol); y finalmente la hidrólisis adicional con un tratamiento térmico o sinterizado a temperaturas elevadas para promover la formación del óxido [141], generando una red de óxido metálico (para el caso de los óxidos). En general, los metales de transición tienen bajas electronegatividades y su estado de oxidación es frecuentemente menor que su número de coordinación en una red de óxido.

Por lo tanto, la expansión de la coordinación ocurre espontáneamente al reaccionar con agua u otros reactivos nucleofílicos para lograr su coordinación preferida [135] [136]. El proceso de gelificación es el resultado de las reacciones de hidrólisis y condensación, en la reacción de hidrólisis, se plantea la hipótesis de un mecanismo de sustitución nucleofílica, que da como resultado el reemplazo de un grupo alcoxi por un hidroxilo. Este proceso produce la liberación de una molécula de alcohol y la formación de un hidróxido metálico  $M - OH$ . En la Figura 2-3 se observa el proceso de gelificación. Cuando se considera un alcóxido del elemento  $M$ ,  $M(OR)_n$ , donde  $R$  es el grupo alquilo, la adición nucleofílica de una molécula es seguida por una transferencia de protones que hace que el alcohol (ROH) sea un grupo saliente. La termodinámica de este proceso, por lo tanto, está gobernada por la nucleofilia del grupo entrante y por la  $\delta^+$  en el elemento  $M$ . Esta última depende de la electronegatividad del elemento, de las capacidades de donación de electrones del grupo OR y de la estabilidad del grupo saliente [140].



**Figura 2-3:** Gelificación de soluciones Sol-Gel según el tipo de catálisis. (a) catálisis ácida. (b) catálisis básica [142], [143].

La velocidad de reacción, por otro lado, aumenta con el aumento de la diferencia  $(N-z)$ , donde  $N$  y  $z$ , indican el número de coordinación y la carga del elemento  $M$  respectivamente. Otro factor que influye en la cinética de la reacción es la complejidad de la cadena de alquilo del alcóxido, de acuerdo con un mecanismo de sustitución nucleofílica.

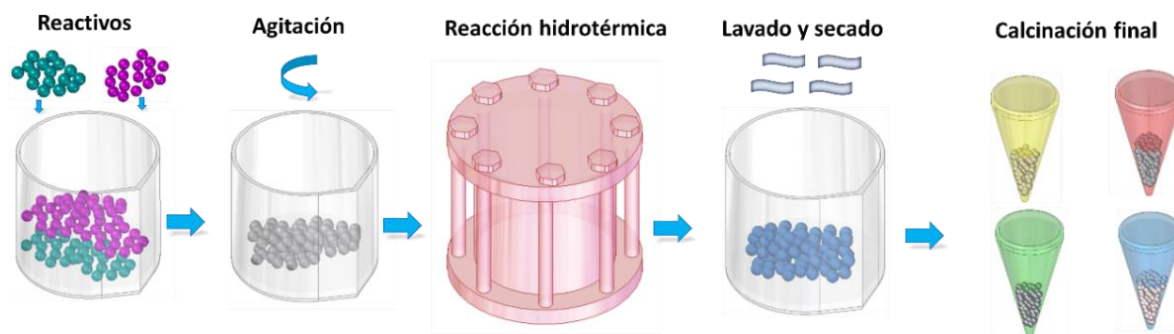
En la reacción de condensación las moléculas de alcóxido parcialmente hidrolizadas pueden reaccionar con otra especie portadora de  $\text{OH}^-$  eliminando agua o reaccionar con un grupo alcoxi produciendo una molécula de alcohol. Las reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de grupos que se unen entre sí para formar una única red polimérica tridimensional llamada gel, en la que se observa que la viscosidad aumenta abruptamente [144]. Debido al alto valor de electronegatividad del oxígeno con respecto al metal, enlaces  $M-O-C$  se encuentran con elevadas velocidades de hidrólisis y en el caso de alcóxidos no metálicos (Ge, Si, P) la velocidad es más lenta. Para los óxidos mixtos, la tasa de hidrólisis diferente de los precursores puede hacer que la gelificación tenga lugar en distintos momentos a través de reacciones de homocondensación, lo que conduce a fenómenos de separación de fases. A medida que avanza la polimerización y la reticulación, la viscosidad del sol aumenta progresivamente hasta que alcanza un punto de transición sol a gel donde la viscosidad aumenta constantemente y se produce la gelificación.

### c. Secado y Sinterización

Posterior a las reacciones de hidrólisis y condensación del alcóxido se obtiene un gel húmedo que es sometido a secado y un tratamiento térmico necesario para obtener el material con las características deseadas. En el proceso de secado el gel se calienta para permitir la desorción del agua y los demás reactivos empleados. La baja permeabilidad del gel, genera un gradiente de presión y la diferencia en la velocidad de contracción entre el interior y el exterior del gel es responsable de la formación de grietas [144]. El producto del proceso de secado incontrolado se denomina *xerogel* y se caracteriza por una porosidad desordenada. Los fenómenos de agrietamiento y deformación pueden atenuarse envejeciendo el gel. Reacciones químicas conducen a la gelificación continua mucho después de la formación del gel húmedo, lo que provoca cambios en las propiedades fisicoquímicas del gel. El posterior tratamiento térmico depende del tipo de producto deseado. Generalmente, el gel seco se calienta a temperaturas en el rango de 300 °C a 500 °C para eliminar los orgánicos residuales [140]. La calcinación a menudo da como resultado, materiales más estables mecánicamente, pero la sinterización puede hacer que la densidad de los materiales y el volumen de poros aumente, así como el área superficial disminuya.

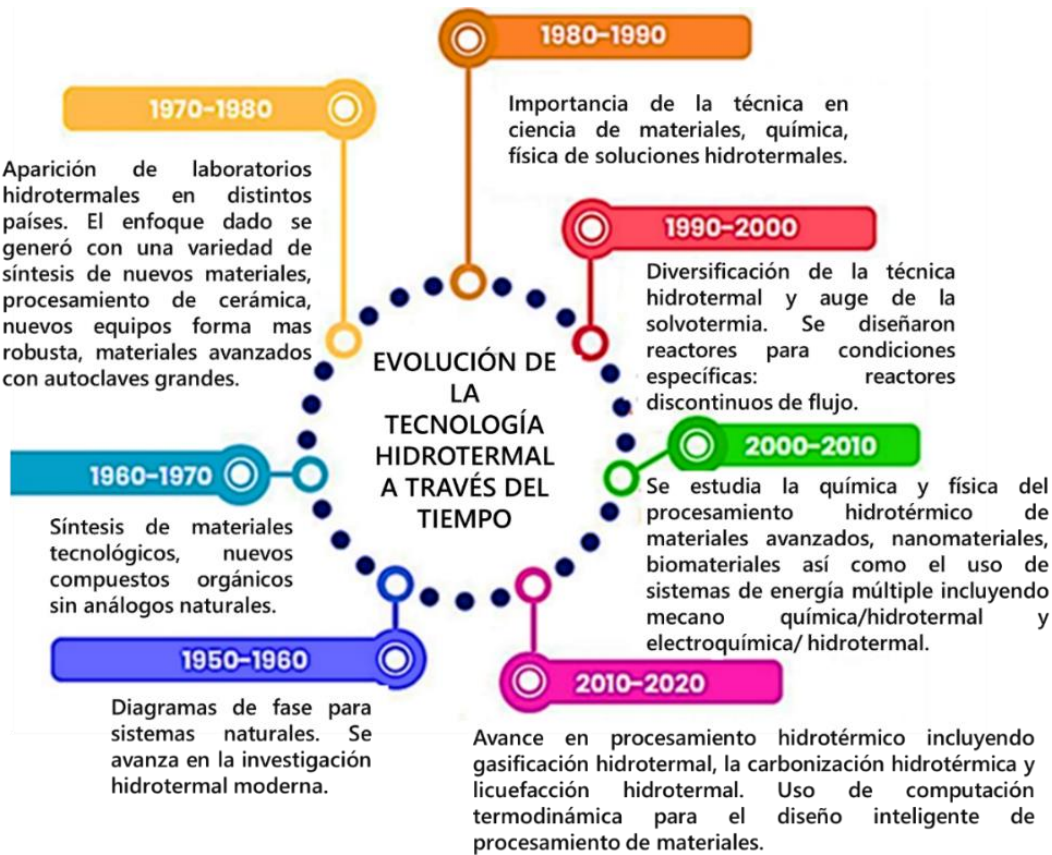
## 2.2 Método Hidrotermal

La síntesis hidrotermal es un método de formación de cristales que depende de la solubilidad de los precursores en agua caliente a una presión elevada. El crecimiento del cristal ocurre en un aparato fabricado de acero llamado autoclave, en el cual se suministran los precursores junto con agua [1]. El agua a elevadas temperaturas juega un papel importante en la transformación del material precursor debido a la presión de vapor. Las propiedades de los reactantes, incluyendo solubilidad y reactividad también cambian a alta temperatura. Actualmente la síntesis hidrotermal se identifica claramente como un método importante para la síntesis de materiales, predominantemente en los campos de la hidrometalurgia y el crecimiento de cristales únicos [145]. En la Figura 2-4 se observa una representación esquemática general del proceso hidrotermal.



**Figura 2-4:** Esquema general de la síntesis hidrotermal.

El proceso hidrotérmico está compuesto por tres fases, fase oleosa, fase tensioactiva y fase acuosa, dónde el crecimiento y autoensamblaje de nanomateriales ocurre en el medio de la reacción. La viscosidad del agua disminuye con el aumento de temperatura mejorando la movilidad de especies precursoras, en relación con la temperatura ambiente y la presión, la cristalización de nanomateriales de forma directa permite la regulación de los principales parámetros incluyendo la concentración y el medio de reacción [32]. Algunas investigaciones de la síntesis hidrotérmica realizadas a través de la historia se observan en la Figura 2-5.



**Figura 2-5:** Evolución de la síntesis hidrotérmica a través de la historia [146], [147].

El principio termodinámico para determinar el diseño de una reacción y producir una fase pura, que permite comprender la síntesis hidrotérmica se indica en la Ecuación (2.1) a continuación [148]:

$$\Delta G_{\text{sol}}^0 = \Delta H_{\text{sol}}^0 - \Delta S_{\text{sol}}^0 \quad (2.1)$$

dónde:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son los cambios en la energía libre correspondiente, entalpía y entropía de disolución.

Si  $\Delta G_{\text{sol}}^0 < 0$  tiene lugar la disolución.



Si  $\Delta G_{\text{sol}}^0 = 0$  el sistema existe en el estado de equilibrio.

Si  $\Delta G_{\text{sol}}^0 > 0$  la cristalización es termodinámicamente posible.

La solubilidad de sustancias sólidas en fase líquida es limitada por lo que es considerado un parámetro fisicoquímico cuyo análisis y estimación puede llegar a determinar cualquier proceso de disolución, así como un factor influyente en la cinética o velocidad de disolución. La solubilidad depende de varias características incluyendo la naturaleza de la sustancia, estado agregado, presión y temperatura. La dependencia cuantitativa de la solubilidad de la sustancia sólida, así como temperatura a presión constante se da por (ver Ecuación 2.2):

$$(\delta \ln S / \delta T)_P = (Q_2 / RT^2) (\delta \ln a_2 / \ln S)_{P,T.} \quad (2.2)$$

La solubilidad de la sustancia sólida puede expresarse como un conjunto de dos procesos: (a) fusión de la sustancia sólida, (b) mezcla de dos líquidos. En el caso que la solubilidad ideal de la sustancia sólida, el calor del segundo proceso sea igual a cero y  $\bar{Q}_2$  es igual al calor de fusión de la sustancia sólida, donde:

$$\ln a_2 / \ln S = 1, \quad (2.3)$$

entonces la Ecuación (2.2) se puede expresar como:

$$(\delta \ln S / \delta T)_P = \%_{\text{fusión}} / RT^2 \quad (2.4)$$

Si el lado derecho es  $> 0$ , es decir, con un incremento en la temperatura de crecimiento, aumenta la solubilidad ideal de la sustancia sólida en una solución ideal. La dependencia de la solubilidad de cualquier sustancia en la solución y la presión se expresa como:

$$(\delta \ln S / \delta T)_T = (V_{\text{sólido}}^0 - V_{\text{líquido}} / RT) (\delta \ln a_2 / \delta \ln S)_{P,T.} \quad (2.5)$$

donde:

$V_{\text{líquido}}$  = volumen molar parcial de la sustancia soluble en la solución

$V_{\text{sólido}}^0$  = volumen molar de esa sustancia en la fase sólida.

En el caso de una solución ideal,

$$\delta \ln a_2 = \ln S, \quad \delta \ln a_2 / \delta \ln S = 1, \quad (2.6)$$

la Ecuación (2.5) se convierte en:

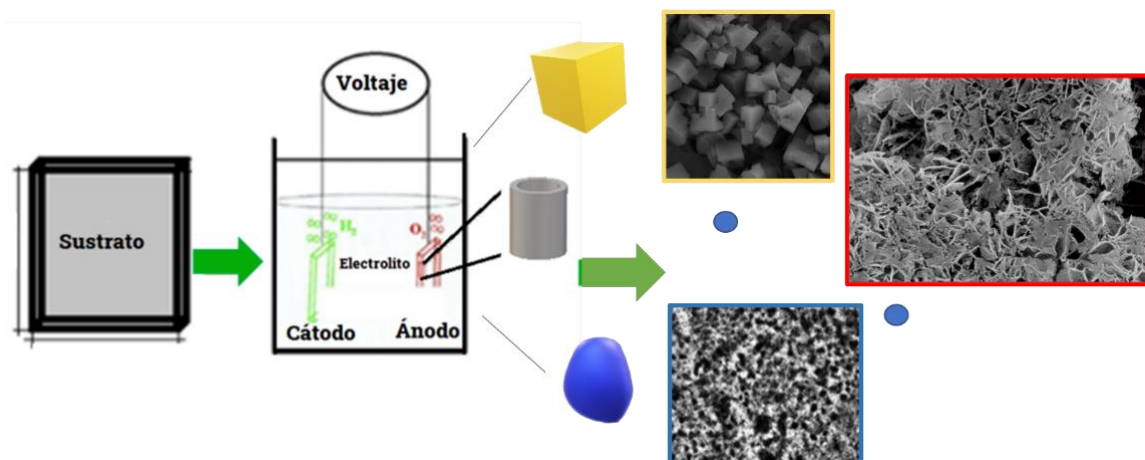
$$(\delta \ln S / \delta T) / T = (V_{\text{sólido}}^0 - \bar{V}_{\text{líquido}}) / RT \quad (2.7)$$

En el caso de soluciones ideales de la sustancia sólida en el medio analizado, la solubilidad disminuye con un aumento de la presión, si el volumen molar de la sustancia soluble aumenta durante su fusión.

## 2.3 Anodización Electroquímica

La anodización u oxidación electroquímica es un método de síntesis que consiste en capas de óxido metálico en la superficie de sustratos metálicos. Este método se ha modificado para la formación de capas de óxido nanoporoso/ nanotubular en la superficie de metales que incluye Al [149], Fe [150], Au [151], Ti [152], Zr [153] entre otros, obteniendo diferentes morfologías que incluyen nanocristales, nanocables, nanohojas, entre otros. El proceso se lleva a cabo utilizando una celda electroquímica de dos electrodos con el metal como ánodo y platino como cátodo. Generalmente el electrolito se agita durante la anodización con el fin de reducir el espesor de la doble capa en la interfase metal-electrolito y permitir la distribución uniforme de la densidad de corriente y la temperatura sobre la superficie anódica [149].

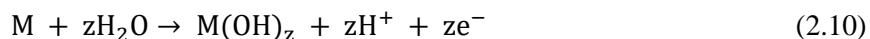
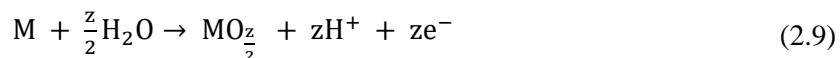
En la Figura 2-6 se observa el esquema general de anodización electroquímica además de una estructura idealizada de óxido metálico anódico nanoporoso donde se observa una gran cantidad de poros paralelos no interconectados extendidos por la película hasta la interfaz del óxido/metal. Cada poro y la región que lo rodea comprenden una celda hexagonal que se autoorganizan y forman una estructura empaquetada hexagonalmente cerrada como un panal [154].



**Figura 2-6:** Esquema general de anodización electroquímica.

Durante el proceso de anodización del metal  $M$ , la oxidación que ocurre en el ánodo puede representarse mediante el siguiente análisis, la ecuación (2.9) representa la formación de la película de óxido anódico, y la ecuación (2.10) indica el crecimiento de la capa anódica hidratada, la Ec.2.11

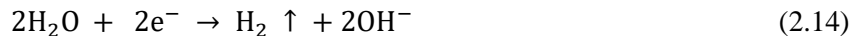
representa la capa anódica hidratada que puede liberar agua a través de la reacción de condensación [149].



La generación de oxígeno, que frecuentemente se considera una reacción secundaria anódica en algunos procesos de anodización se produce en relación con las siguientes reacciones:



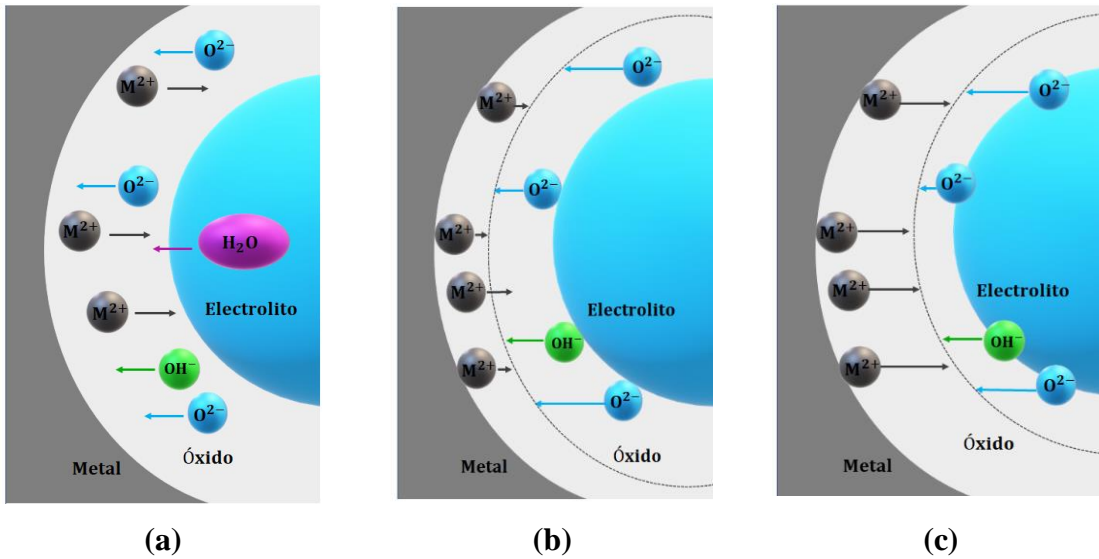
En el cátodo tienen lugar los procesos de reducción, y un desprendimiento de hidrógeno o generación de especies  $OH^{-}$  y  $O^{2-}$ :



El proceso general de formación de óxido se expresa:



La representación de formación de óxido anódico se observa en la Figura 2-7 e implica (a) la formación de iones metálicos en la interfase metal – óxido, reacción de iones metálicos con especies generadas por desprotonación asistida por campo de  $H_2O$ , (b) migración hacia afuera de los iones  $M^{z+}$  y (c) migración hacia adentro de iones  $O^{2-}$  a través de la capa de óxido bajo el campo eléctrico aplicado. La desprotonación de  $H_2O$  y  $OH^{-}$  ocurre en la interfase óxido-electrolito [149].



**Figura 2-7:** Migración de iones a través de la capa de óxido sobre el campo eléctrico.

Las principales ventajas de las técnicas empleadas para la síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dopaje de níquel y óxido de grafeno reducido se describen a continuación: la técnica sol gel permite obtener productos de alta pureza con buena homogeneidad, gracias a que los precursores de óxido se disuelven y logran la transformación a temperaturas bajas, además de un mejor control de todas las reacciones involucradas durante la síntesis. Es un método económico y efectivo para obtener compuestos de alta calidad con un potencial control sobre las propiedades de textura y superficie de los materiales [155].

La técnica hidrotérmal facilita la fabricación de materiales duros o complejos con propiedades fisicoquímicas deseadas, las principales ventajas incluyen: mejor control de nucleación, mayor dispersión y velocidad de reacción, control de forma y tamaño proporcionando partículas altamente cristalinas [156]. Estas características conducen a propiedades optimizadas y reproducibles debido a un mejor control de la microestructura. A través de anodización electroquímica es posible obtener capas porosas con una arquitectura bien definida, un espesor ajustable y morfologías diversas en función a la solución química empleada y parámetros como tiempo de reacción, concentración electrolítica y voltaje [157].

### 3. Métodos y Técnicas Experimentales

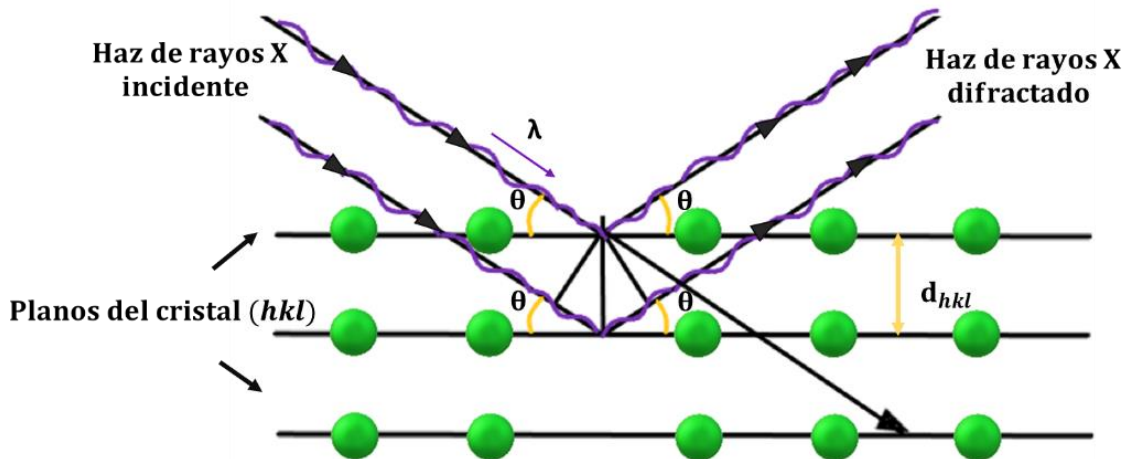
#### 3.1.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica experimental que permite determinar información de la estructura cristalina de distintos compuestos como: fases, tamaño de cristalito, textura del material, parámetro de red entre otros [158]. El descubrimiento de difracción de rayos X en cristales se dio por Laue, Friedrich y Knipping y el desarrollo de la técnica se dio por W. H. Bragg y W. L. Bragg [159]. El principio se puede interpretar asumiendo un campo eléctrico de un rayo X que incide y crea una oscilación de la distribución de carga de electrones dentro del objetivo; esto genera que los átomos vuelvan a irradiar rayos X con la misma energía, pero se extienden en un rango de ángulos [160].

Para los electrones ubicados dentro del volumen de coherencia del haz de rayos X, los campos dispersos tienen una relación de fase bien definida y, por lo tanto, pueden interferir entre sí. La distribución de rayos X dispersos resultante depende sensiblemente de la estructura del material iluminado. Puntualmente los átomos de un cristal tienen una disposición de planos paralelos con índices de Miller ( $hkl$ ) separados por una distancia  $d$  que depende de los parámetros de la celda unitaria tal como se observa en la Figura 3-1. El análisis de la estructura cristalina se da con la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $n$  es el orden de reflexión,  $2d_{hkl}$  es el espaciado del plano reticular y  $\theta$  es el ángulo de incidencia/reflexión a los planos.



**Figura 3-1.** Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido.

El cálculo del parámetro de red para un sistema cúbico se hace a través de la distancia interplanar entre planos adyacentes “ $d$ ” y el parámetro de red “ $a$ ”, junto con la ley de Bragg a través de las siguientes ecuaciones (3.2) y (3.3):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.3)$$

Para un sistema hexagonal se tiene:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2(a^2 + c^2)}{a^2} \quad (3.4)$$

Un difractor es un instrumento de precisión con dos ejes de rotación independientes, que permite obtener los datos de intensidad de un haz de rayos X difractado, en función del ángulo, para satisfacer la ley de Bragg bajo la condición de rayos X de longitud de onda conocida [161]. En la obtención de estos análisis se tiene en el lado del tubo de rayos X, una fuente lineal de rayos pasa a través de una serie de rendijas denominadas Soller, estas hendiduras consisten en una serie de placas paralelas levemente espaciadas que definen y coliman la viga pegada.

La hendidura de divergencia en el lado del haz inclinado define la divergencia. Después que el rayo ha sido difractado pasa por otro conjunto de hendiduras tal como se observa en la Figura 3-2. La hendidura antidisipación reduce la radiación de fondo, mejorando la relación pico a fondo, asegurando que el detector puede recibir los rayos X desde el área del velocímetro [162]. El haz converge al pasar por la rendija receptora, que define el ancho del haz admitido en el detector. Un aumento en el ancho de la rendija aumenta la intensidad máxima de las reflexiones en el patrón de difracción, pero generalmente da como resultado alguna pérdida de resolución.



**Figura 3-2.** Diagrama del tubo de rayos X, muestra y el detector. Adaptado de [163].

Las medidas de difracción de rayos X de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel y rGO del presente trabajo se realizaron en el PANalytical X'Pert PRO MPD  $\theta/\theta$  Bragg-Brentano Difractómetro de Brentano de radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), potencia de trabajo de 45 kV– 40 mA y un monocromador secundario de cristal plano de grafito con Detector X'Celerator y longitud activa de  $2.122^\circ$ , con tamaño de paso de  $0.017^\circ$  y tiempo de medición de 50 segundos por paso. Los patrones de difracción se midieron en un rango  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$ . Los análisis se realizaron por medio del Software X'pert High Score Plus.

Las mediciones de difracción de rayos X se tomaron en el difractómetro de polvo PANalytical X'Pert PRO MPD  $\theta/\theta$  Bragg-Brentano con un detector de estado sólido de alta velocidad para la adquisición de datos denominado PIXcel y un tubo generador de rayos X con ánodo de cobre con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), potencia de trabajo de 45 kV - 40 mA y un plano secundario de grafito monocromador de cristal con detector X'Celerator y longitud activa de  $2.122^\circ$ . Para la preparación de la muestra se utilizó el procedimiento de carga posterior en un portamuestra circular de 27 mm. La presión ejercida para prensar la muestra fue la presión normal obtenida manualmente.

### 3.1.2 Método Rietveld

El método de Rietveld es un procedimiento de refinamiento estructural, a través de un proceso de minimización complejo, empleando el cálculo de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste entre el patrón de difracción de polvo observado completo y el patrón calculado, basado en los modelos refinados simultáneamente para la estructura o estructuras cristalinas, efectos de óptica de difracción, factores instrumentales y las otras características de la muestra como parámetros de red que se puedan modelar [164]. Una característica clave es la retroalimentación durante el refinamiento entre la mejora sobre el conocimiento de la estructura y la asignación de la intensidad observada a las reflexiones individuales de Bragg que se superponen parcialmente. El cálculo de mínimos cuadrados contiene un número considerable de parámetros, en realidad demasiados para refinarlos al mismo tiempo, por lo que es recomendable hacerlo por grupos [165].

En todos los casos, el "mejor ajuste" buscado es el que se realiza por mínimos cuadrados para todos los miles de  $y_i$  simultáneamente. La cantidad minimizada en el menor refinamiento es el  $S_y$  residual y la suma son puntos de datos generales:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ei})^2 \quad (3.5)$$

Donde:

$$w_i = 1/y_i$$

$y_i$  = Intensidad observada en el  $i$  – ésimo paso

$y_{ei}$  = intensidad calculada en el  $i$  – ésimo paso

Un patrón de difracción de polvo de un material cristalino se puede procesar como una colección de perfiles de reflexión individuales, cada uno de los cuales tiene una altura de pico, una posición de pico, una amplitud, colas que decaen gradualmente con la distancia desde la posición de pico y un área integrada. que es proporcional a la intensidad de Bragg  $I_k$  donde  $k$  representa los índices de Miller  $h, k, l$ .  $I_k$  es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura  $|F_K|^2$ . Generalmente varias reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad,  $y_i$  observada en cualquier punto elegido arbitrariamente  $i$  en el patrón. Las intensidades calculadas en  $y_{ei}$  se determinan a partir de los valores de  $|F_K|^2$  calculados a partir del modelo estructural sumando las contribuciones calculadas de las reflexiones de Bragg más cercana y el fondo, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$y_{ei} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) + P_k A + y_{bi} \quad (3.6)$$

Dónde,  $s$  es el factor de escala,  $K$  representa los índices de Miller  $h, k, l$ , para una reflexión de Bragg,  $L_K$  contiene los factores de Lorents, polarización y multiplicidad,  $\Phi$  es la función de perfil de reflexión,  $P_k$  es la función de orientación preferida,  $A$  es un factor de absorción,  $F_K$  es el factor de estructura para la reflexión  $K$ -ésima de Bragg y  $y_{bi}$  es la intensidad de fondo en el  $i$ -ésimo paso. Para lograr un buen ajuste por medio de refinamiento Rietveld es necesario tener en cuenta las posiciones atómicas de los elementos, ocupaciones de sitios, parámetro de red, grupo espacial e iniciar el refinamiento a partir de los picos de las reflexiones [37]. La comprensión de este método debe tener en cuenta algunas propiedades y características importantes:

### **Forma de Pico**

El perfil medido de un solo pico de difracción de polvo bien resuelto depende de dos parámetros intrínsecos: un parámetro instrumental que incluye la distribución espectral, y la contribución de la muestra basada en la estructura cristalina y la cristalinidad de la muestra.



### **Ancho de Pico**

El ancho del pico, descrito como "ancho completo a la mitad del máximo" (FWHM) es en general una función del ángulo de difracción  $2\theta$ . Se ha analizado una dependencia del ángulo FWHM para la difracción de neutrones, generando una fórmula para describir dicha dependencia angular.

$$(FWHM)_k = U \tan^2\theta_k + V \tan\theta_k + W \quad (3.7)$$

Con parámetros ajustables  $U, V$  y  $W$  que describen la variación observada experimentalmente de la mitad del ancho con el ángulo de dispersión. Los valores iniciales y aproximados se encuentran al comienzo de un ciclo experimental midiendo FWHM en una muestra estándar con picos individuales. Estos valores no se modifican siempre que la configuración experimental no se modifique y si no hay un ensanchamiento de línea procedente de los cristalitos.

### **Fondo**

El fondo se define principalmente por marcas de base entre los picos de difracción, donde no se produce ninguna contribución de la muestra. Dado que los picos a menudo no están bien separados, resulta difícil o ambiguo establecer tales marcas de base y muchas muestras presentan un alto o contienen material amorfo cuya dispersión aparece en el fondo. Los análisis de refinamiento Rietveld que se presentan en este trabajo se realizaron usando el programa GSAS II [166] empleando fichas cristalográficas CIF obtenidas del *crystallography open database* y datos obtenidos por difracción de rayos X.

### **3.1.3 Espectroscopía Ultravioleta Visible**

La espectroscopía en la región ultravioleta (UV), visible (Vis) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético generalmente se denomina espectroscopía electrónica porque los electrones se transfieren de orbitales atómicos o moleculares de baja energía a alta energía cuando el material se irradia con luz [167]. Estos procesos de transferencia de electrones pueden tener lugar en iones de metales de transición (transiciones  $d-d$  y transiciones de transferencia de carga de ligando a metal o metal a ligando) y moléculas inorgánicas y orgánicas. En general, la intensidad de absorción medida indirectamente se representa frente a la energía de la radiación electromagnética utilizada [168]. En la Figura 3-3 se observa la representación esquemática del espectrómetro UV-Vis.

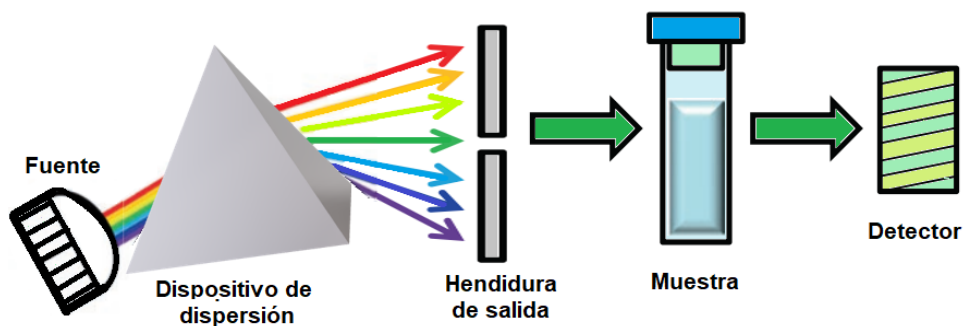


Figura 3-3. Estructura esquemática simplificada del espectrómetro UV-Vis.

La radiación ultravioleta y visible que incide en una superficie puede interactuar con la materia de formas distintas: puede ser transmitida, transmitida de forma difusa, reflejada, absorbida, absorbida y emitida como fotoluminiscencia. Si la frecuencia de la radiación incidente corresponde a la diferencia de energía de una transición entre dos niveles de energía, dicha frecuencia específica es absorbida por el material generando una excitación de resonancia que a su vez puede generar una variación en la distribución de la densidad electrónica [169]. Este efecto puede ser representado mediante el modelo de Bohr que se describe en la ecuación (3.8):

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \rightarrow h\nu = hc\bar{\nu} = hc/\lambda \quad (3.8)$$

donde  $E_1$  y  $E_2$  son las energías inicial y final, respectivamente;  $h$  = constante de Planck que es  $6.62 \times 10^{-34}$  Js;  $c$  = velocidad en el vacío siendo  $2.99 \times 10^8$  m/s;  $\nu$  = frecuencia;  $\lambda$  = longitud de onda;  $\bar{\nu}$  = número de onda.

El volumen de reflectancia lleva implícitamente la mayor parte de la información espectral que se emplea para la identificación de materiales. Para conocer información cuantitativa como en el modo de medición en transmitancia, los espectros de reflectancia se pueden expresar como absorbancia aparente:

$$A' = \log(1/R) \quad (3.9)$$

o como la función de Kubelka-Munk  $f(R_\infty)$  de un material homogéneo de espesor infinito  $R_\infty$ . La función de reflectancia infinita viene dada por:

$$f(R_\infty) = (1 - R_\infty^2)/2R_\infty = k/s \quad (3.10)$$

donde los parámetros  $k$  y  $s$  son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Por medio de esta ecuación se indica que la radiación incidente es monocromática, los procesos de dispersión muestran dependencia de la longitud de onda y los dos coeficientes de absorción y dispersión son constantes en un medio homogéneo. Estas fórmulas buscan representar la relación entre la intensidad de absorbancia y la concentración del compuesto de forma lineal.

Se empleó el espectrofotómetro VARIAN Cary5000 UV-Vis-NIR para medir el espectro de reflectancia UV-Vis en modo de reflectancia difusa en el rango de longitud de onda de 200 nm -2500 nm y con el equipo Spectrophotometer, Specord 205 utilizando la esfera integradora en el rango de 250 nm-800 nm.

### 3.1.4 Espectroscopía Raman

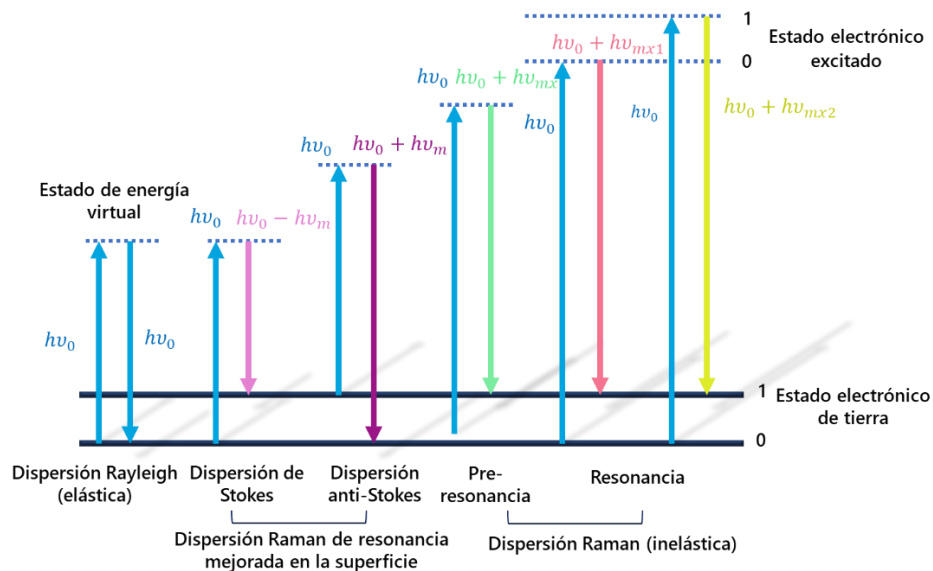
Al llegar la luz a un medio material, la luz con su campo electromagnético oscilante induce multipolos eléctricos y magnéticos en el medio. Dipolos inducidos que oscilan debido al campo externo oscilante, de esta forma emiten o absorben radiación, dando como resultado el fenómeno de dispersión. Los procesos de dispersión pueden ser elásticos donde no hay cambio en la longitud de onda o inelásticos generado por vibraciones atómicas que producen cambios en la longitud de onda [167]. La espectroscopía Raman es la técnica empleada para estudiar la dispersión inelástica de luz en un medio. A grandes rasgos, la dispersión Raman se puede entender de la siguiente manera: tenemos un proceso de destrucción (absorción) o creación (emisión) de un fonón óptico de red cristalina o muestra en estudio. Esta diferencia en la frecuencia la luz incidente y dispersada debido al fonón es lo que se conoce como efecto Raman. La luz dispersada elásticamente regresa con la misma energía que la luz incidente, mientras que la luz dispersada inelástica regresa con una longitud de onda diferente [168]. A su vez, este cambio puede ser un aumento (cambio anti-Stokes) o una disminución (cambio Stokes) en la frecuencia, tal como se observa en la Figura 3-4. De acuerdo con la teoría actual de Espectroscopía Raman, en la radiación incidente se considera un haz monocromático no divergente  $\omega$  que se define como la frecuencia angular, asumiendo que una molécula está fija en cero en coordenadas y la longitud de onda de la radiación incidente (o campo eléctrico de radiación sobre la muestra)  $|\vec{E}|$  es considerada más grande que el tamaño de molécula. Asumiendo que las direcciones de incidencia y polarización del haz están en los ejes  $Z$  y  $Y$  respectivamente; la amplitud del cuadrado de polarización ( $\overline{\mu^{ind^2}}_{fi}$ ) en el plano  $YZ$  se define con la ecuación con la ecuación (3.11) [171]:

$$\overline{\mu^{ind^2}}_{fi} = [\alpha_{YY}^{fi}(\omega)E_y^\omega e^{-i\omega t} + c.c.]^2 + [\alpha_{ZY}^{fi}(\omega)E_y^\omega e^{-i\omega t} + c.c.]^2 \quad (3.11)$$

donde  $\alpha^{fi}(\omega)$ ,  $E_y^\omega$ , y  $fi$  se definen como polarizabilidad molecular, amplitud del campo eléctrico y momento de transición inicial/final, respectivamente; y  $c.c$  representa el complejo conjugado de  $\alpha_{AB}^{fi}$  y se usa para denotar  $\langle \alpha_{AB}(\omega)_{fi} \rangle$ . Esta fórmula corresponde a una generalización directa del caso no resonante. Como resultado, la intensidad Raman en las condiciones antes mencionadas se puede describir como:

$$I_s = \frac{d\varphi}{d\Omega} = \frac{\omega_s^4 \overline{\mu^{ind^2}} f_i}{32\pi^2 \varepsilon_0 c^3} = I_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (3.12)$$

donde se asume que  $d\varphi$ ,  $d\Omega$ ,  $c$ ,  $\varepsilon_0$  son potencia de radiación, haz cónico de ángulo sólido, velocidad de la luz y permitividad de vacío, respectivamente. En la Figura 3-4 se observa la descripción cuántica de la dispersión Raman en un diagrama de energía de Jablonski, explicando el efecto Raman de forma cuántica, cuando la energía de radiación incidente no es lo suficientemente grande como para excitar a la molécula desde el estado fundamental al estado electrónico más bajo, por tanto, la molécula se excitará a un estado virtual entre el estado fundamental y el estado electrónico más bajo. En el caso de la dispersión de Rayleigh, la longitud de onda del fotón disperso es la misma que la del fotón incidente. En caso de dispersión de Stokes, el fotón se dispersa a una energía más baja [172].



**Figura 3-4.** Diagrama de Jablonski que muestra la transición de energía para la dispersión de Rayleigh y Raman. Adaptado de [171].

A temperatura ambiente, la molécula se encuentra principalmente en su estado vibratorio fundamental. Este es el efecto de dispersión Raman más grande. Un pequeño número de moléculas estará en un nivel vibratorio más alto y como resultado, el fotón se dispersará a una energía más alta, por lo que la dispersión anti-Stokes es mucho más débil en comparación con la dispersión Stokes.

Los análisis Raman de las muestras obtenidas por sol-gel se obtuvieron utilizando el espectrómetro dispersivo Jobin-Yvon LabRam HR800 de potencia del láser en la muestra: 0,5–5 mW del centro de servicios tecnológicos de la Universidad de Barcelona, España. Las muestras obtenidas por la técnica hidrotermal se recogieron con un espectrómetro de triple rejilla de modo sustractivo Jobin Yvon. T64000 equipado con un sistema de detección de dispositivo acoplado a  $\text{N}_2$  para enfriar el equipo y la línea de 636 nm de un láser de iones de argón se utilizó como excitación. Se utilizó una lente microscópica Olympus con una distancia focal de 20: 5 mm con una apertura numérica de 0:35 para

enfocar el láser en la superficie de la muestra. El equipo se encuentra ubicado en la Universidade Federal do Ceará en Fortaleza, Brasil.

Los espectros Raman se tomaron con un espectrómetro de triple rejilla en modo sustractivo en el equipo Jobin Yvon T64000 y LabRam HR800 equipados con un sistema de detección de dispositivo acoplado a N<sub>2</sub> para enfriar el equipo. La línea láser de iones de argón de 636 nm se utilizó como excitación. Se utilizó una lente microscópica Olympus con una distancia focal de 20.5 mm y una apertura numérica de 0.35 para enfocar el láser en la superficie de la muestra.

### 3.1.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

El análisis a través de espectroscopía infrarroja puede indicar las moléculas presentes en una muestra, así como la concentración; las posiciones de los picos en un espectro infrarrojo se correlacionan con la estructura molecular [173]. Las vibraciones moleculares reflejan fácilmente las características químicas de una molécula, como la disposición de los núcleos y los enlaces químicos dentro de la molécula, este tipo de espectroscopía contribuye considerablemente no solo a la identificación de la molécula, sino también al estudio de su estructura molecular. Además, una interacción con el entorno circundante también provoca un cambio en las vibraciones de las moléculas [174]. Cuando se irradia con luz infrarroja, una molécula la absorbe en algunas condiciones. La energía  $h\nu$  de la luz infrarroja absorbida es igual a una diferencia de energía entre un cierto nivel de energía de vibración de la molécula, que tiene una energía  $E_m$  y otro nivel de energía de vibración de la molécula, que tiene una energía  $E_n$  de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$h\nu = E_m - E_n \quad (3.13)$$

La absorción de luz infrarroja ocurre principalmente en base a una transición entre niveles de energía de vibración molecular. Es por eso que un espectro de absorción de infrarrojos es un espectro vibratorio de una molécula.

Hay transiciones que están permitidas por una regla de selección o transición permitida y aquellas que no están permitidas o transición prohibida. Generalmente las transiciones con un cambio en el número cuántico vibratorio en  $\pm 1$  son transiciones permitidas. Otra regla asociada a la selección indica que la luz infrarroja se absorbe cuando el momento dipolar eléctrico de una molécula cambia en su conjunto de acuerdo con una vibración molecular, estas reglas se desarrollan a partir de la mecánica cuántica, que indica que para que una molécula transite de un cierto estado  $m$  a otro estado  $n$  absorbiendo o emitiendo luz infrarroja, es necesario que la siguiente integral:

$$(\mu_x)_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n \mu_n \Psi_m dQ \quad (3.14)$$

donde  $\mu_x$  denota una componente  $x$  del momento dipolar eléctrico;  $\Psi$  denota la función propia de la molécula en su estado vibratorio; y  $Q$  denota una coordenada expresada como una sola coordenada.

$$\mu_x = (\mu_x)_0 + (\partial\mu_x / \partial Q)_0 Q + \frac{1}{2} (\partial^2\mu_x / \partial Q^2)_0 Q^2 + \dots \quad 3.15$$

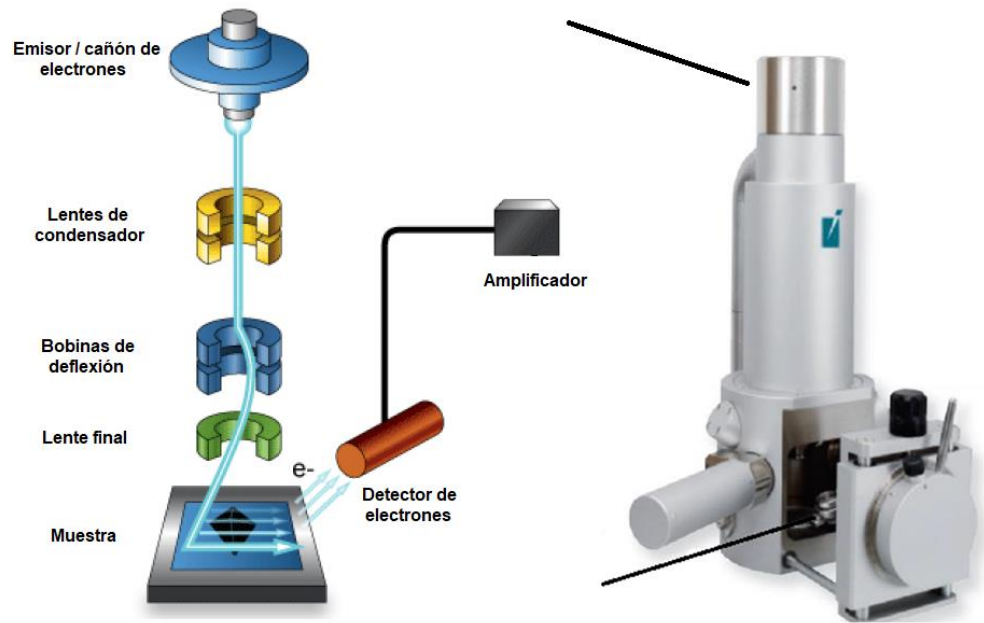
Una distribución de electrones en el estado fundamental cambia a medida que cambia la coordenada que expresa una vibración, por lo tanto, el momento dipolar eléctrico es una función de la coordenada normal  $Q$ . Por lo tanto,  $\mu_x$  se puede expandir tal como se indica en la ecuación (3.14); expresado por un desplazamiento de átomos durante la vibración,  $Q$  tiene un valor pequeño.

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se llevó a cabo en el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum Two, posee un sistema óptico estándar con ventanas KBr para la recopilación de datos en un rango espectral de  $8,300 - 350 \text{ cm}^{-1}$  con una resolución óptima de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  adicionalmente cuenta con un detector MIR  $\text{LiTaO}_3$  estándar, de alto rendimiento y temperatura ambiente con una SNR de 9.300:1.

### 3.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), permite obtener imágenes de una muestra eligiendo el modo de detección apropiado, a partir de esto, se puede obtener un contraste topográfico o de composición [175]. El análisis se realiza aplicando un haz de electrones de alta energía en un rango de 100 a 30000 eV, utilizando una fuente térmica para la emisión de electrones. El microscopio cuenta con lentes para comprimir el punto y dirigir el electrón enfocado en la muestra. La imagen de la muestra se forma punto por punto dependiendo del movimiento de las bobinas de exploración que permiten que el haz mueva ubicaciones discretas en forma de líneas rectas hasta producir una trama rectangular en la superficie de la muestra. El detector de electrones se emplea para detectar los electrones emitidos de la muestra escaneada. En la Figura 3-5 se observan las partes principales que componen el microscopio electrónico de barrido.

Tanto los electrones secundarios (SE) como los electrones retrodispersados (BSE) se utilizan en la producción de imágenes SEM. Al dirigir un voltaje positivo a la pantalla del colector, se recopilan tanto electrones secundarios como retrodispersados [176]. El modo de voltaje de electrones influye en los detalles proporcionados, además la imagen parcialmente tridimensional obtenida depende de la visualización de la topografía de la muestra en términos de forma, tamaño y textura de superficie.



**Figura 3-5.** Principales partes del microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [176].

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron tomadas en el equipo Microscopio FESEMA JEDL J-7100 espectrómetro de cátodo de luminiscencia MONO-CL4 con detector electrones retrodispersados y con el microscopio electrónico de barrido Quanta 200 FEI Quanta, en modo electrónico secundario a alto vacío y voltaje de 30 KV, el análisis cualitativo de la composición química se realizó mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

### 3.1.7 Sortometría

En general los materiales contienen enlaces insaturados en la superficie, lo que promueve la unión débil para formar una partícula secundaria conocida como "agregado". La unión puede generarse de forma rígida bajo de influencia de presión mecánica y alta temperatura, estos conjuntos de partículas se denominan "aglomerados" [177]. Las cavidades que pueden formarse en agregados de partículas de tipo esférica o de placa. Una característica de sólidos porosos divididos finamente incluye una gran relación de superficie a volumen; estos materiales generalmente exhiben una capacidad de adsorción más alta, temperatura de sinterización más baja y una reactividad de química mejorada, otra característica es la naturaleza fractal.

La estructura morfológica y el tamaño de grano pueden llegar a tener influencia en la eficiencia de diferentes aplicaciones, para el análisis de dichas características como distribución de tamaño de partícula, área superficial específica, volumen y distribución de poro se han desarrollado procedimientos varios. Algunas definiciones relevantes asociados a la sortometría se observan en la Figura 3-6.

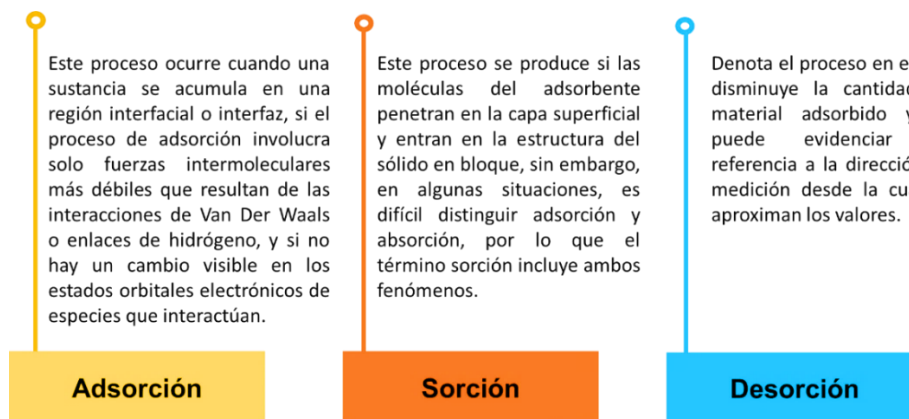


Figura 3-6. Definiciones Adsorción, sorción, desorción.

### Área de superficie específica y análisis de poros por adsorción de gas

Medición de adsorción de gas se utiliza para determinación de área de superficie y distribución de tamaño de poros. Los métodos volumétricos se emplean para medir isothermas de nitrógeno, generalmente la isoterma se construye punto por punto mediante admisión y extracción de cantidades conocidas de gas con el tiempo adecuado para el equilibrio de cada punto. Se distinguen seis clases de isothermas que se describen a continuación y se observan en la Figura 3-7 :

**Tipo I:** Este tipo de isoterma es característica de sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas.

**Tipo II:** Es la forma normal obtenida con un adsorbente no poroso o macroporoso representando adsorción monocapa-multicapa sin restricciones.

**Tipo III:** son convexas al eje  $p/p_0$  en todo su rango.

**Tipo IV:** Esta isoterma exhibe un bucle de histéresis asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos con una absorción limitante en el rango de  $p/p_0$  alto. La parte inicial de la isoterma tipo IV se atribuye a una adsorción monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma tipo II obtenida con el adsorbente dado en la misma superficie del adsorbente en forma no porosa [177].

**Tipo V:** son poco frecuentes, se relacionan con la isoterma de Tipo III puesto que la interacción adsorbente-adsorbato es débil exhibiendo histéresis como en el Tipo IV.

**Tipo VI:** exhiben una adsorción gradual de múltiples capas sobre una superficie uniforme no porosa. La nitidez de los pasos depende del sistema y la temperatura, a su vez la altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante para dos o tres capas adsorbidas.



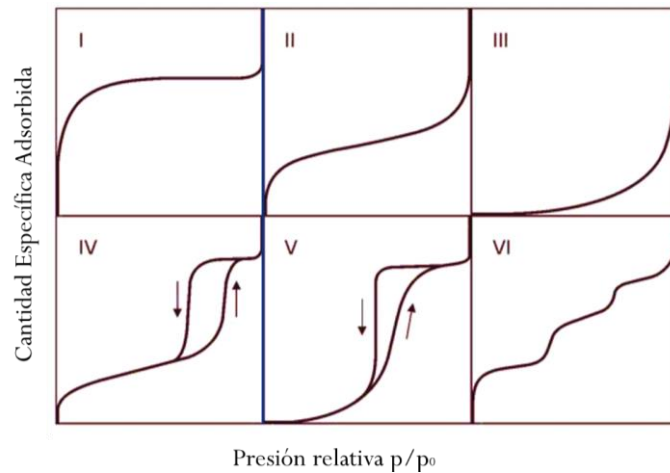


Figura 3-7. Tipos de isothermas de acuerdo con la IUPAC.

### **Determinación de área superficial**

En la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) el elemento fundamental se asocia con la adsorción de un gas en la superficie del material, con parámetros que influyen como la temperatura, presión y condiciones del material. Esta teoría se relaciona de forma estrecha con la teoría de Langmuir, suponiendo que las moléculas de gas forman una adsorción en monocapa que es una situación ideal, en estas formaciones todas las moléculas que se adsorben están en contacto con la superficie del material adsorbente dónde puede ocurrir en una estructura empaquetada cerrada con moléculas muy cercanas entre sí o esparcidas en la superficie, manteniéndose de esta forma por medio de fuerzas gas sólido [178].

Cuando se produce la adsorción de una sola capa y luego varias capas en paredes de los poros sigue la condensación capilar. En la teoría BET se supone que una adsorción multicapa con todas las capas en equilibrio puede emplear la ecuación de Langmuir para cada capa, las moléculas en las capas debajo de la inicial se emplean como sitios para la absorción de moléculas en las capas superiores. El método BET permite derivar el área de superficie a través de datos de isothermas de fisisorción, aplicando la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} * \frac{p}{p_0} \quad (3.16)$$

$$A_{BET} = n_m * L * a_m \quad (3.17)$$

El método BET es aplicable a distinto tipo de materiales incluyendo microporosos sin problemas de llenado de microporos si se utilizan datos de adsorción relevantes en el rango de presión correcto, adicionalmente se puede concluir que la superposición apreciable entre la cobertura monocapa y multicapa puede llegar a perjudicar la suposición en la adsorción se produce por la formación de múltiples capas [178].

El área superficial específica de Brauner-Emmett-Teller (BET) y la porosidad se determinaron utilizando el equipo Micromeritics Tristar 3000, gas de adsorción: nitrógeno, característica de lote: 180049/180052 ( $21.3 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0.75$ ) como material de referencia para precisión. El proceso de desgasificación se llevó a cabo entre 22 y 24 °C durante cuatro horas. El diámetro de poro de las muestras se calculó a partir de la rama de desorción de Barrett-JoynerHalenda (BJH).

### 3.1.8 Magnetismo

El modelo vectorial de átomos magnéticos permite un análisis del comportamiento magnético de los sistemas de momento implicando estados de espín y de orbitales de átomos libres, así como su acoplamiento y el momento total último de átomos. Partiendo del análisis de mecánica cuántica de átomos a través de la ecuación de Schrödinger se conoce información sobre los niveles de energía que pueden ocupar los electrones, estos estados se caracterizan por cuatro números cuánticos [179]:

1. Número cuántico principal  $n$  con valores 1,2,3,4 determina el tamaño de órbita y define su energía. Los electrones en órbitas con  $n = 1, 2, 3$  ocupan capas  $k, l, m$ , respectivamente.
2. El número cuántico del momento angular orbital  $l$  describe el momento angular del movimiento orbital. Para un determinado el valor el momento angular de un electrón, debido a que su movimiento orbital es igual a  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ . Los electrones con  $l = 1, 2, 3$ , se denominan  $s, p, d, f, g$ .
3. El número cuántico magnético analiza el componente del momento angular orbital  $l$  a lo largo de una dirección particular denominada dirección de cuantificación.
4. El número cuántico de espín describe el componente del espín del electrón  $s$  a lo largo de una dirección específica, generalmente la dirección del campo aplicado.  $s$  es el momento angular intrínseco relacionado con la rotación de cada electrón alrededor de un eje interno. Todos los  $n$  momentos atómicos de un sistema se alinearán en paralelo si las condiciones de temperatura y campo aplicado son tales que para todos los átomos magnéticos participantes solo el nivel más bajo está ocupado, en ese caso se dice que la magnetización del sistema está saturada.

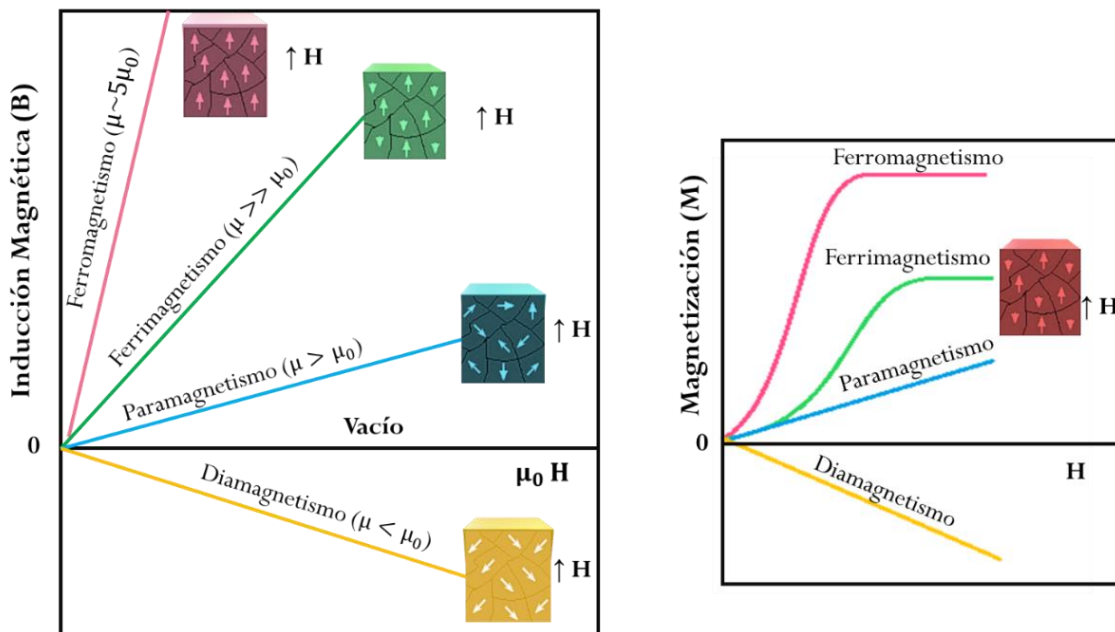
La generación de magnetización espontánea sería compatible con la presencia de un enorme campo magnético interno  $H_m$ . Este campo interno debería poder producir una división de nivel de magnitud suficiente para que prácticamente solo el nivel más bajo  $m = -J$  esté poblado. En la Figura 3-8 se observa el comportamiento general de los distintos tipos de magnetismos. Los materiales de tipo magnético que se conocen son:

- Con magnetismo débil: los paramagnéticos y diamagnéticos.
- Con magnetismo fuerte: ferrimagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos.

Cuando el medio es isotrópico se tiene que:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \text{ y } \mathbf{B} = \mu_r \mathbf{H} \quad (3.18)$$

siendo  $\mathbf{M}$ : parámetro de magnetización  $\chi$ : susceptibilidad  $\mu_r$ : permeabilidad magnética  $\mathbf{B}$ : campo magnético en el material  $\mathbf{H}$ : campo magnético externo aplicado. En las isotermas mostradas se evidencia que cuando  $\mathbf{M}(\mathbf{H})$  la saturación en las curvas ferrimagnéticas y ferromagnéticas. De acuerdo con la gráfica para el diamagnetismo se observa una pendiente negativa ( $\mu < \mu_0$ ) y para una de antiferromagnetismo / paramagnetismo las pendientes tienen un carácter positivo. Situaciones ideales ocurren cuando materiales de tipo ferrimagnético y ferromagnéticos poseen una orientación completa de los momentos magnéticos en una única dirección [180].



**Figura 3-8.** Orientación de los momentos dipolares magnéticos, densidad de flujo magnético  $B$  y magnetización  $M$ , en presencia de un campo magnético externo  $H$ . Adaptado de [180].

Las mediciones magnéticas se realizaron con el instrumento Quantum Design MPMS XL5 con un detector de dispositivo de interferencia superconductor (SQUID) que funciona en el rango de temperatura de 2 a 300 K bajo campos magnéticos externos. Los experimentos de magnetización se realizaron en el rango de  $\pm 5$  T. Las correcciones diamagnéticas se estimaron a partir de tablas de Pascal. A su vez se empleó el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) VersaLab Quantum Design SQUID para la realización de las pruebas magnéticas asociadas a la parte final de los ensayos.

### **Microscopía electrónica de Transmisión**

Se empleó el microscopio electrónico de transmisión (TEM) Tecnai F20 Super Twin TMP, fuente de emisión de campos, resolución de 0.1 nm en 200 Kv, magnificación máxima en TEM 1.0 MX, cámara GATAN US 1000XP-P. Detector EDX Oxford Instruments XMAX. Análisis STEM - FISCHIONE Instruments Modelo M3000 FP5360/22 HAADF Detector 120/200 kV.

### **Calorimetría Diferencial de Barrido DSC**

El análisis DSC/TG se realizó en el equipo TA Instruments Q-600 SD de 30 °C a 1100 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, sensibilidad de la balanza: 0,1 µg una precisión calorimétrica: ±2%, emplea un termopar de platino-rodio, con un horno tipo bifilar.

### **Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)**

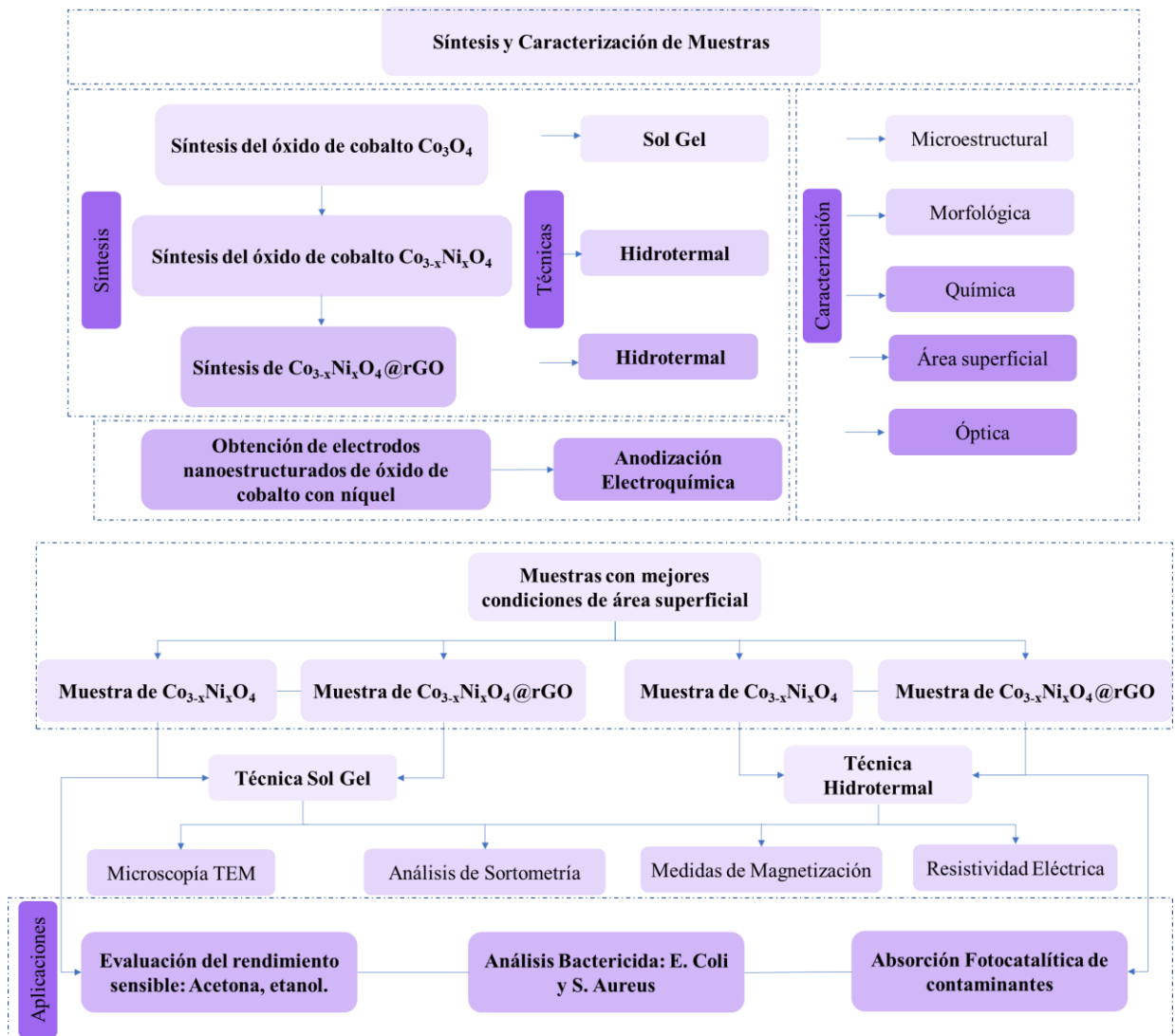
El análisis químico de la superficie se realizó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un espectrómetro XPS convencional Scienta Omicron ESCA+, equipado con un analizador hemisférico EAC2000 de alto rendimiento y con Al  $K\alpha$  monocromático y la radiación como fuente de excitación ( $h\nu = 1486.6$  eV). La presión operativa en la cámara de ultra alto vacío (UHV) durante el análisis fue de alrededor de  $10^{-9}$  Pa. Los espectros de alta resolución XPS se registraron con una energía de paso constante de 20 eV con 0.05 eV por paso. Se usó un neutralizador de carga (CN10) para excluir los efectos de carga superficial, y la energía de enlace de C 1s (284.8 eV) se usó como referencia de energía.

### **Resistividad Eléctrica**

La resistividad eléctrica se midió a cada una de las pastillas por el método de cuatro puntas, se colocaron los contactos eléctricos en cada una de las puntas y se realizó un contacto con pintura de plata para cada una de las pastillas, se aplicó corriente en los contactos de los extremos y en los contactos del medio se midió el voltaje, finalmente se calculó la resistencia y se aplicó un factor de corrección que tiene en cuenta las distancias entre los electrodos que es de 0.122.

## 4. Aspectos Experimentales

En este capítulo se presentan los detalles experimentales para la síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$  con adición de níquel en diferentes concentraciones: 1%, 4%, 10%, 16% a través de las técnicas sol-gel e hidrotérmal con posterior calcinación a diferentes temperaturas, así como los precursores utilizados y sus respectivas cantidades. Se indican los principales parámetros para la obtención de muestras por anodización electroquímica basadas en cobalto y níquel, finalmente se incluyen los parámetros empleados en la síntesis del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$  para las aplicaciones de mecanismo de sensado de gas a acetona y etanol, análisis de respuesta bactericida de *Escherichia Coli* y *Staphylococcus Aureus* y absorción fotocatalítica de contaminantes. En la Figura 4-1 se muestra el proceso experimental empleado en la obtención de las muestras.



**Figura 4-1:** Esquema de la metodología empleada para la síntesis de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ , anodización electroquímica y aplicaciones.

## 4.1 Parámetros de síntesis por medio de la Técnica Sol-Gel

La síntesis de tetraóxido de cobalto y tetraóxido de cobalto dopado con níquel por medio de la técnica sol-gel se llevó a cabo por dos rutas, usando nitrato de cobalto hexahidratado y precursores como ácido cítrico, bromuro de cetiltrimetilamonio y solventes como agua destilada y etanol, con el fin de evaluar las características de las muestras obtenidas. Estos precursores permiten establecer la estructura polimérica tridimensional a través de los procesos asociados a la técnica sol-gel que incluyen la hidrólisis y condensación mencionados en capítulos anteriores. Las principales características de los precursores utilizados se encuentran en la Tabla 4-1.

**Tabla 4-1:** Características de los Reactivos utilizados para la síntesis sol-gel.

Reactivo	Marca	Pureza	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Nitrato de Cobalto Hexahidratado</b> $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics / Merck	99%	291.02	1.88
<b>Ácido cítrico monohidratado</b> $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Scharlau	99.9%	210.14	1.54
<b>Urea</b> $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	PanReac	99%	60.06	-
<b>Bromuro de cetiltrimetilamonio – CTAB-</b> $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	PanReac	99%	364.46	-
<b>Nitrato de Níquel Hexahidratado</b> $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	99%	290.80	2.05

### 4.1.1 Parámetros de síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Se usó nitrato de cobalto (II) hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $\geq 99\%$ , (Merck, Alemania) como precursor y etanol 96% (Merck Alemania) como solvente. Se utilizaron 21.82 g de nitrato de cobalto hexahidratado y 13.12 ml de etanol. Estos componentes se mezclaron bajo agitación continua durante 23 h. Se tomó una muestra para análisis termogravimétrico (TGA). El proceso de estabilización del gel se inició en una rampa de 0.73 °C/min hasta 200 °C. El material final tuvo una masa de 7.675 g. Posteriormente, se inició el proceso de precalcinado en un horno modelo Vulcan 3-1750 (120V50/60Hz), programable en múltiples etapas, durante 2 h. Antes de la calcinación, el material se maceró en un mortero de ágata. Tras este proceso, el óxido obtenido se sometió a diferentes temperaturas de calcinación durante dos horas a temperatura de 250 °C, 350 °C, 450 °C y 550 °C.

### 4.1.2 Parámetros de síntesis $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopado con Ni por la Ruta 1

La síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  se llevó a cabo utilizando como precursores nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  marca Acros Organics con ácido cítrico en agua destilada como

disolvente. La mezcla duró en agitación 4 h a una temperatura de 50 °C posteriormente se agregó nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en porcentajes 1%, 4%, 10%, 16%. Las muestras obtenidas se secaron por 10h en una estufa marca P Selecta para deshidratación. El producto fue sometido a tratamiento térmico en un horno tipo mufla marca Hobersal a 400 °C durante 3 horas. Las muestras obtenidas se sinterizaron en un horno marca Carbolite a temperaturas de 500 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C.

### 4.1.3 Parámetros de síntesis $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopado con Ni por la Ruta 2

La síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  se realizó empleando como precursores nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  marca Acros Organics, bromuro de cetiltrimetilamonio  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$  (CTAB), urea y agua destilada como disolvente. Se realizó la homogeneización de la solución a través de agitación magnética durante 2 horas a 60 °C, posteriormente se agregó nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en porcentajes 1%, 4%, 10%, 16% con agitación constante. Para deshidratar el gel formado se secó el producto por 4 h a 80 °C. El producto fue sometido a tratamiento térmico en un horno tipo mufla marca Hobersal a 400 °C durante 3 h. Las muestras obtenidas se sinterizaron en un horno marca Carbolite a temperaturas de 500 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C.

La cantidad de reactivos utilizados para la síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  se muestran en la Tabla 4-2, así como la concentración de los precursores empleados. La variación en el contenido de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se debe principalmente a los porcentajes de dopaje seleccionados para evaluar su efecto en las propiedades y características finales del material obtenido para aplicación en detección de gases, a su vez en las Tablas 4-3 se indica la variación de la concentración molar y los reactivos empleados en la síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con níquel por medio de la Ruta 1. La Tabla 4-4 indica los parámetros empleados por la Ruta 2. Como se indicó en el apartado anterior la Ruta 1 emplea el método sol-gel con citrato y la Ruta 2 sol-gel con CTAB.

**Tabla 4-2:** Variación de la concentración molar para Síntesis de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dopaje de níquel.

Variación de la concentración	Concentración molar	Concentración molar
Molar	Ni (M)	Co (M)
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 1% wt.	0.03	2.97
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 4% wt.	0.12	2.88
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 10% wt.	2.52	0.48
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 16% wt.	2.72	0.28

**Tabla 4-3:** Variación de concentración de reactivos para Síntesis de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dopaje de níquel por  $R_1$ .

<b>Ruta 1</b>				
Variación de la concentración Molar	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
$\text{Co}_3\text{O}_4$	-			
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 1% wt.	0.158	15.71	1.85	60
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 4% wt.	0.654			
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 10% wt.	1.616			
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 16% wt.	2.991			

**Tabla 4-4:** Variación de concentración de reactivos para Síntesis de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dopaje de níquel por la  $R_2$ .

<b>Ruta 2</b>					
Variación de la concentración Molar	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (g)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
$\text{Co}_3\text{O}_4$	-				
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 1% wt.	0.100				
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 4% wt.	0.416	10	2	2	70
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 10% wt.	1.110				
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ – Ni 16% wt.	1.903				

El porcentaje atómico de níquel empleado en el dopaje de la síntesis de acuerdo con la variación de concentración de reactivos para la síntesis de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ,  $x = 1\%$  a  $16\%$  se indica en la Ec. (4.1).

$$\% \text{ at Ni} = \frac{\text{átomos Ni}}{\text{átomos Ni} + \text{átomos Co}} * 100 \quad (4.1)$$

#### 4.1.4 Parámetros de síntesis de $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$

La síntesis de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x=4\%$  + rGO, se llevó a cabo utilizando como precursores nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una proporción de 15.71 g, posteriormente se adicionaron 1.85 g de ácido cítrico en 60 ml agua destilada como disolvente. Finalmente se adicionaron 0.056 g. de óxido de grafeno reducido, a mezcla duró en agitación durante 4 h a una temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , posteriormente se agregó 0.654 g nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con porcentaje correspondiente al 4%. En la Figura 4-2 se observan las imágenes con el procedimiento que se llevó a cabo para obtener una condición de síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con 1% níquel a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  empleando la técnica sol-gel. Se observan los reactivos, la agitación, calcinación y muestras obtenidas.





**Figura 4-2:** Procedimiento para obtención de muestras de una condición de síntesis por medio de la técnica sol-gel.

## 4.2 Parámetros de síntesis por medio de la Técnica Hidrotermal

### 4.2.1 Parámetros de Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Para la obtención del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se disolvieron 1.926 g de acetato de cobalto ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Synth,  $\text{PM} = 249.08 \text{ g/mol}$ ) en 80 ml de agua destilada (concentración = 0.1M). Cuando el precursor de cobalto estuvo completamente solubilizado, se añadieron 0.96 g de urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , Vetec,  $\text{PM} = 60.06 \text{ g/mol}$ ). Se añadieron gota a gota 2 ml de amoníaco ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , LS Chemicals,  $\text{PM} = 35.05 \text{ g/mol}$ ) para ajustar el pH a 9.2, y luego se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La solución homogénea se transfirió a una autoclave recubierto de teflón (120 ml) y luego el autoclave se selló herméticamente y se calentó a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 h ( $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ). Después de enfriar la muestra a temperatura ambiente, los precipitados se recogieron y lavaron con agua destilada dos veces ( $\text{pH} = 7$ ), se enjuagaron con etanol y se secaron en un horno a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 7h. Finalmente, los óxidos obtenidos se calcinaron en aire a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h ( $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ).

### 4.2.2 Parámetros de Síntesis $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopado con níquel

Se disolvió una muestra de 1.913 g de acetato de cobalto ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Synth, PM = 249.08 g/mol) en 80 ml de agua destilada (concentración = 0.1 M). Cuando el precursor de cobalto se solubilizó completamente, se añadieron 0.0841 g de sulfato de níquel  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sintetizador, PM = 262.85 g/mol). Con precursores de metales disueltos, se agregaron 0.96 g de urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , Vetec, PM = 60.06 g/mol) y se agregaron gota a gota 2 ml de amoníaco ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , LS Chemicals, PM = 35.05 g/mol) para ajustar el pH a 9.2 y luego se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La solución homogénea se transfirió a un autoclave recubierto de teflón (120 ml), que se selló herméticamente y se calentó a 180 °C durante 20 h (3 °C/min). Después de enfriar la muestra a temperatura ambiente, los precipitados se recogieron y lavaron cuatro veces con agua destilada (pH = 7), se enjuagaron con etanol y se secaron en un horno a 60 °C durante 7 h. Finalmente, los óxidos obtenidos se calcinaron al aire a 300 °C durante 3h (10 °C/min).

### 4.3 Parámetros de Síntesis del $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ni} + \text{rGO}$

La síntesis del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$  se llevó a cabo utilizando como precursores acetato de cobalto hexahidratado  $\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y sulfato de níquel hexahidratado  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , urea  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  óxido de grafeno reducido (rGO) y agua destilada. Se inicia la agitación a 350 rpm y 100 °C durante 3h, se realizó una molturación del óxido de grafeno reducido para garantizar la dispersión del compuesto. Se ingresó la solución a una autoclave que se selló herméticamente y se calienta a 160 °C durante 16h. Las cantidades de reactivos empleados en la síntesis se indican en la Tabla 4-5.

**Tabla 4-5:** Variación de concentración de reactivos para Síntesis de  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ni} + \text{rGO}$

Variación de la concentración Molar	$\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	rGO (g)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{rGO}$	0.3716	-			
$\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Ni 1\% wt.} + \text{rGO}$	0.3678	0.0039	0.056	0.18	15
$\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Ni 4\% wt.} + \text{rGO}$	0.3603	0.0159			
$\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Ni 10\% wt.} + \text{rGO}$	0.2728	0.0394			

En la Figura 4-3 se observan las principales etapas del proceso de síntesis de las muestras obtenidas por la técnica hidrotermal descritas anteriormente donde se incluyen reactivos empleados, principales equipos. Previo a la calcinación las muestras indicaron colores diferentes asociados a el porcentaje de reactivos empleados, se midió el PH con el objetivo de tener controlados los parámetros de la síntesis.



**Figura 4-3:** Experimentación para obtención de muestras por la técnica hidrotermal.

## 4.4 Anodización Electroquímica

Los reactivos empleados para la anodización electroquímica, así como sus características se observan en la Tabla 4-6. La lámina se sumerge en un disolvente mixto que contiene las cantidades de solución específicas, así como tiempos previamente analizados. Posteriormente se agrega sulfato de níquel en cantidad de 1 g para los experimentos finales de determinadas muestras, utilizando una celda electroquímica en una configuración de dos electrodos. Para transformar los materiales parcialmente amorfos formados en una capa de óxido completamente cristalina, las muestras anodizadas se trataron térmicamente a 350 °C durante 30 minutos.

**Tabla 4-6:** Características de los reactivos utilizados para anodización electroquímica

Reactivo	Marca	Pureza	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Fluoruro de amonio NH<sub>4</sub>F</b>	Panreac	99.9%	37.03	1.01
<b>Etilenglicol - EG</b>	Merck	99.9%	62.07	1.11
<b>Ácido fluorhídrico - HF</b>	Merck	99.9%	36.45	1.15
<b>Glicerol - GL</b>	Merck	99%	92.09	1.26

Con el objetivo de establecer las mejores condiciones para la obtención de electrodos se definen varias pruebas con diferentes cantidades de reactivos empleados, donde finalmente se completa el volumen con EG hasta llegar a 150 ml [181]. Láminas de cobalto de 0.5 mm de espesor y pureza 99.99% (SANNO) fueron cortadas en dimensiones 1.5x 3 cm y empleadas como sustratos que se pulieron y limpiaron previamente a su uso por ultrasonido en acetona y etanol y posteriormente con agua destilada.

El área de exposición de las muestras es de  $2.5 \text{ cm}^2$ . Teniendo en cuenta la escasa información asociada a la anodización de cobalto y cobalto con níquel, cada condición fue analizada y realizada basada en información del comportamiento de la lámina de cobalto, y estudios de anodizado realizados con otros sustratos como titanio, zinc [182] así como ensayos previos realizados para este estudio. En la Tabla 4-7 se observan dichas condiciones, donde se establecieron parámetros principales que incluyen solución química empleada, voltaje, temperatura, y tiempo empleado.

**Tabla 4-7:** Condiciones de anodización empleadas para la obtención de electrodos de cobalto.

<b>Condición 1</b>						
<b>Solución química empleada</b>			<b>Condiciones de anodización</b>			
<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>	<b>NH<sub>4</sub>F (g)</b>	<b>EG (ml)</b>	<b>V (V)</b>	<b>T (min)</b>		
0.5	0.3	150*	30	75		
<b>Condición 2</b>						
<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>	<b>NH<sub>4</sub>F (g)</b>	<b>EG/HF (ml)</b>	<b>V (V)</b>	<b>T (min)</b>		
2	0	150*	30	75		
<b>Condición 3</b>						
<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>	<b>NH<sub>4</sub>F (g)</b>	<b>EG/HF (ml)</b>	<b>GL (ml)</b>	<b>V (V)</b>	<b>T (min)</b>	
8.1	3	101.4	48	50	8	
<b>Condición 4</b>						
<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>	<b>NH<sub>4</sub>F (g)</b>	<b>EG (ml)</b>	<b>GL (ml)</b>	<b>V (V)</b>	<b>T (min)</b>	
0.5	0.3	150*	48	40	120	
<b>Condición 5</b>						
<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>	<b>NH<sub>4</sub>F (g)</b>	<b>NiSO<sub>4</sub>*6H<sub>2</sub>O (g)</b>	<b>EG (ml)</b>	<b>V (V)</b>	<b>T (min)</b>	
0.5	0.3	1	150*	30	30	
<b>Condición 6</b>						
<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>	<b>NH<sub>4</sub>F (g)</b>	<b>NiSO<sub>4</sub>*6H<sub>2</sub>O (g)</b>	<b>EG (ml)</b>	<b>GL (ml)</b>	<b>V (V)</b>	<b>T (min)</b>
0.5	0.3	1	101	48	30	60

\* Hasta completar el volumen.

La anodización electroquímica se realizó empleando una celda electrolítica con dos electrodos de cobalto ubicados de forma paralela con un distanciamiento de 2 cm, con voltaje en un rango de 30 V a 50 V en función a las condiciones establecidas, de acuerdo con la condición de proceso se encuentran inmersos en un baño electrolítico. Debido a la poca información fue necesario analizar comportamientos de otros sustratos ampliamente empleados como láminas de titanio, con el fin de establecer una aproximación. El procedimiento empleado para la obtención de electrodos se observa en la Figura 4-4, después de sumergir las láminas en la solución y establecer la conexión en serie a una fuente DC se realizan las pruebas respectivas, retirando la lámina anodizada de la solución se lavaron con agua destilada y posteriormente se llevaron al horno para realizar un tratamiento térmico

final a una temperatura de 400 °C, finalmente se hace la caracterización para cada una de las muestras obtenidas.

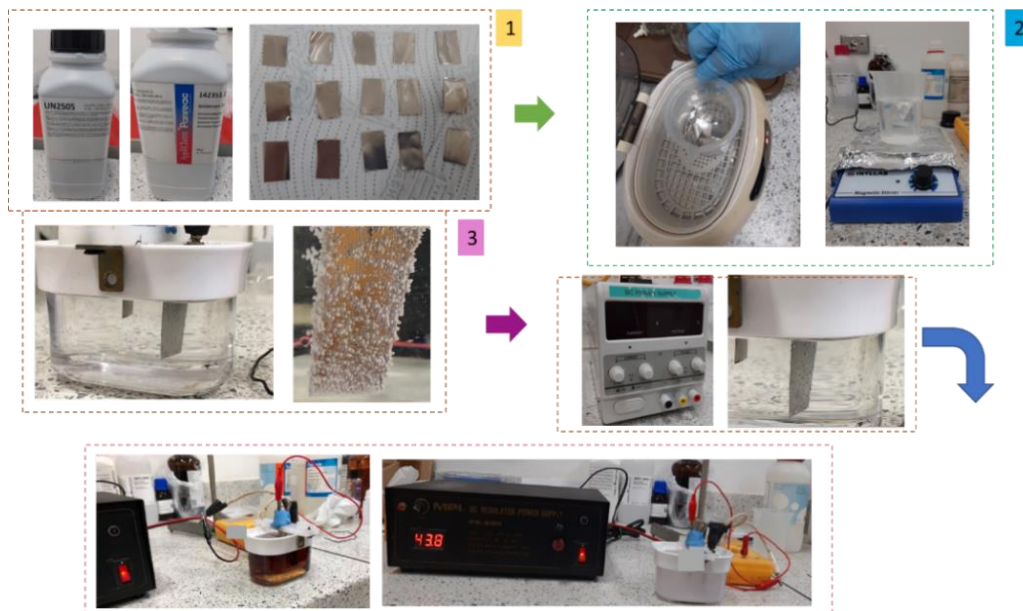


Figura 4-4: Experimentación para anodización electroquímica.

## 4.5 Aplicación 1: Mecanismo de Sensado de Gas

### Método 1

Muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$  sintetizadas por medio de las técnicas sol-gel e hidrotermal se mezclaron con alcohol isopropílico para elaborar pastas que se recubrieron uniformemente sobre una superficie cerámica plana, posteriormente se soldaron dos contactos de cobre. La configuración para la detección consta de una cámara de gas en la que el elemento sensor se fija, las variaciones en la resistencia eléctrica con respecto a los gases analizados se monitorearon por medio de un electrómetro. Se inyectó vapores de gases correspondientes a metanol, etanol y acetona con flujo de 50 sccm y una concentración estimada de 1000 ppm a temperatura ambiente, emitiendo resultados asociados a cada pulso de inyección, que fueron monitoreados a través del ordenador.

### Método 2

Muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$  sintetizadas por medio de las técnicas sol-gel e hidrotermal se molturaron en mortero de ágata. Los polvos fueron empastillados en una prensa hidráulica con una carga de 5 Ton durante 2 min con un empastillador de 8 mm. Posteriormente fueron calentadas durante 24 h a 1000 °C en un horno Heraeus para lograr la sinterización.

A las muestras se les colocaron contactos de hilos de cobre y se ubicaron en una placa de vidrio para facilitar las medidas de resistencia y evaluar su comportamiento ante vapor de acetona de forma simultánea. Con el fin de incrementar la temperatura se modificó el sustrato del sensor reemplazándolo por una superficie cerámica.

## 4.6 Aplicación 2: Análisis Bactericida *E. Coli* y *S. Aureus*

Actividad bactericida de micropartículas de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  +rGO sintetizadas por las técnicas sol-gel e hidrotermal, se realizaron con el fin de evaluar las mejores condiciones obtenidas y determinar su respuesta ante bacterias patógenas altamente riesgosas para el ser humano. Las bacterias *Escherichia coli Gramnegativa* conocida como *E.Coli* y *Staphylococcus aureus Grampositiva* conocida como *S. Aureus* se produjeron en una mezcla de cultivo Mueller Hinton Broth y AGAR como agente solidificante. El cultivo bacteriano se obtuvo esparciendo 30 ml de compuesto de cultivo como placa de agar nutritivo sólido, después de la solidificación fueron vertidos 100  $\mu\text{l}$  de solución de bacterias en cada placa. Se colocaron cinco muestras de nanopartículas en las placas esparcidas con evaluación constante para verificar el efecto del compuesto en el cultivo analizado.

## 4.7 Aplicación 3: Absorción Fotocatalítica de Contaminantes

Se realizó la absorción fotocatalítica del contaminante correspondiente a azul de metileno, para ello se prepararon 20 mg de muestras correspondientes a  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  +rGO en 50 ml de solución en proporción 10 ppm (10 mg/l), en un sistema de reacción fotocatalítica equipado de una lámpara de luz ultravioleta visible - UV germicida G6 Wellness de potencia 25 W y una longitud de onda de 253.7 nm, en la celda de reacción. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en aire, las muestras con residuos se separaron con una unidad de filtro impulsada por una jeringa. Las soluciones se analizaron en un espectrofotómetro UV-Visible P Selecta V1100 D midiendo a la longitud de onda de 664.5 nm.

## 5. Resultados y Discusión

### 5.1 Síntesis del $\text{Co}_3\text{O}_4$ y $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Ni por medio de la Técnica Sol-Gel

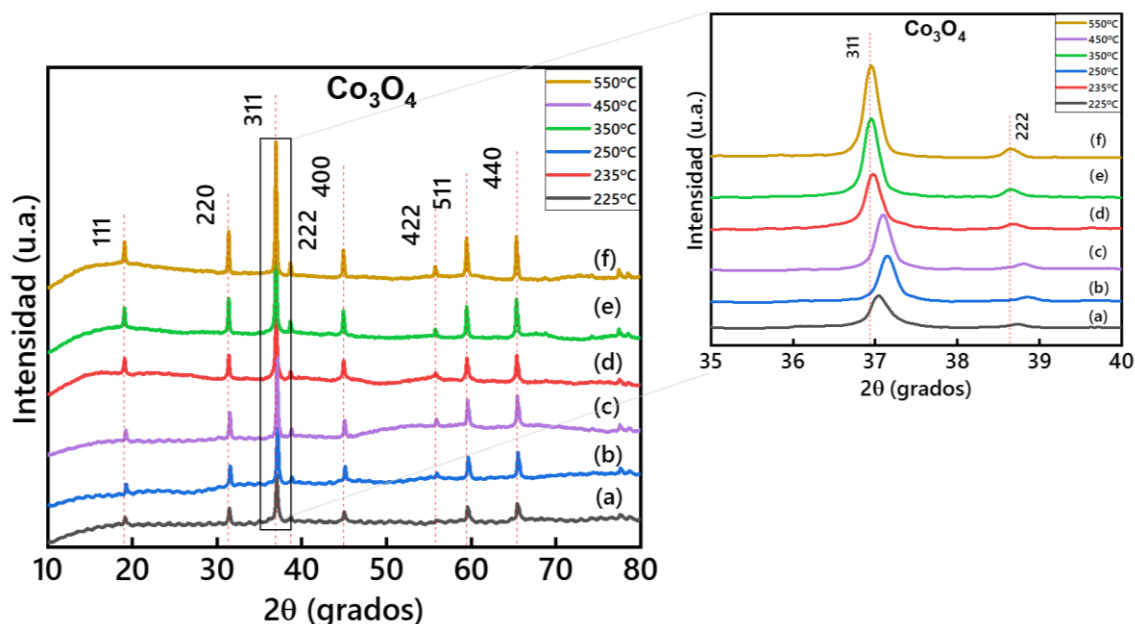
El siguiente subcapítulo presenta los resultados de la síntesis y caracterización del óxido de cobalto espinela,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$  obtenidos mediante la técnica sol-gel. Se realiza un análisis de las condiciones empleadas y una comparación de las muestras obtenidas en función del dopaje, las rutas de síntesis y las muestras óptimas para la aplicación de sensado ante etanol y acetona en función de los resultados obtenidos.

#### 5.1.1 Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$

##### Caracterización Estructural

Como primera fase, se realizó la síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con las condiciones de depósito mencionadas en el capítulo anterior. Se llevó a cabo la caracterización estructural, obteniendo patrones de difracción de rayos X del óxido de cobalto con calcinación final a temperaturas de (a) 225 °C, (b) 235 °C, (c) 250 °C, (d) 350 °C, (e) 450 °C y (f) 550 °C, como se observa en la Figura 5-1. Se pueden ver posiciones máximas  $2\theta$  a 19.04°, 31.34°, 36.93°, 38.64°, 44.9°, 55.79°, 59.51° y 65.41° (referencia COD 01-074-1657). Los picos de los difractogramas corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (311), (222), (400), (422), (511) y (440) de la estructura tipo espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y orientación preferencial en el plano (311). Estos resultados concuerdan con otras investigaciones [183], [184]. Se buscó analizar la temperatura más baja en la que se obtiene la estructura espinela de cobalto.

Los picos de difracción para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  están bien definidos, sin fases secundarias. Se puede ver que, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, hay un aumento en la intensidad de los picos de difracción, lo cual indica un aumento en el grado de cristalización debido a una tendencia a la minimización de la energía superficial interfacial, puesto que, entre más partículas más superficie externa tendrá y por tanto implica mayor energía superficial debido a la sinterización del material. [185]. Estos resultados sugieren que, cuando se utiliza el método sol-gel, hay una rápida síntesis en la formación de partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con fase cristalina de espinela altamente pura. Sin embargo, se observa un desplazamiento en los picos de difracción para el plano (311) hacia valores de  $2\theta$  más pequeños, lo cual sugiere un aumento del parámetro de red al aumentar la temperatura de síntesis para cada caso. Esto, debido al efecto de la temperatura por mayor dilatación en la red y la no recuperación del material posterior al calentamiento. Se eligieron estas temperaturas para evaluar el comportamiento del óxido a temperaturas previas a la transición de fase que ocurre por encima de 900 °C [185].



**Figura 5-1:** Patrón DRX para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas mediante el método sol-gel y calcinadas a diferentes temperaturas: (a) 225 °C, (b) 235 °C, (c) 250 °C, (d) 350 °C, (e) 450 °C y (f) 550 °C. Ampliación del plano (311).

El tamaño de cristalito se calculó mediante la ecuación de Debye Scherrer, empleando el pico más intenso asociado al plano (311) y tomando valores de ancho de pico a media altura, como se puede ver en la Tabla 5-1. Los datos indican que, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, el tamaño de cristalito aumenta (*i.e.*, de 33.31 nm a 41.45 nm), lo cual es consecuente con el incremento de temperatura que facilita el crecimiento cristalino. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Nassar *et al.* [186], quienes obtuvieron nanopartículas de óxido de cobalto con tamaños de 25 nm por descomposición térmica; y discutibles con los de Jiang *et al.* [187], donde el tamaño de cristalito obtenido por el método de polirol simple está influenciado por los reactivos empleados, así como por el método de síntesis.

**Tabla 5-1:** Cálculo de tamaño de cristalito y parámetros estructurales para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas por la Técnica Sol-Gel.

Temp. (°C)	Posición pico (2θ)	FWHM (grados)	Tamaño (nm)	a = b = c (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )
225	36.97	0.251	33.31	8.067	520.12
235	36.98	0.249	33.56	8.070	521.76
250	36.97	0.248	33.73	8.053	522.34
350	36.95	0.230	36.39	8.068	525.19
450	37.15	0.221	37.90	8.076	526.83
550	36.96	0.202	41.45	8.079	527.51



Con el fin de establecer los parámetros estructurales de las muestras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se llevó a cabo el refinamiento Rietveld, utilizando el código GSAS II [166], [188]. La Figura 5-2 (a) y (b) muestra los datos experimentales refinados para las temperaturas de 225 °C y 235 °C. Los símbolos indican los datos obtenidos experimentalmente, y la curva continua corresponde al patrón calculado por el código. En la parte inferior, la línea continua representa la diferencia entre los valores experimentales y los datos simulados, mientras que las líneas verticales indican las posiciones angulares de los picos de Bragg asociados con la fase estructural del compuesto óxido de cobalto espinela.

Se refinaron los parámetros de ancho de pico ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ), la función de fondo, los factores de escala, las funciones de perfil y los parámetros de la red. La calidad del refinamiento se puede verificar mediante la buena correspondencia entre el patrón simulado/experimental y mediante los valores de los principales parámetros de refinamiento:  $R_{\text{wp}} = 1.47$  y  $1.17$  y  $\chi^2 = 2.04$  y  $1.79$  para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a 225 °C y 235 °C respectivamente.

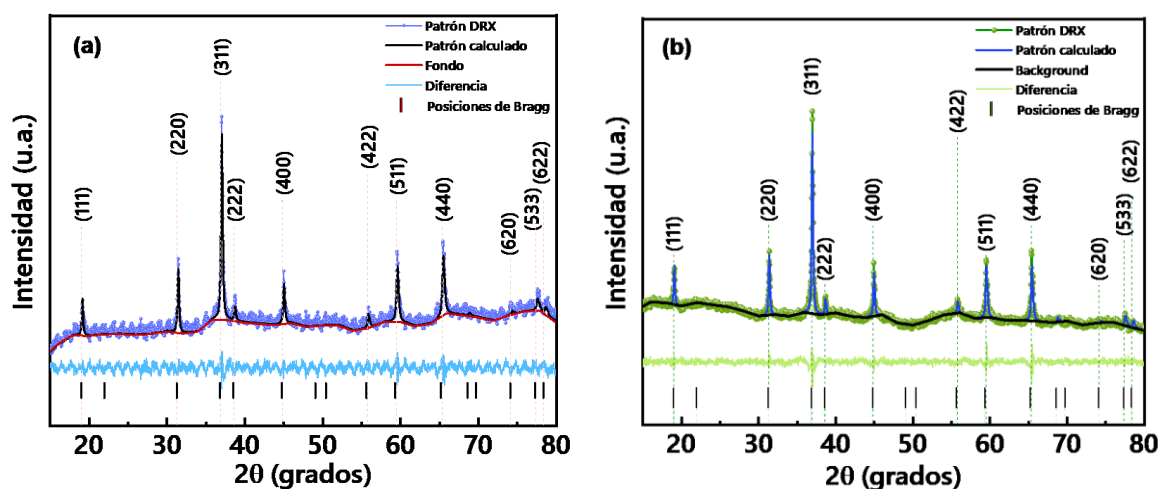


Figura 5-2: Patrón DRX refinado para (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a 225 °C y (b) 235 °C.

La Tabla 5-2 muestra los parámetros estructurales del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidos por refinamiento Rietveld de los datos DRX para ambas temperaturas. El refinamiento Rietveld permitió determinar que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cristaliza en una estructura de espinela con un grupo espacial  $Fd-3m$ , con parámetros de red  $a = b = c = 8.0671$  Å y volumen  $525.007$  Å<sup>3</sup> para una temperatura de 225 °C;  $a = b = c = 8.0708$  Å y volumen  $525.715$  Å<sup>3</sup> para 235 °C; y densidades de  $6.093$  g/cm<sup>3</sup> y  $6.186$  g/cm<sup>3</sup>. Según Ginell *et al.* [189], los parámetros de la celda unitaria, así como otras características de la espinela de cobalto (II, III) o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , dependen en cierta medida del método de preparación de la muestra. La Tabla 5-3 muestra información adicional sobre el refinamiento, incluyendo las posiciones de Wyckoff.

En el análisis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , la descripción de las posiciones atómicas en la estructura de la espinela con la fórmula general  $\text{AB}_2\text{O}_4$  dependen de la elección del ajuste para el origen en el grupo espacial  $Fd-3m$  al que pertenecen la mayoría de los compuestos de la espinela [190].

En consecuencia, dos combinaciones diferentes, con simetrías puntuales de  $43m$  y  $3m$ , son opciones posibles para el origen de la celda unitaria, con los valores obtenidos para el compuesto de la espinela de cobalto, donde las posiciones de Wyckoff indican las uniones para los diversos sitios de la red.

**Tabla 5-2:** Parámetros estructurales y parámetros de la red del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidos por los refinamientos de Rietveld de los datos DRX.

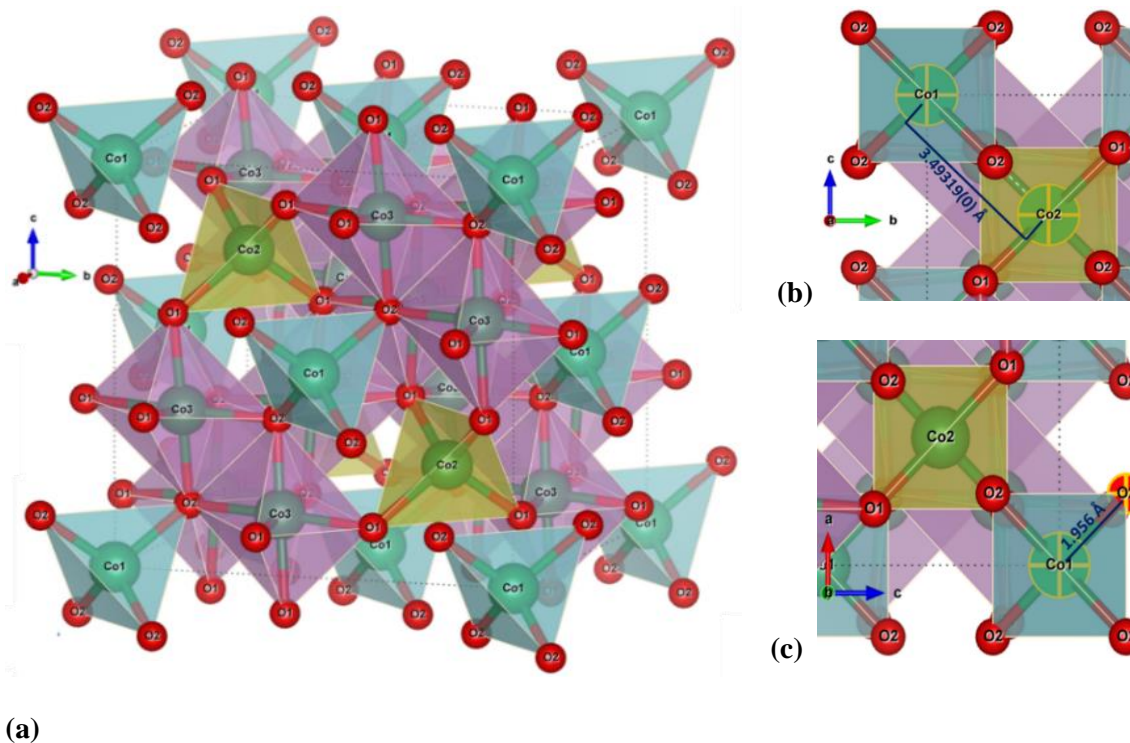
Temp (°C)	$\chi^2$	$R_{\text{esp}}$	$R_E$	$R_{\text{wp}}$	GoF	$a = b = c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$	Vol (Å <sup>3</sup> )	Dens. (g/cm <sup>3</sup> )
225	2.04	1.03	1.18	1.47	1.43	8.067	90°	520.12	6.093
235	1.79	0.88	0.85	1.17	1.34	8.070	90°	521.76	6.186

**Tabla 5-3:** Información y posiciones de Wyckoff obtenidas de refinamiento Rietveld para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Elemento	$x = y = z$	Sistema/sitio	Sitio Wyckoff
$\text{Co}_1$	0.000	-43m	4a
$\text{Co}_2$	0.250	-43m	16e
$\text{Co}_3$	0.625	3m(111)	4c
$\text{O}_1$	0.390	3m(111)	16e
$\text{O}_2$	-0.14	3m(111)	16e
	Peso del átomo	Radio de enlace (Å)	Radio de ángulo (Å)
$\text{Co}^{+2}$	58.93	1.45	1.25
$\text{Co}^{+3}$	58.93	1.45	1.25
$\text{O}^{-2}$	15.99	1.09	0.89

La síntesis de compuestos de óxido de cobalto con propiedades fisicoquímicas ajustables se ha convertido en un tema de investigación recurrente. En general, los óxidos de cobalto tienen diferentes estequiometrías y composiciones basadas en la estrecha estabilidad termodinámica de los estados de oxidación  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ . Según su estructura, el monóxido de cobalto es el óxido más simple, compuesto por un solo octaedro de  $\text{Co}^{2+}$  coordinado por la red de oxígeno en simetría  $Fm-3m$  a 300 K [43].

La Figura 5-3 (a) muestra la estructura cristalina del archivo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (referencia CIF 1526734) en el grupo espacial  $Fd-3m$ . La distancia interatómica se observa primero entre los enlaces  $\text{Co}_1\text{-Co}_2$ , que es 3.4931 Å, y entre  $\text{Co}_1\text{-O}_2$ , que es 1.956 Å, como se observa en la Figura 5-3 (b) y (c). Estas distancias se calcularon de acuerdo con el mejor ajuste obtenido mediante el refinamiento.



**Figura 5-3:** (a) Estructura cristalina del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Distancias interatómicas de enlaces (b)  $\text{Co}_1$ - $\text{Co}_2$  y (c)  $\text{Co}_1$ - $\text{O}_2$ .

La Tabla 5-4 muestra las principales distancias de longitud de enlace anión/catión, las cuales están en el rango de  $1.88 - 1.956 \text{ \AA}$ . Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Sickafus *et al.* [191], donde la distancia del enlace octaédrico es más corta que la distancia del enlace tetraédrico a presión ambiente ( $\text{A-O}^{1/4}$ :  $1.935 \text{ nm}$ ;  $\text{BO}^{1/4}$ :  $1.920 \text{ nm}$ ). Los resultados también concuerdan con los datos calculados y experimentales reportados por Hirai *et al.* [192]. Además, se realizó el cálculo de las distancias interatómicas  $\text{Co}_3$ - $\text{Co}_3$ ,  $\text{Co}_2$ - $\text{Co}_2$  y  $\text{Co}_1$ - $\text{Co}_1$ , obteniendo valores de  $2.794 \text{ \AA}$ ,  $8.067 \text{ \AA}$  y  $5.704 \text{ \AA}$  respectivamente.

**Tabla 5-4:** Principales longitudes de enlace interatómico.

Catión	Anión	Distancia ( $\text{\AA}$ )
$\text{Co}_1$	$\text{O}_2$	1.956
$\text{Co}_2$	$\text{O}_1$	1.956
$\text{Co}_3$	$\text{O}_1$	1.926
$\text{Co}_3$	$\text{O}_2$	1.880

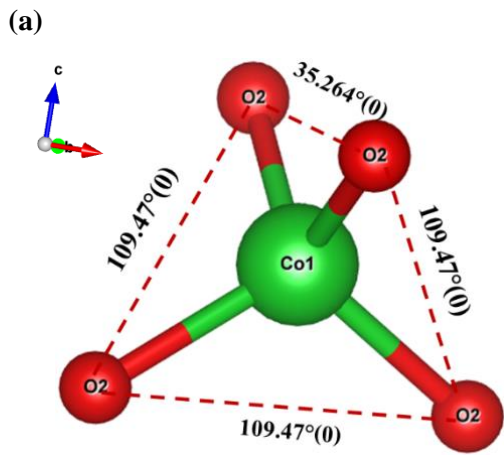
La mayor complejidad de la estructura del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para la espinela puede atribuirse a la distribución de cationes, que produce una disminución en la simetría cristalina general y una celda unitaria más grande [43]. En la Tabla 5-5 se observan los principales parámetros de los tetraedros  $\text{Co}_1$ ,  $\text{Co}_2$  y octaedros  $\text{Co}_3$  con datos obtenidos del refinamiento para la muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $235 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Es posible identificar las diferencias significativas entre los ángulos de inclinación de los tetraedros y los octaedros, así como la longitud de enlace promedio, el volumen del poliedro y las posiciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  del oxígeno. De acuerdo con Lima *et al.* [193], el volumen poliédrico en una estructura de espinela se puede derivar del parámetro reticular y la posición del oxígeno  $u$ , de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

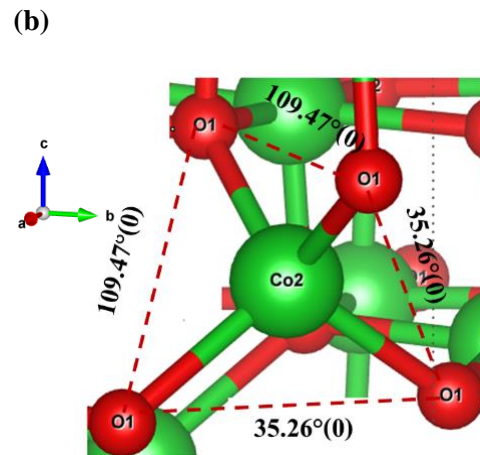
$$V_{\text{tet}} = \frac{64}{3} V \left( u - \frac{1}{8} \right) \quad (5.2)$$

$$V_{\text{oct}} = \frac{128}{3} V \left( u - \frac{3}{8} \right) u \quad (5.3)$$

**Tabla 5-5:** Parámetros principales de (a) el tetraedro  $\text{Co}_1$  y su distancia al  $\text{O}_2$ , (b) el tetraedro  $\text{Co}_2$ - $\text{O}_1$  y (c) el octaedro  $\text{O}_2$ - $\text{Co}_3$ - $\text{O}_1$ .

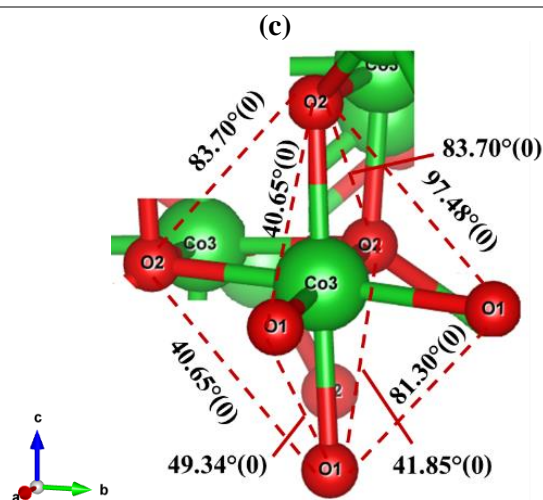


Longitud media del enlace = 1.9562 Å  
 Volumen del poliedro = 3.8417 Å<sup>3</sup>



Longitud media del enlace = 1.9562 Å  
 Volumen del poliedro = 3.8417 Å<sup>3</sup>

	x	y	z		x	y	z
$\text{O}_2$	0.86	-0.14	0.86	$\text{O}_2$	0.61	0.61	0.39
$\text{O}_2$	0.86	0.14	1.14	$\text{O}_2$	0.61	0.89	0.11
$\text{O}_2$	1.14	-0.14	1.14	$\text{O}_2$	0.89	0.61	0.11
$\text{O}_2$	1.14	0.14	0.86	$\text{O}_2$	0.89	0.89	0.39

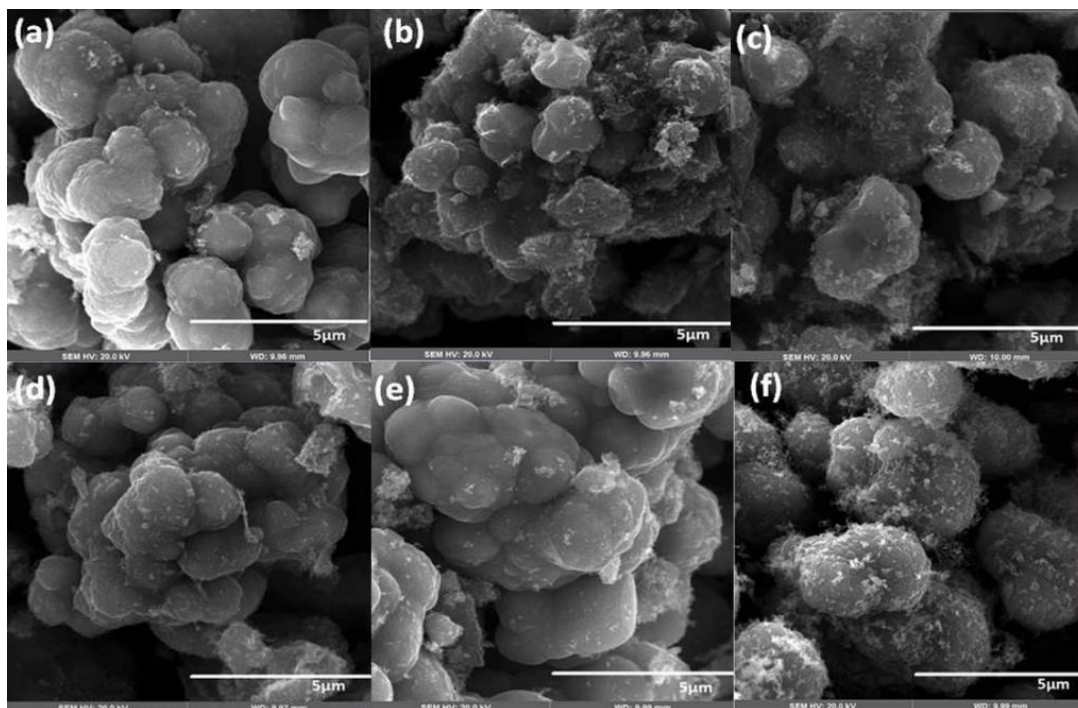


Longitud media del enlace = 1.9037 Å  
 Volúmen del poliedro = 8.9783 Å<sup>3</sup>

	x	y	z
O <sub>2</sub>	0.64	0.14	0.36
O <sub>2</sub>	0.86	0.14	0.14
O <sub>2</sub>	0.86	0.36	0.36
O <sub>1</sub>	0.89	-0.11	0.39
O <sub>1</sub>	0.89	0.11	0.61
O <sub>1</sub>	1.11	0.11	0.39

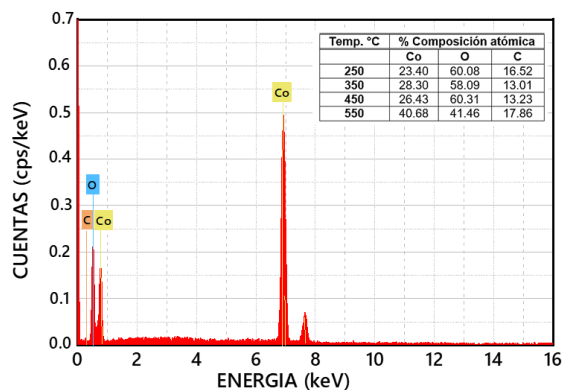
### **Caracterización Morfológica**

La morfología de las muestras obtenidas se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 5-4 muestra las imágenes de micropartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con varios tamaños (de 3.4 μm a 4 μm), que aumentan ligeramente con diferentes temperaturas de calcinación de 225 °C a 550 °C respectivamente. El mayor tamaño de algunas de las partículas formadas se debe al exceso de energía térmica absorbida por las partículas más pequeñas, cuya interacción genera una mayor aglomeración. A partir de estos análisis se pueden observar cambios morfológicos en la superficie de las partículas, donde el óxido de cobalto tiene la forma de partículas semiesféricas [194]. El crecimiento en el tamaño de los cristales de cada una de las muestras está estrechamente relacionado con la temperatura de calcinación. En la Figura 5-4 (a) se pueden observar aglomeraciones con morfología tipo piel de naranja, entre menos sinterizado el material, la superficie tendrá mayor porosidad y más área superficial externa, lo que es beneficioso para aplicaciones catalíticas donde las propiedades superficiales son de gran relevancia [195]. En las Figuras (b), (c), (d) y (e) se pueden ver partículas con tendencias esféricas. Sin embargo, en (f), la morfología es esférica: tipo erizo.



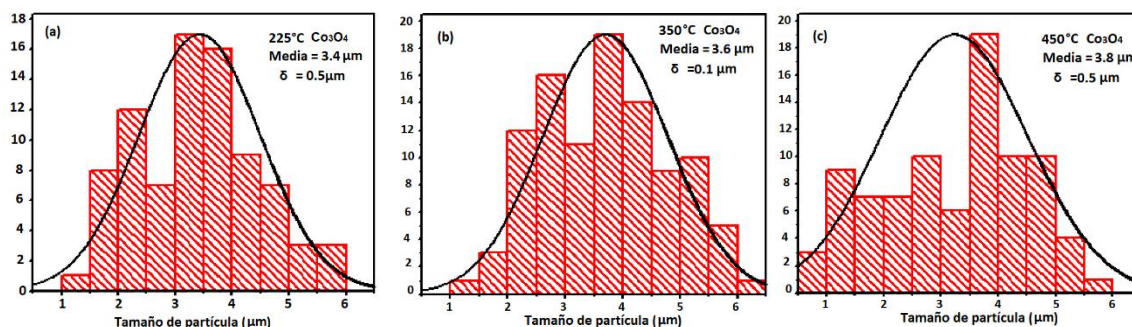
**Figura 5-4:** Imágenes SEM de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a (a) 225 °C, (b) 235 °C, (c) 250 °C, (d) 350 °C, (e) 450 °C y (f) 550 °C.

La Figura 5-5 muestra los análisis de composición química EDS de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas. De acuerdo con los resultados, se observa la aparición de cobalto, oxígeno y carbono. El contenido de oxígeno es 60.08 % a una temperatura de 250 °C y 41.44 % a 550 °C, indicando que el material comienza a perder oxígeno a medida que aumenta la temperatura, un indicio que se están generando vacantes de oxígeno en la estructura espinela del cobalto. El aumento en la cantidad de oxígeno detectado en el microscopio se puede explicar posiblemente por la mayor cantidad de oxígeno adsorbido en la superficie de un material más poroso, como el caso de los materiales calcinados a menor temperatura.



**Figura 5-5:** Espectro EDS del cálculo de incidencia del haz de rayos X en varios puntos tomados sobre la superficie de la muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenida a 450 °C.

La Figura 5-6 muestra el tamaño de partícula para las muestras obtenidas a 225 °C, 350 °C y 450 °C de óxido de cobalto altamente puro. Puede verse que el tamaño de partícula aumenta a medida que aumenta la temperatura de calcinación de las muestras. En la Figura 5 (a), el tamaño de partícula a 225 °C es de  $3.4 \pm 0.5 \mu\text{m}$ ; (b) a 350 °C,  $3.6 \pm 0.1 \mu\text{m}$ ; y (c) a 450 °C,  $3.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ . Si se compara el tamaño del cristalito (Tabla 5-1) con el diámetro del tamaño de partícula, se puede ver que el tamaño es mayor para temperaturas más altas en ambos casos (100 veces mayor). Sin embargo, se observa una diferencia considerable entre los tamaños de partículas y de cristalitos. Es posible que una partícula esté formada por varios cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Otra posibilidad es que las partículas estén formando aglomerados y agregados del material.



**Figura 5-6:** Histogramas del diámetro del tamaño de partícula (a) 225 °C, (b) 350 °C y (c) 450 °C.

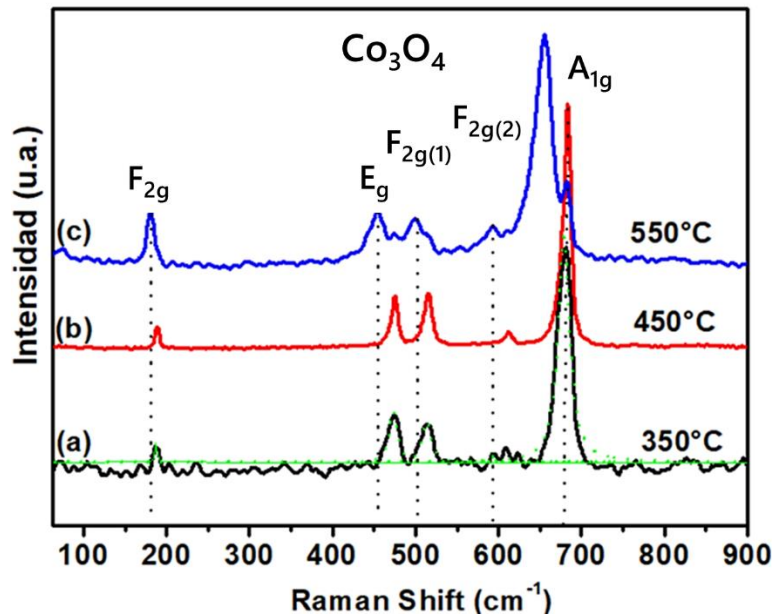
## Caracterización Óptica

### Espectroscopía Raman

Como se ha mencionado, el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cristaliza en la espinela normal con una estructura básica  $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4^{-2}$ , donde los iones  $\text{Co}^{2+}$  cubren preferencialmente los sitios tetraédricos y los iones  $\text{Co}^{3+}$  predominan en los sitios intersticiales octaédricos. La Figura 5-7 muestra cinco modos Raman activos para las muestras obtenidas a las temperaturas de (a) 350 °C, (b) 450 °C y (c) 550 °C. Para (a) y (b) se observan picos en  $178.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $452.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $501 \text{ cm}^{-1}$ ,  $593 \text{ cm}^{-1}$  y  $683.7 \text{ cm}^{-1}$ . El desplazamiento en  $178.5 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a la simetría  $F_{2g(1)}$ , pico característico de los iones  $\text{Co}^{2+}$  en las unidades tetraédricas  $\text{Co}^{2+}\text{O}_4$  de la fase cristalina del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Los resultados obtenidos concuerdan con la información de la espinela cúbica de cobalto, que posee cinco modos vibracionales [187].

Los picos ubicados en  $452.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $501 \text{ cm}^{-1}$  y  $593 \text{ cm}^{-1}$  se asignan a las simetrías  $E_{2g}$ ,  $F_{2g(2)}$  y  $F_{2g(3)}$ . El pico en  $683.7 \text{ cm}^{-1}$  se asigna al modo vibracional  $A_{1g}$ , atribuido a los sitios de la red octaédrica ocupados por los iones  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{Co}^{3+}\text{O}_6$ ). A estas temperaturas, los modos Raman experimentan un cambio de los picos a longitudes de onda más largas [196]. Por otro lado, para la muestra calcinada a 550 °C que se muestra en la Figura 5-7 (c) aparece otro modo Raman, y los picos se desplazan a longitudes de onda más bajas.

Se cree que la separación de este nuevo pico a una temperatura mayor es causada por los defectos de oxígeno en la red cristalina. En la literatura solo aparecen cinco modos activos para la mayoría de los espectros Raman de óxido de cobalto [197].



**Figura 5-7:** Espectro Raman de muestras  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (a) 350 °C, (b) 450 °C y (c) 550 °C.

Diallo *et al.* [198] reportaron que los modos Raman activos se ubican en aproximadamente 185.5  $\text{cm}^{-1}$ , 465.3  $\text{cm}^{-1}$ , 506.6  $\text{cm}^{-1}$ , 601  $\text{cm}^{-1}$ , 670  $\text{cm}^{-1}$  y 755.5  $\text{cm}^{-1}$ , señalados por la teoría de grupo espacial en la configuración de espinela para la simetría  $Fd-3m$ . En la literatura también se ha encontrado que, en las mediciones de espectroscopía Raman, los nanocristales de CoO pueden someterse a calentamiento por encima de un umbral crítico de potencia de láser y tiempo de exposición, lo cual se debe al sobrecalentamiento local inducido por el propio láser, obteniendo así la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [199]. En las muestras aquí analizadas, los espectros Raman se obtuvieron utilizando un láser de excitación de 532 nm, manteniendo la potencia del láser.

### **Espectroscopía UV-Vis**

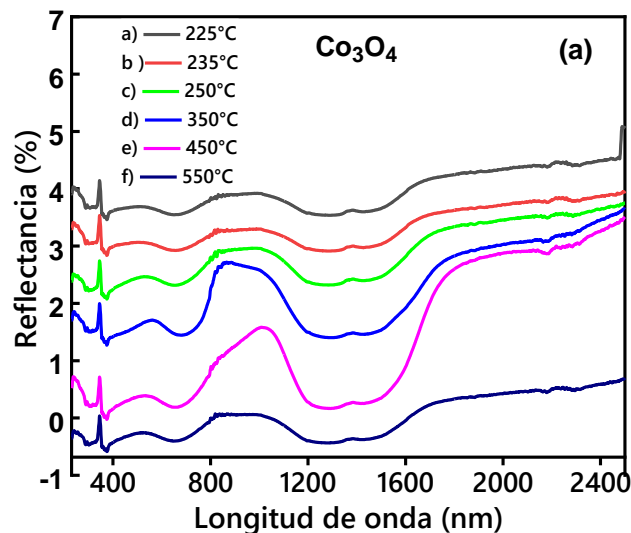
Las propiedades ópticas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se estudiaron mediante el uso de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis en el rango de 250 - 2500 nm, las cuales se muestran en la Figura 5-8 (a). En el espectro se pueden ver los picos correspondientes a las transiciones de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Estas transiciones son: campo cristalino  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$  a 1460 nm; una transferencia de carga  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ , o proceso de oxidación-reducción a 1220 nm; también  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  a 657 nm; y  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  a 279 nm [200]. La intensidad de los picos en UV-Vis cambia con la temperatura de calcinación de las muestras, aumentando a temperaturas más altas a excepción de 550 °C. Adicionalmente se observa que las muestras obtenidas a 350 °C y 450 °C presentan un cambio más pronunciado en la región

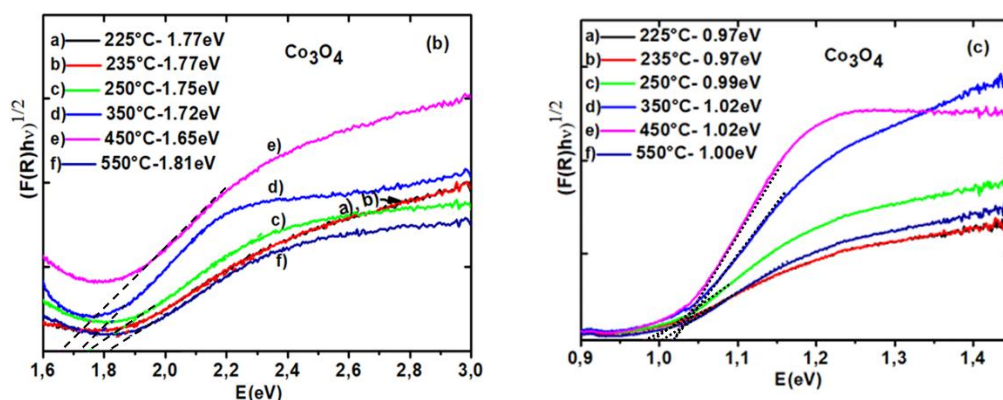


comprendida entre 1200 y 1600 nm. Se observa que todas las muestras exhiben mayor reflectancia de luz de radiación con longitudes de onda en esta misma región. Es posible que el cambio en las bandas se producto de excitación debido a la vibración de los enlaces catión-anión dentro de la celda unitaria de la espinela de cobalto. El espectro del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para más de una región permite la extrapolación lineal. Por esta razón, hasta donde se sabe, en la literatura no hay acuerdo sobre la estructura electrónica del espectro de absorción óptica de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Utilizando la teoría funcional de la densidad, Singh *et al.* [201] estudiaron las propiedades electrónicas ópticas y magnéticas del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El resultado encontrado indica que estas propiedades son muy sensibles a cualquier cambio en los parámetros de simulación. Los autores concluyen que la brecha de banda fundamental en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es directa, con un valor de 0.8 eV. Una investigación paralela indica una brecha de banda fundamental de 0.76 eV [202]. Además, utilizando la aproximación de gradiente generalizado de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), se obtuvo una brecha de banda directa a 0.34 eV en el punto X de la zona de Brillouin (BZ). Según este estudio, el intervalo de banda calculado es indirecto ( $\Gamma$ - X), con valores de 0.82 eV, 0.94 eV, 0.98 eV (indirecto - X) y 0.79 eV (directo en el punto X de la BZ) respectivamente.

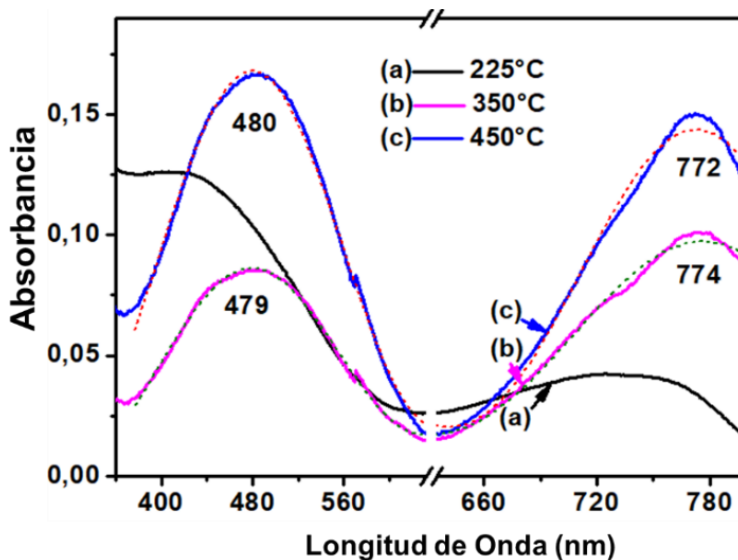
Según Drasovean *et al.* [203], las películas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  presentan una transición directa entre bandas permitida de 1.4 - 1.5 eV y 2.18 - 2.23 eV respectivamente, mientras que las películas de CoO tienen una energía de separación de banda óptica de 2.2 - 2.8 eV. Dado que el espectro UV-Vis del óxido de cobalto permite varias extrapolaciones, se aplicó una en dos regiones diferentes, como se observa en las Figuras 5-8 (b) y (c). En la parte (b) se muestra la extrapolación del espectro en las regiones 1.6 - 3.0 eV para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a las diferentes temperaturas de calcinación. La energía de banda prohibida de las muestras cambia de 1.77 a 1.81 eV. Sin embargo, en la Figura 5-8 (c), la energía de banda prohibida cambia de 0.97 a 1.02 eV; la brecha de banda es menor para temperaturas de calcinación más bajas. Estos últimos resultados concuerdan con los resultados computacionales de otros autores, *i.e.*, 0.98 eV para banda indirecta.





**Figura 5-8:** (a) (%) Reflectancia - longitud de onda (nm) para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sintetizadas a diferentes temperaturas. (b) Determinación del intervalo de banda de (a-f) para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a diferentes temperaturas en la primera región de 1.6 - 3.0 eV. (c) Determinación del intervalo de banda de (a-f) para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a diferentes temperaturas en la segunda región de 0.9 - 1.4 eV.

En la Figura 5-9 se muestra el espectro de absorción de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en suspensión acuosa. El producto muestra dos bandas de absorción en el rango de longitud de onda de 350 - 590 nm y 650 - 800 nm. Las mediciones se realizaron para las muestras a 225 °C, 350 °C y 450 °C respectivamente. En la primera región, la posición del pico cambia con la temperatura de calcinación, que es más baja para temperaturas más bajas. Se cree que el pico a 480 nm puede asociarse a la transición reportada en la literatura [204],  $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Co}^{3+} (e_g)$  y 772 nm asignados a la transición  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  [205]. También se cree que el cambio en la posición del pico cambia con el tamaño de partícula. La absorción no se observó en longitudes de onda más largas y posiblemente reduciría la energía para observar el pico de 0.93 eV.

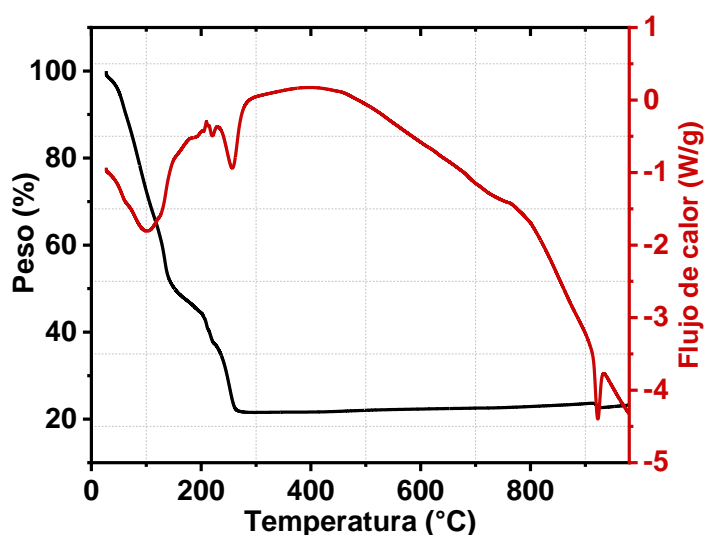


**Figura 5-9:** Espectros de absorción UV-Vis de partículas sintetizadas dispersas en agua.

Debido a dichas transiciones, los compuestos mostraron otro borde de banda ubicado alrededor de 730 nm, además del borde común a 380 nm [206], con aumento de la absorbancia en la región de luz visible, es decir, longitudes de onda que varían. Cuando la luz excitante de determinada longitud de onda se irradia sobre los compuestos, la intensidad del pico individual ubicado entre 400 y 550 nm disminuye más. Se puede deducir que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de tamaño cuántico en heterounión con otros compuestos puede inducir un efecto sinérgico para la separación e inhibir la recombinación de carga luminiscente directa [207].

### Análisis Térmico

En la Figura 5-10 se observan los análisis de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría en una atmósfera de  $\text{N}_2$  para la muestra con calcinación a 550 °C. Se eligió esta muestra teniendo en cuenta que fue la temperatura más alta en la calcinación final. La curva de flujo de calor muestra que, a 100 °C, se evidencia un pico endotérmico, indicando que los precursores han experimentado reacciones de descomposición. Otra reacción de este tipo se observa alrededor de 920 °C, donde el aumento de temperatura se asocia a la transición de fase de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$ , con una ligera pérdida de oxígeno, que también es evidente por la pérdida de peso en la curva termogravimétrica. Todas las etapas de deshidratación generalmente se relacionan con cantidades muy pequeñas de pérdida de peso y reacciones endotérmicas. Esta pérdida de peso está asociada al solvente, puesto que entre 137 °C y 262 °C se aprecia una pérdida de peso del 33 % relacionada con la evaporación de las moléculas de agua, solventes y nitrógeno. El pico a 254 °C se debe a la pérdida de nitrógeno, posiblemente ligada a la descomposición de nitratos. A partir de 262 °C, se puede inferir que las muestras tienen alta estabilidad, sin pérdida de peso hasta 917 °C, donde hay una degradación de la estructura [208]. Sin embargo, entre 917 °C y 925 °C hay una pérdida de peso del 1 %, posiblemente relacionada con la transición de fase del material con pérdida de oxígeno.



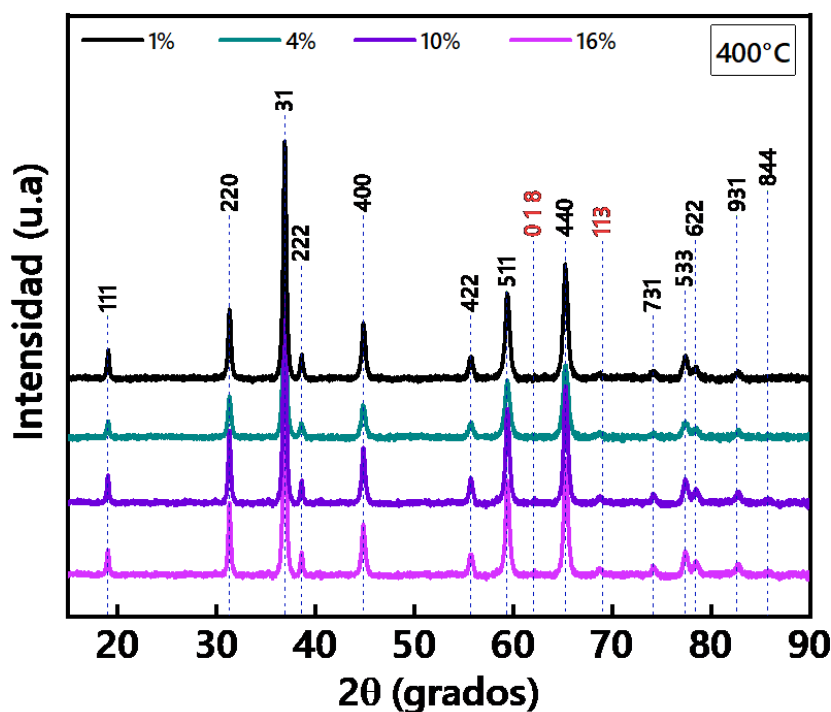
**Figura 5-10:** Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)/termogravimetría (TGA) de la muestra  $\text{CoO}_4$  obtenida a 550 °C.

### 5.1.2 Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Ni por la Ruta 1

Como segunda fase se realizó la síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con níquel a través de la Ruta 1 ( $R_1$ ) empleando el método citrato, y a través de la Ruta 2 ( $R_2$ ) utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) mediante la técnica sol-gel. En la siguiente sección se abordará la síntesis, caracterización y análisis de las muestras obtenidas empleando la  $R_1$ .

#### Caracterización Estructural

El dopaje de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con níquel se llevó a cabo en cantidades de 1 %, 4 %, 10 % y 16 %, posteriormente se realizó calcinación a temperaturas de 400 °C, 600 °C, 800 °C y 1000 °C, con el fin de determinar el efecto de la temperatura y el dopaje en la microestructura, composición química y otras características de las muestras de la espinela de cobalto para establecer la mejor condición para aplicación de sensado. Los patrones de difracción de rayos X de muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con dopaje de níquel en las cantidades descritas y posterior calcinación a 400 °C se observan en la Figura 5-11. Se observan picos en las posiciones  $2\theta$  18.9°, 31.2°, 36.8°, 38.5°, 44.8°, 55.6°, 59.3°, 65.2°, 74° y 77.3°, 78.54° y 82.77° con los planos  $hkl$  mostrados a continuación, revelando la formación de la fase única de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (referencia COD 01-076-1802, grupo espacial  $Fd-3m$  # 227), característica del sistema cristalino cúbico de espinela cobalto [209].



**Figura 5-11:** Patrones de difracción de rayos X para muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  dopadas con níquel en 1 %, 4 %, 10 % y 16 % con tratamiento térmico final a 400 °C- $R_1$ .

El análisis de estos resultados indica que hay una fase segregada correspondiente al NiO<sub>2</sub> (referencia COD 01-085-1977) asociado posiblemente con el dopaje. Los átomos de níquel se alojan en la matriz de la red de óxido de cobalto mediante una “sustitución” [210], que en este caso fue incompleta evidenciado en la aparición de picos de óxido de níquel. El tamaño de cristalito calculado se observa en la Tabla 5-6 e indica un aumento a medida que incrementa el dopaje con níquel, con un valor de 18.61 nm para 1 % de níquel y 27.90 nm para la muestra dopada al 16 %, observándose un incremento gradual en función del porcentaje de níquel, el cual está correlacionado con el tamaño del átomo dopante que se incorpora en la red del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En este caso, un mayor radio iónico del níquel respecto al cobalto genera un aumento en los parámetros de red.

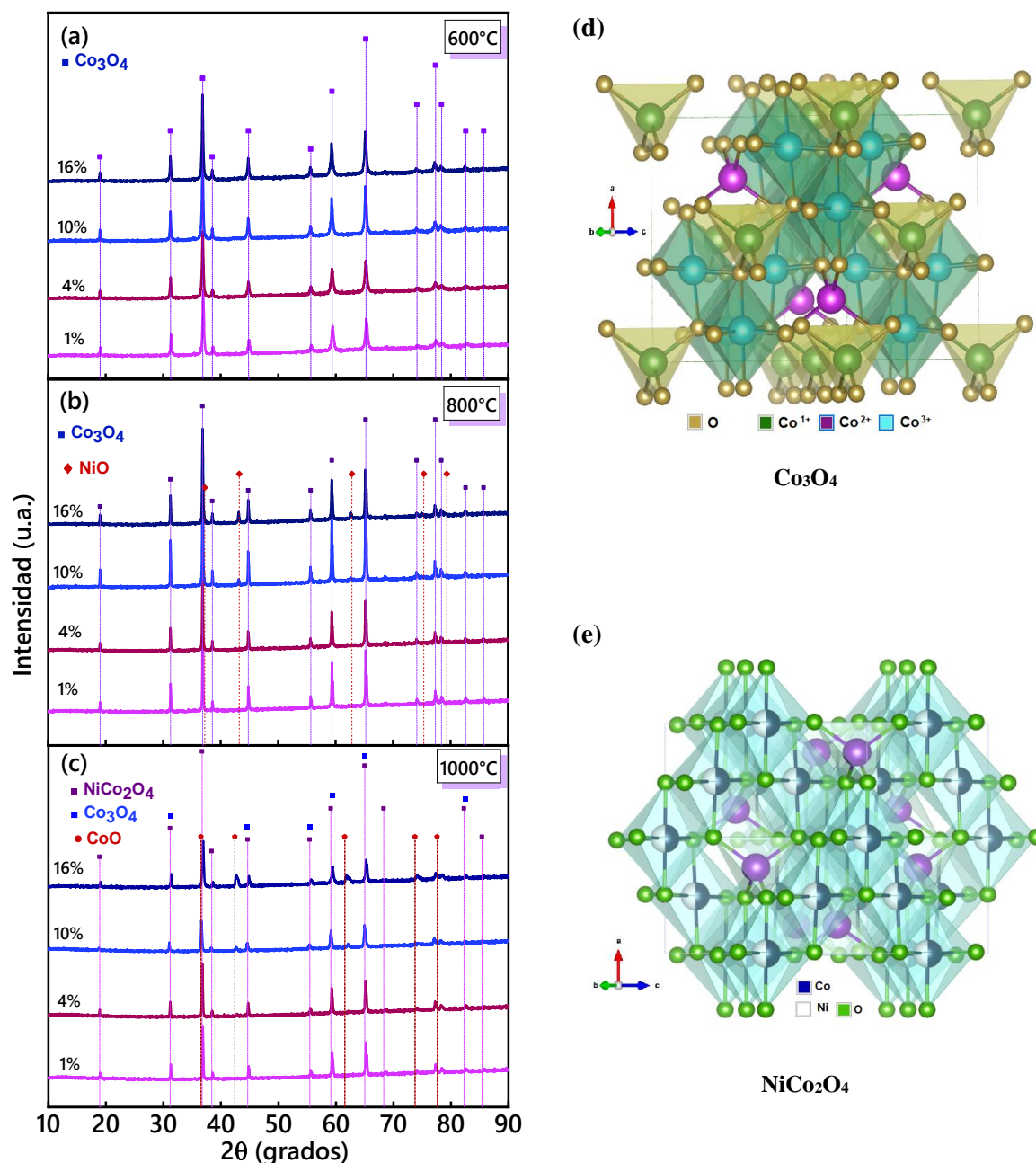
**Tabla 5-6:** Tamaño del cristalito y parámetros estructurales para muestras R<sub>1</sub> - 400 °C.

% Níquel	Posición pico (2θ)	FWHM (grados)	Tamaño (nm)	a = b = c (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )
<b>1</b>	36.94	0.45	18.61	8.15	542.05
<b>4</b>	36.86	0.34	24.62	8.16	544.58
<b>10</b>	36.86	0.31	26.91	8.15	545.13
<b>16</b>	36.85	0.30	27.90	8.17	539.14

A continuación, la Figura 5-12 (a) muestra los patrones de difracción de muestras de Co<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> con dopaje de níquel y posterior calcinación a 600 °C. Se observan picos en las posiciones 18.9°, 31.2°, 36.8°, 38.5°, 44.8°, 55.6°, 59.3°, 65.2°, 74° y 77.3° con los planos *hkl* (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440) y (533) respectivamente, donde nuevamente se revela la formación de la fase única de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (referencia COD 00-043-1003, grupo espacial *Fd-3m* # 227), característica del sistema cristalino cúbico de espinela cobalto. En este caso, también hubo una inserción completa del níquel en la red de la espinela. El aumento de temperatura en un rango corto no tuvo un efecto significativo en la estructura.

La Figura 5-12 (b) muestra los patrones de difracción de las muestras obtenidas con calcinación a 800 °C y el mismo dopaje (1 %, 4 %, 10 % y 16 %), donde nuevamente se evidencian los picos de reflexión con los planos asociados a la estructura espinela y se observa la aparición de la fase secundaria de óxido de níquel (NiO) correspondiente al dopaje con níquel en 10 % y 16 %. Los picos están ubicados en las posiciones 2θ 37.23°, 43.26°, 62.84°, 75.37° y 79.36°, que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) (referencia COD 01-078-0423, grupo espacial *Fm-3m* #225). De los resultados obtenidos se puede concluir que, por encima del 10 %, el níquel tiene una limitación de solubilidad en la estructura del cobalto, que es influenciada por la temperatura, lo cual se evidencia en la fase secundaria obtenida. Adicionalmente se observa una variación en la intensidad de los picos, posiblemente asociada al desarrollo de defectos, a tensiones en los nanocompuestos y a la temperatura [211]. El incremento de dicha temperatura y la influencia del dopaje de Ni se pueden demostrar por la desviación los ángulos de difracción, que generalmente se asocia con un espacio interplanar reducido entre cristales.

Dependiendo el tipo de dopaje, los picos DRX pueden desplazarse hacia ángulos más altos, posiblemente resultado de la contracción de la constante de red asociada con la relajación hacia el interior y atribuida a la sustitución de iones [212]. Por otra parte, en la celda unitaria de la estructura espinela, los aniones  $\text{O}^{2-}$  forman una red FCC mientras que los cationes divalentes  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  ocupan sitios tetraédricos y los cationes trivalentes  $\text{Co}^{3+}$  ocupan los sitios octaédricos. Hay un cambio en la constante de red que se debe a los diferentes radios iónicos  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å) y  $\text{Co}^{2+}$  (0.74 Å). [213]



**Figura 5-12:** Patrones DRX de muestras de óxido de cobalto obtenidas mediante la Ruta 1: (a) 600 °C, (b) 800 °C y (c) 1000 °C. Simulación de estructura de la fase (d)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (e)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

Las muestras con calcinación final a 1000 °C indican la aparición de la fase NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, conocida como cobaltita de níquel, tal como se observa en la Figura 5-12 (c), referencia COD 01-073-1702, con los parámetros cristalográficos que incluyen el sistema cristalino cúbico con grupo espacial *Fd-3m* #227 y planos *hkl* (111), (222), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (531), (620), (533), (444) y (551), que corresponden los picos en  $2\theta$  18.92°, 31.15°, 36.7°, 38.4°, 44.63°, 48.88°, 55.43°, 59.11°, 64.96, 68.33°, 73.8°, 77.002°, 82.25° y 85.37°. En los patrones de difracción obtenidos a esta temperatura, se evidencia la transición de fase a CoO con la aparición de picos en 36.64°, 42.57°, 61.77°, 74.02° y 77.91°, asociados a los planos (111), (220), (322), (431) y (522), estructura FCC, grupo espacial *Fm-3m* #225. Se sabe que dicha transición de fase ocurre entre 900 °C y 1000 °C, lo cual es consecuente con el tratamiento térmico realizado [47]. Es probable que se formen estructuras intermedias como la cobaltita de níquel, debido a los diferentes procesos de síntesis, así como a los precursores empleados [214]. De acuerdo con Lim *et al.* [215], el compuesto de la descomposición de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> puede ser el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, fase obtenida en 600 °C y 800 °C. Adicionalmente, la coexistencia de NiO y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> puede deberse a la descomposición térmica de la espinela en óxido de níquel a una temperatura elevada.

En la Figura 5-12 (d) se observa la simulación de estructura del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, donde los iones Co<sup>3+</sup> están en los intersticios octaédricos y los iones Co<sup>2+</sup> están en el tetraedro de la red cúbica de óxido de cobalto (II. III). En la estructura ideal de tetraóxido de cobalto hay una sola celda unitaria y 8 unidades elementales, donde la mitad de los sitios octaédricos están ocupados por cationes trivalentes y un octavo de los sitios tetraédricos disponibles están ocupados por cationes divalentes. El Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es un óxido con una estructura de espinela AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, donde los sitios tetraédricos A con cationes Co<sup>2+</sup> (*d*<sup>7</sup>) y los sitios octaédricos centrales B se ajustan a los cationes Co<sup>3+</sup> (*d*<sup>6</sup>). Esta ocupación ideal se ve afectada por las altas temperaturas de calcinación, que provocan vacantes de oxígeno [47]. Dicha formación de vacantes implica la reducción de cobalto trivalente octaédrico y está acompañada por la migración de cobalto tetraédrico divalente a posiciones octaédricas intersticiales vacías [216]. A su vez, el dopaje con níquel en la estructura espinela produce efectos sinérgicos y modificación en la estructura atómica, que cambia sus propiedades y características en diversas aplicaciones. La Figura 5-12 (f) muestra la simulación de la estructura de cobaltita de níquel. En general, se considera que el NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> adopta una estructura relacionada con la espinela en la que el níquel ocupa los sitios octaédricos y el cobalto se distribuye en los sitios octaédricos y tetraédricos.

Adicionalmente, la presencia de abundantes parejas redox (Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> y Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>) en el NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pueden proporcionar suficientes sitios activos, lo cual conduce a un buen rendimiento electroquímico/catalítico [214]. El tamaño de cristalito de las muestras de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopadas con níquel a temperaturas de 600 °C a 1000 °C se observa en la Tabla 5-7. A 600 °C se observa una variación que parte desde 32.09 nm y va hasta 45.0 nm para el dopaje en 1 % y 16 %, el máximo valor para el dopaje al 16%. Estos valores son coherentes con los obtenidos por Singhal *et al.* [217], quienes obtuvieron un tamaño de cristalito entre 36 y 42 nm para muestras de Co<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> calcinadas a 600 °C con porcentajes de dopaje entre 1 y 10 %. A medida que incrementa la temperatura de calcinación, el

tamaño de cristalito presenta una variación en función del incremento de temperatura, puesto que, para 800 °C, el valor promedio es de 70.79 nm. A 1000 °C, el valor se mantiene en un rango entre 64.38 nm y 59.77 nm para los dopajes mínimo y máximo respectivamente. Por el método citrato, la temperatura de calcinación es la variable que presenta mayor influencia en el tamaño del cristalito, la cual, junto con el tiempo, llega a tener un efecto relevante de acuerdo con las combinaciones posibles [218].

**Tabla 5-7:** Tamaño del cristalito para muestras  $R_1$  -600 °C - 1000 °C.

Temp. (°C)	(%) Ni	Posición pico (2θ)	FWHM (°)	Tamaño (nm)	Temp. (°C)	(%) Ni	Posición pico (2θ)	FWHM (°)	Tamaño (nm)
600	1	36.02	0.26	30.09	800	10	36.84	0.11	72.78
600	4	36.93	0.27	30.56	800	16	36.84	0.12	68.93
600	10	36.81	0.18	40.83	1000	1	36.84	0.13	64.38
600	16	36.81	0.20	45.01	1000	4	36.75	0.14	59.77
800	1	36.86	0.10	82.06	1000	10	36.69	0.12	65.88
800	4	36.82	0.12	65.39	1000	16	36.88	0.19	63.32

## Caracterización Morfológica

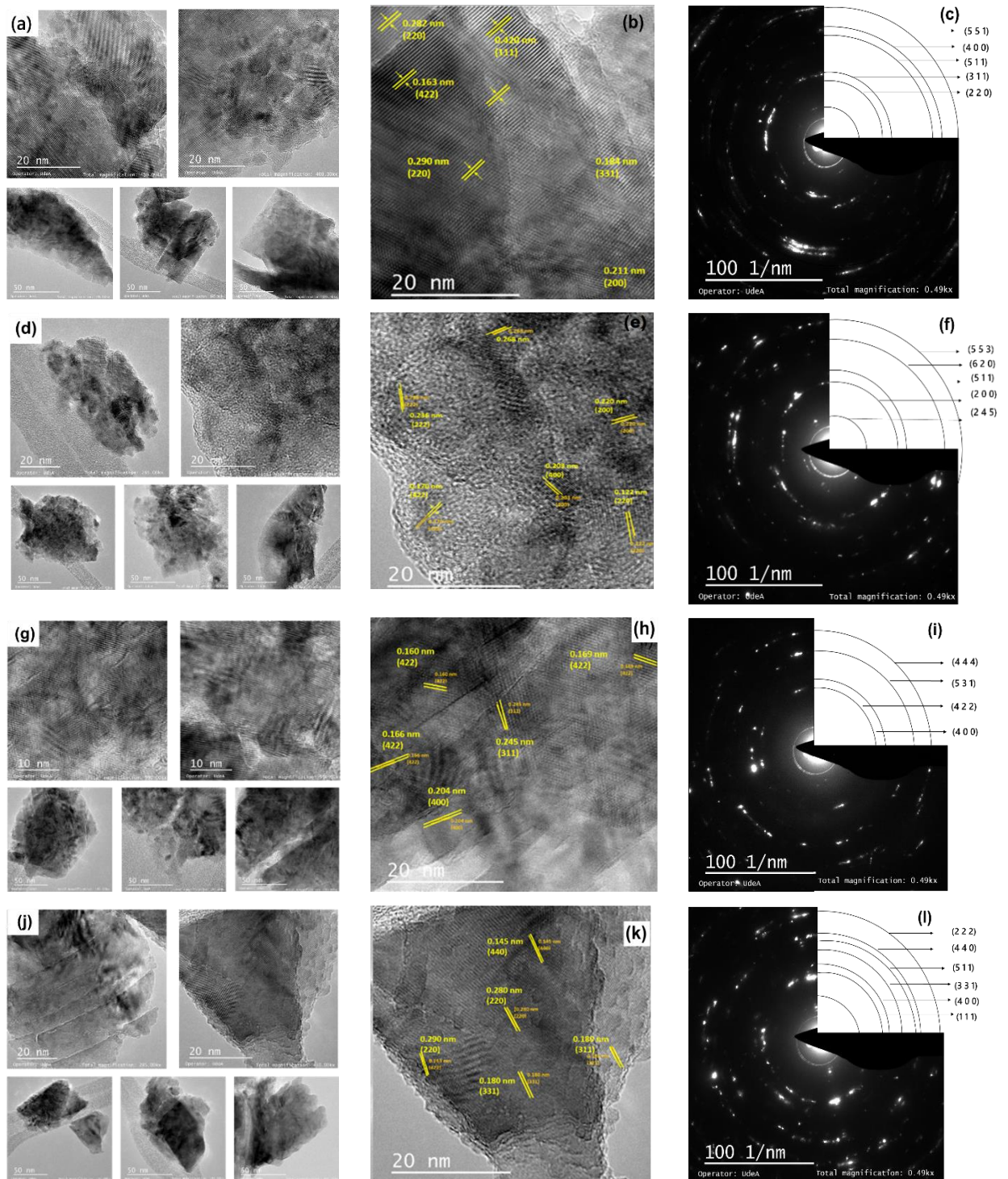
### Microscopía Electrónica de Transmisión

Con el fin de analizar a profundidad la microestructura, así como la topografía e inclusión de níquel en la estructura del óxido de cobalto espinela con calcinación final a 1000 °C, se realizó la caracterización por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). A su vez, se realizó difracción de electrones del área seleccionada (SAED) para las muestras que se observan en la Figura 5-13. Las imágenes TEM indican la naturaleza cristalina de las muestras. Los análisis SAED para las muestras obtenidas muestran que, con un dopaje de níquel de 1 %, hay 5 anillos de difracción indexados para los planos (511), (400), (511), (311) y (220), asociados a la estructura  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , lo cual concuerda con lo analizado por DRX.

Para el dopaje con 4 % de Ni, también se observan 5 anillos asociados a los planos (553), (620), (511), (200) y (245), indexados nuevamente a las estructuras anteriores. Para el dopaje con 10 % de Ni, se observan 4 anillos de difracción asociados a los planos (444), (531), (422) y (400), los cuales se relacionan con la estructura de CoO. Los análisis DRX mostraron la presencia de dos fases  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  y CoO, esta última debido a la transición de fase por una temperatura superior a 900 °C. Con dopaje de 16 % de Ni, se observan 6 anillos de difracción relacionados con los planos (222), (440), (511), (311), (400) y (111), asociados a la heteroestructura de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y CoO. En este caso, las geometrías de tamaño nanométrico permitieron la formación de heteroestructuras confirmadas por TEM, que fueron posiblemente influenciadas por la temperatura y el dopaje.



El espaciado de las franjas de la red analizada indica una buena cristalinidad de las muestras, *i.e.*, 0.163 nm, 0.184 nm, 0.211 nm, 0.282 nm y 0.420 nm, que corresponden a los planos (422), (311), (200), (220) y (111) respectivamente, los cuales característicos de la cobaltita de níquel identificada por DRX.



**Figura 5-13:** TEM y SAED de muestras de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CoO}$  dopadas con níquel en: (a-c) 1 %, (d-f) 4 %, (g-i) 10 % y (j-l) 16 %.

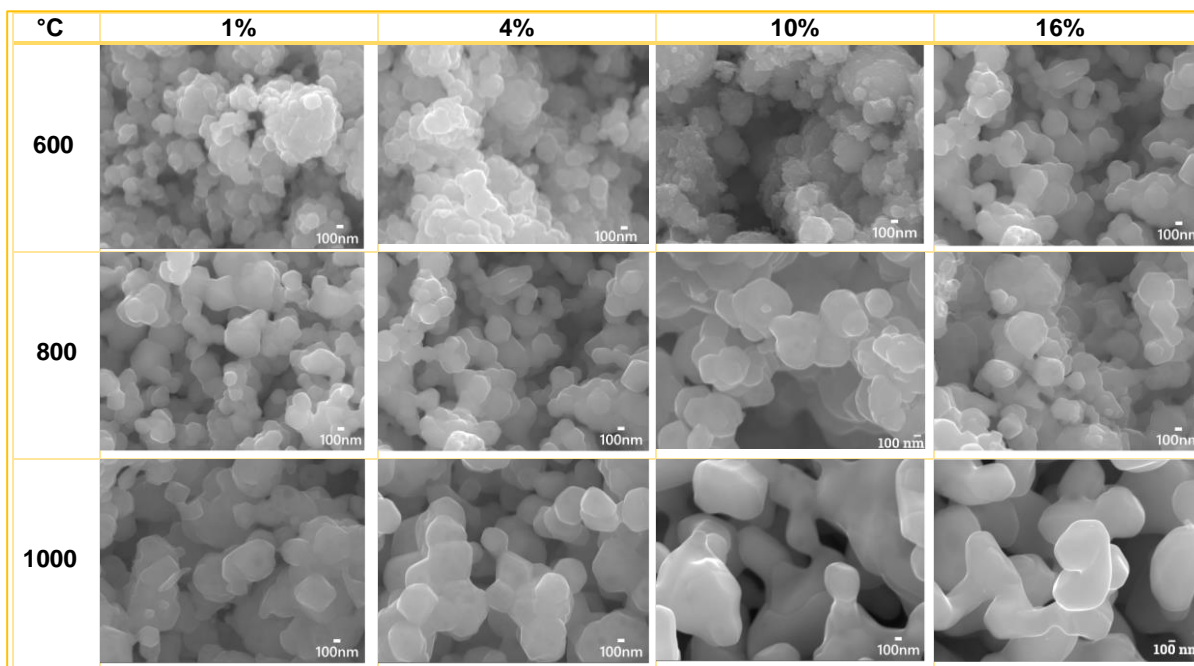
### **Microscopía Electrónica de Barrido**

Se examinó la morfología de las muestras de óxido de cobalto dopado con níquel en los porcentajes descritos por la Ruta 1 y calcinadas a temperaturas de 600 °C, 800 °C y 1000 °C. Esto, por medio de microscopía electrónica de barrido, con imágenes que se encuentran en la Figura 5-14. En general, se observan nanoestructuras irregulares, con una aglomeración y una disposición de tipo esférico [219]. Es importante tener en cuenta que una estructura aglomerada ha demostrado algunos resultados positivos sobre nanopartículas no aglomeradas [220]; puntualmente, la síntesis de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aglomerado ha logrado mejorar el rendimiento de electrodos para distintas aplicaciones.

A 800 °C se observa la densificación de los granos, que se puede asociar un efecto térmico que genera mayor interdifusión. El tamaño de partícula va aumentando en función de la temperatura de calcinación, siendo visiblemente mayor para una temperatura de 1000 °C y un dopaje de 16 %. El tamaño de cristalito, así como los valores de parámetros de red aumentan al aumentar la temperatura, adicionalmente, cuando se calienta el material, se van cerrando los poros.

Dependiendo del tipo de síntesis, así como de los reactivos utilizados y los tiempos de reacción, las nanopartículas tendrán diferentes formas y distribuciones. Según Majid *et al.* [221], debido a la concentración de níquel en los iones de cobalto, la ubicación de los aniones y cationes cambia en los sitios octaédricos, y los parámetros, como la densidad de dislocación y la posición del oxígeno, cambian con el aumento de la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  en las ferritas de cobalto.

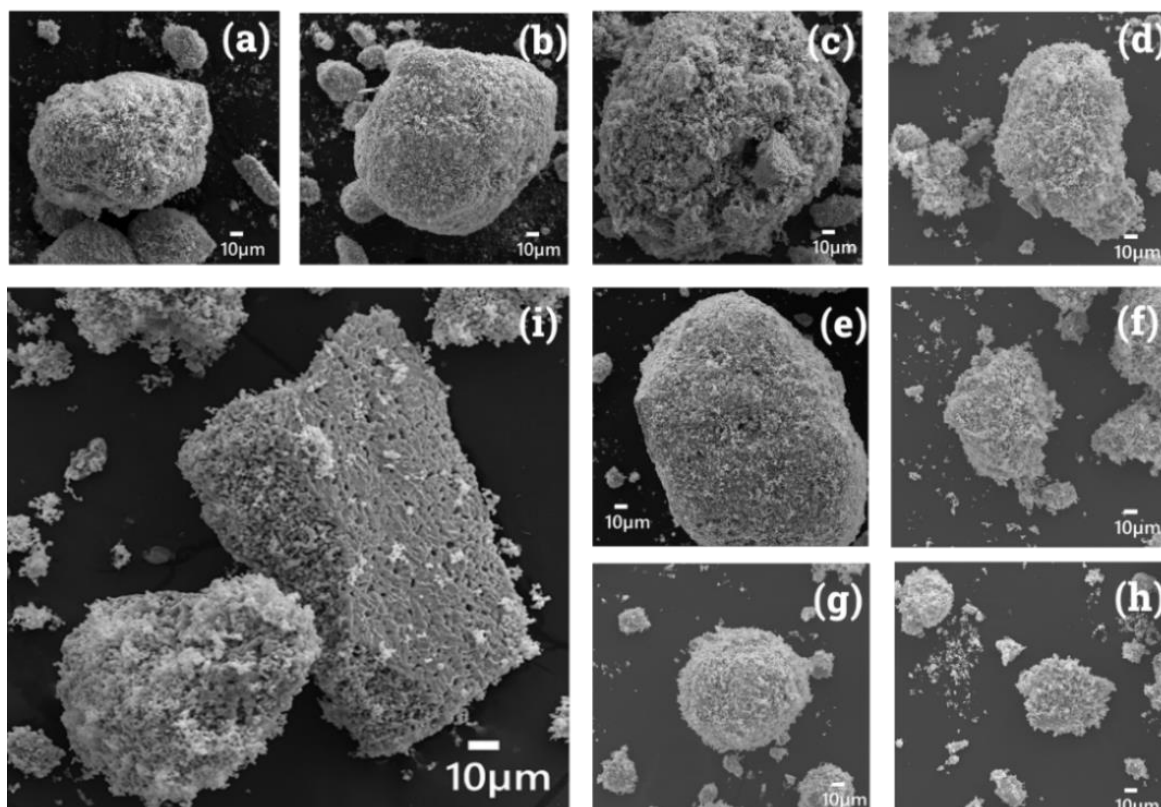
De acuerdo con los detalles experimentales, la Ruta 1 empleó ácido cítrico como parte de los precursores. Este reactivo genera un efecto sobre la geometría de las nanoestructuras obtenidas en la síntesis de sol-gel, el cual radica en la composición de tres grupos ácido carboxílico en su estructura, que a su vez pueden unir un ion metálico en diferentes geometrías/uniones complejas con diferente estabilidad energética y conformación, permitiendo establecer un compuesto de iones metal-citrato [222].



**Figura 5-14:** Imágenes SEM de muestras de óxido de cobalto obtenidas mediante la Ruta 1 con dopaje de níquel a 1 %, 4 %, 10 % y 16 % a temperaturas de 600 °C, 800 °C, 1000 °C.

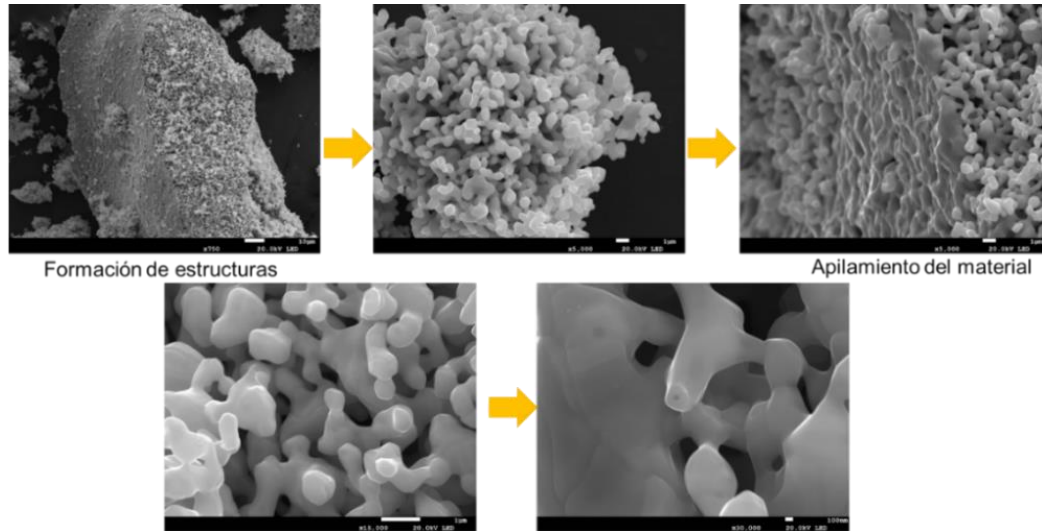
Las imágenes de muestras obtenidas a 600 °C con dopajes de níquel de 1 % a 16 % se observan en la Figura 5-15 (a-h), que muestra la formación de microestructuras semiesféricas con tamaños que varían en función del dopaje. Algunas partículas tienen tendencia irregular y otras tienen forma hemisférica, pudiéndose apreciar la formación de aglomerados visiblemente grandes y con cavidades interiores, de acuerdo con los análisis de área superficial específica, a medida que aumenta la temperatura de calcinación este valor disminuye posiblemente relacionado con una menor cantidad de poros. La microestructura de una muestra puede cambiar debido a la adición de un agente complejante como el ácido cítrico [223]. La Figura 5-15 (h) corresponde a la muestra obtenida a 1000 °C sin dopaje, donde es evidente la formación de una morfología tipo nanoplaca y poros distribuidos, con cambios notables en la superficie. Las microestructuras mostradas están constituidas por numerosos poros pequeños que pueden proporcionar una gran cantidad de sitios de borde activos.

Algunos factores que influyen en la forma de los granos incluyen enlaces de hidrógeno, atracción hidrófoba, fuerzas de Van Der Waals, atracción de campos cristalinos, campos dipolares y electrostáticos, contracción cristalina intrínseca y maduración de Ostwald [224]. En consecuencia, las formas, las orientaciones, el crecimiento de los cristalitos y la morfología final de los materiales de óxido están determinados por los aspectos energéticos y cinéticos de las reacciones. A su vez, la adición de urea contribuye a la formación de una estructura porosa con estructuras jerárquicas que se van formando a medida que se reducen los precursores.



**Figura 5-15:** Imágenes SEM de muestras de óxido de cobalto mediante Ruta 1 a 600 °C con dopaje de níquel en (a) 1 %, (b) 4 %, (c) 10 %, (d) 16 %; a 800 °C con (e) 1 %, (f) 4 %, (g) 10 %, (h) 16 % e (i) 1 % 1000 °C.

En la Figura 5-16 se observa la micrografía de muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % a 1000 °C, donde se evidencia la formación de nanoestructuras apiladas y entrecruzadas. Es posible que el tiempo de calcinación final propicie las morfologías desarrolladas, además de las distancias interatómicas y la difusión del cobalto. Adicionalmente, el apilamiento irregular de micropartículas forma una matriz de microfibras compuestas de más partículas entrecruzadas. La coexistencia de distintos elementos en un compuesto puede llegar a reforzar la conexión estructural e incluso la conducción de las morfologías generadas, que dependen en gran proporción de los tiempos de reacción y la formación de microestructuras, entre otros.



**Figura 5-16:** Imágenes SEM de muestras mediante Ruta 1 de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x=4\%$  -1000 °C.

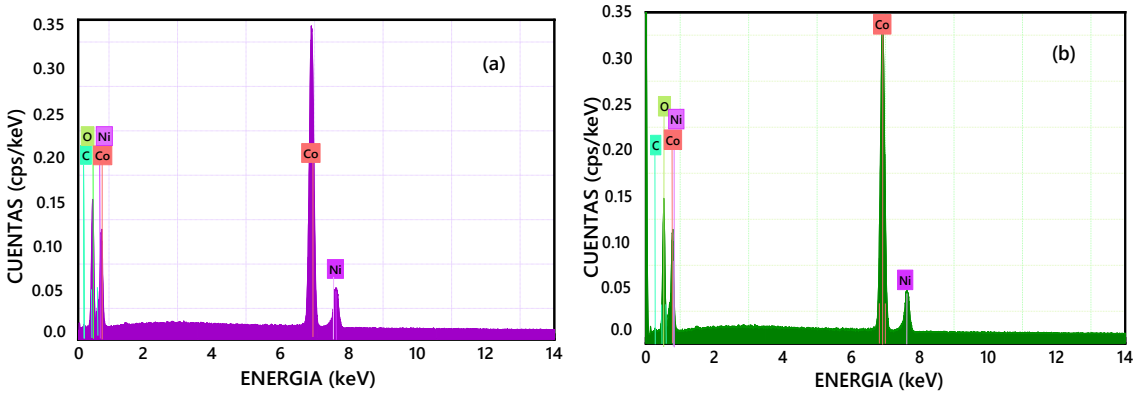
El análisis de composición química EDS de las muestras obtenidas de 400 °C a 1000 °C se observa en la Tabla 5-8, donde se evidencia claramente la presencia de cobalto, oxígeno y níquel. También se evidencia un aumento en el porcentaje de níquel a medida que va incrementando el dopaje, lo cual es consecuente con los ensayos realizados y la cantidad de reactivos adicionados. Los valores con el dopaje máximo correspondiente a 16 % se encuentran en 4.81 %, 6.35 % y 8.48 % para 600 °C, 800 °C y 1000 °C respectivamente. Las variaciones en los porcentajes de níquel de los resultados de análisis a diferentes temperaturas de síntesis pueden deberse a que la posición del haz de electrones de microscopía electrónica no representa la composición de toda la muestra, sin embargo, se aprecia que a medida que aumenta el porcentaje de dopaje aumenta su valor en porcentaje atómico de forma consecuente.

**Tabla 5-8:** Composición química EDS para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel de 600 °C a 1000 °C por R<sub>1</sub>.

El.	R <sub>1</sub> - 600 °C				R <sub>1</sub> - 800 °C			
	% atómico				% atómico			
	1%	4%	10%	16%	1%	4%	10%	16%
<b>Co</b>	47.82	28.35	20.93	26.9	40.40	45.68	27.92	30.55
<b>O</b>	41.87	50.16	45.47	52.68	51.06	36.77	43.58	52.51
<b>C</b>	7.46	19.9	31.39	15.61	7.51	20.73	25.45	10.59
<b>Ni</b>	1.34	1.58	2.31	4.81	1.02	2.81	3.05	6.35

El.	R <sub>1</sub> - 1000 °C			
	% atómico			
	1%	4%	10%	16%
<b>Co</b>	40.12	58.33	35.71	45.87
<b>O</b>	45.31	30.88	48.12	40.99
<b>C</b>	13.72	8.21	12.29	4.65
<b>Ni</b>	0.85	2.58	3.88	8.48

La Figura 5-17 presenta el espectro EDS de la muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopada con 1 % y 10 % de Ni. Dicho espectro fue tomado en tres zonas distintas de la muestra, obteniendo un promedio aproximado de la cantidad porcentual de los elementos presentes. A su vez, se aprecia cierta cantidad de carbono en las muestras, posiblemente asociado a una impureza de la cinta empleada para los análisis.



**Figura 5-17:** Espectro EDS del cálculo de incidencia del haz de rayos X en varios puntos de la superficie de la muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopada con (a) 1 % y (b) 10 % de Ni por  $R_1$ .

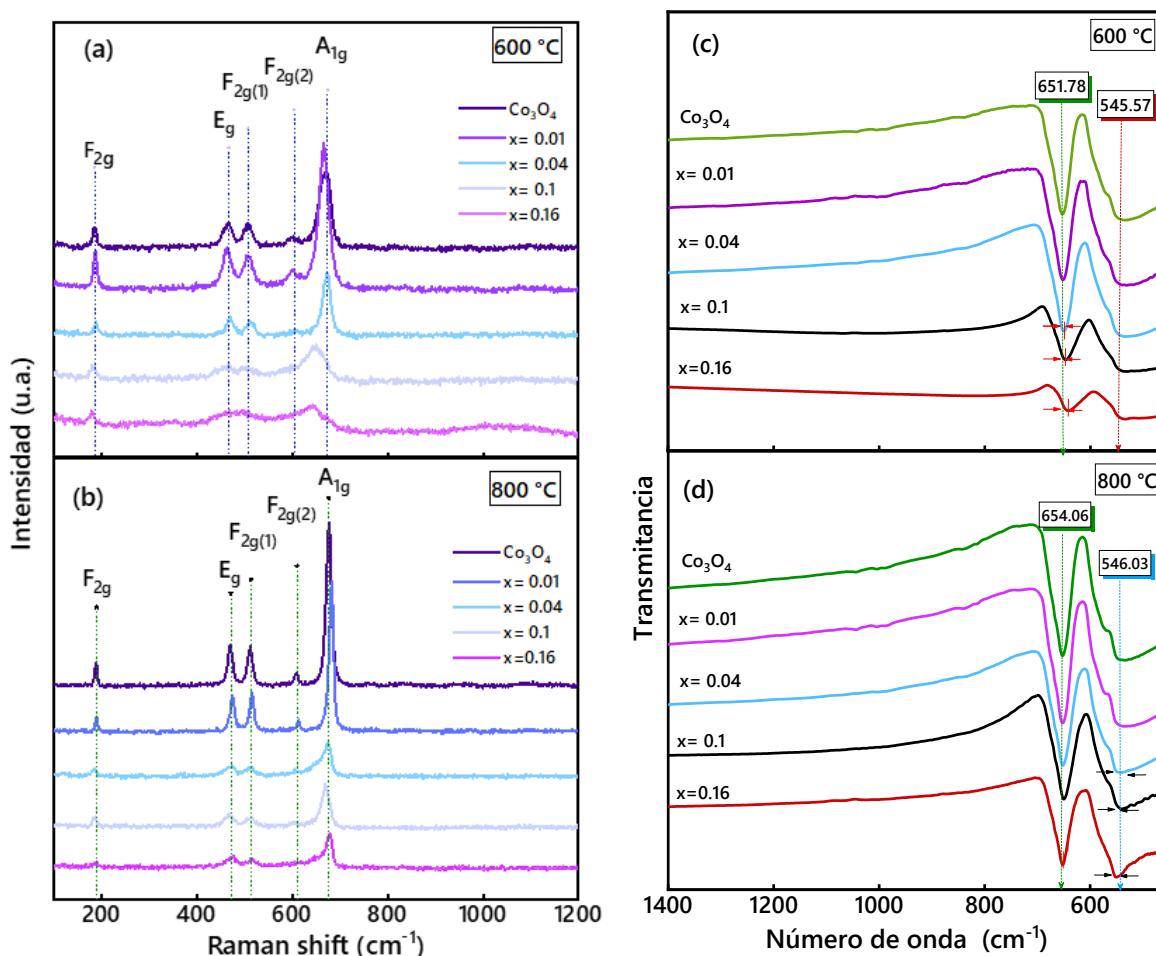
## Caracterización Óptica

### Espectroscopía Raman

Espectros Raman de las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con temperaturas de calcinación final de (a) 600 °C y (b) 800 °C por medio de la Ruta 1 se observan en la Figura 5-18, donde se evidencian cinco modos Raman activos asignados a las simetrías  $A_{1g}+E_g+3F_{2g}$ , que corresponden a la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la estructura de la espinela. Las cinco bandas se encuentran aproximadamente en 196  $\text{cm}^{-1}$ , 482  $\text{cm}^{-1}$ , 521  $\text{cm}^{-1}$ , 618  $\text{cm}^{-1}$  y 687  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual concuerda con otras investigaciones [225]. El modo  $A_{1g}$ , ubicado en 687  $\text{cm}^{-1}$ , está asociado con la vibración de estiramiento simétrico de  $\text{Co}^{3+}\text{-O}$  (sitios octaédricos de  $\text{CoO}_6$ ). Las bandas ubicadas en 196  $\text{cm}^{-1}$ , 520  $\text{cm}^{-1}$  y 617  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al modo  $F_{2g}$ , mientras que la banda ubicada en 196  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones características de los sitios tetraédricos ( $\text{CoO}_4$ ). Dependiendo de la temperatura de calcinación, se observan ligeros desplazamientos, así como variación en la forma de los picos.

Los espectros FT-IR de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con níquel se observan en las Figuras 5-18 (c) para 600 °C y (d) para 800 °C. A 600 °C se aprecian dos bandas de absorción principales  $\nu_1$  y  $\nu_2$  en 651.68  $\text{cm}^{-1}$  y 545.57  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyen a la vibración del enlace metal-oxígeno característico del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [14]. Se observa una absorción débil a 456  $\text{cm}^{-1}$  y se asocia con la vibración de NiO [17]. Las bandas muestran un ligero desplazamiento al realizar el dopaje en los diferentes porcentajes. Con  $x = 0.16$ ,  $\nu_1$  está en 635.19  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la banda  $\nu_2$  presenta una disminución en su forma de pico.

A 800 °C (Figura 5-18 (d)), las bandas en 654.06  $\text{cm}^{-1}$  y 546.03  $\text{cm}^{-1}$  muestran un mayor desplazamiento en función del punto de dopaje en  $\nu_2$ , así como la aparición de una banda débil en 562,19  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda está relacionada con los modos de vibración de flexión del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y NiO [18] generados por la adición de níquel en la estructura. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Lakehal *et al.* [210], donde la banda de absorción  $\nu_1$  se relaciona con las vibraciones  $\text{OB}_3$  en la red espinela y B denota puntualmente los iones  $\text{Co}^{3+}$  en el octaedro. La banda  $\nu_2$  está asociada a los iones  $\text{Co}^{2+}$  en el tetraedro y es la banda de vibración  $\text{ABO}_3$ . Zhang *et al.* [226] indican que los modos vibratorios de NiO pueden llegar a estar ubicados en la misma región que los modos de vibración de Co-O y superponerse, indicando que no todos los iones metálicos se insertan en la matriz de la red del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



**Figura 5-18:** Espectros Raman para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dopaje de Ni a 1 %, 4 %, 10 % y 16% por Ruta 1 a (a) 600 °C y (b) 800 °C. Espectros FT-IR de óxidos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro y dopado con Ni a (c) 600 °C y (d) 800 °C.

La variación en la intensidad de los picos Raman está posiblemente asociada a defectos estructurales o vacantes de cobalto y oxígeno en las muestras. A su vez, dicha intensidad también puede estar directamente relacionada con el aumento o disminución de iones  $\text{Co}^{3+}$  en los sitios octaédricos y la

formación de  $\text{Co}^{2+}$  en los sitios tetraédricos [227]. Como se indicó anteriormente, el pico ubicado en  $685.5 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la especie  $A_{1g}$  asociada con la simetría espectral  $O_h^7$ .

Algunos autores reportan la aparición de un pico en la región de alta frecuencia ( $>1000 \text{ cm}^{-1}$ ) relacionado con el dopaje con níquel [228]. Sin embargo, debido a la baja concentración de este elemento, en la presente investigación no fue posible evidenciar este pico. En la Tabla 5-9 se observan cambios en las posiciones de la mayoría de los modos vibratorios en las muestras dopadas. Esta tendencia es evidente especialmente cuando aumenta la concentración de níquel, con un desplazamiento en modo  $A_{g1}$  que inicia en  $672.06 \text{ cm}^{-1}$  para  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y finaliza en  $681.50 \text{ cm}^{-1}$  para  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

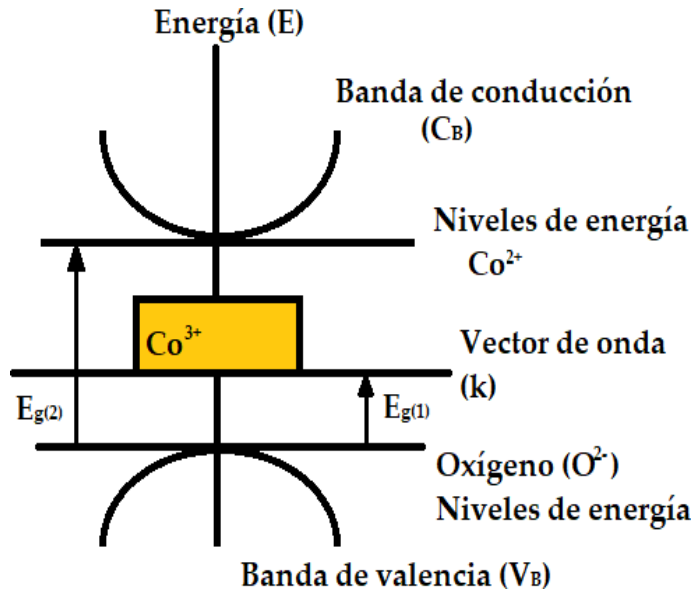
**Tabla 5-9:** Raman shift de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  por la  $R_1$ .

Temp. $^\circ\text{C}$	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	% Ni	$F_{2g}$	$E_g$	$F_{2g(1)}$	$F_{2g(2)}$	$A_{g1}$
600	0	186.89	465.18	509.05	601.78	672.06
	1	186.80	462.54	506.37	599.13	665.45
	4	185.63	467.83	509.01	-	673.38
	10	180.28	-	-	-	648.25
	16	178.96	-	-	-	644.29
	$\text{Co}_3\text{O}_4$	187.78	474.19	514.56	613.13	683.85
800	1	188.03	475.94	516.32	611.37	681.60
	4	184.51	474.19	514.56	-	679.84
	10	179.25	477.70	514	-	678.08
	16	188.03	475.94	518.08	609.62	681.50

### Espectroscopía UV-Vis

La caracterización óptica se realizó por medio de la técnica ultravioleta en el modo de reflectancia difusa (rango de  $330 - 700 \text{ nm}$ ), y se calculó el *band gap* óptico utilizando la relación de *Tauc*. La Figura 5-19 muestra el diagrama estructural de la banda del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La banda de valencia tiene un fuerte carácter  $O(2p)$ , mientras que la contribución principal a la banda de conducción proviene del orbital  $\text{Co}^{2+} 3d$ . A su vez, la presencia de cationes  $\text{Co}^{3+}$  da cabida a una sub-banda ubicada dentro del *gap* energético. Por lo tanto,  $E_{g1}$  corresponde a las excitaciones de  $O^{2-}$  a  $\text{Co}^{3+}$ , mientras que  $E_{g2}$  es la brecha de energía verdadera correspondiente a las transiciones entre bandas.



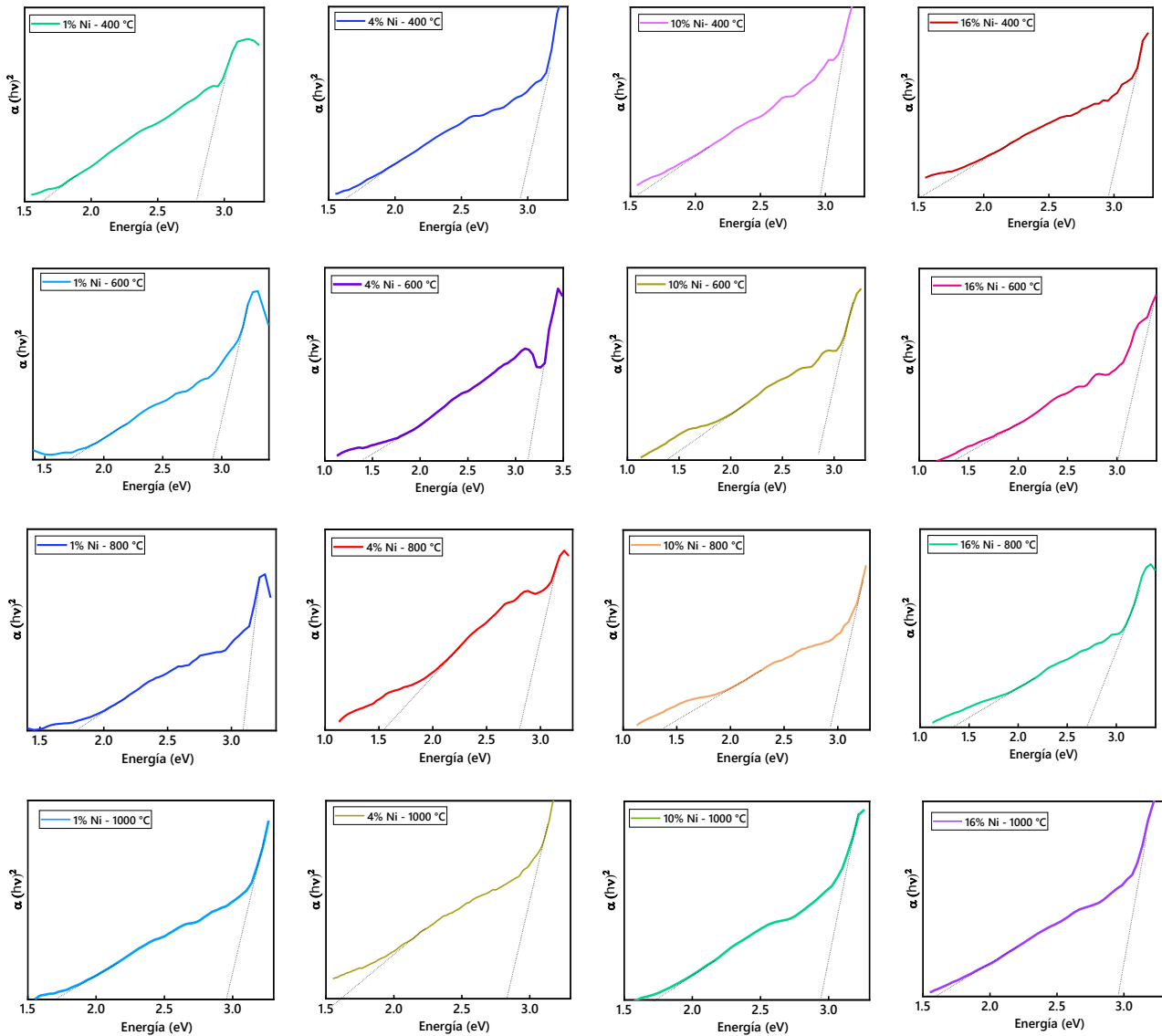


**Figura 5-19:** Diagrama esquemático de la banda de energía para la estructura del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

De acuerdo con la relación de Tauc, los valores obtenidos para las muestras dopadas con níquel por la Ruta 1 indican un aumento en el *band gap* obtenido a medida que aumenta la temperatura, así como una disminución en función del porcentaje de dopaje, tal como se observa en la Figura 5-20. Se obtiene un valor de 2.04 eV para la muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sin dopaje, con una calcinación final de 1000 °C, mientras que el valor mínimo se obtiene para la muestra de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con un dopaje de 16 % de níquel, *i.e.*, 1.82 eV, con valores mínimo y máximo obtenidos.

Estos resultados se relacionan con un ligero aumento en la banda prohibida en el dopaje de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con níquel, posiblemente debido a una distorsión en el parámetro de red y la inserción de iones de níquel en la matriz de la espinela de cobalto. Este efecto se debe a que el dopaje con níquel tiene influencia en la brecha de banda del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Teniendo en cuenta que surgen dos bandas prohibidas debido al carácter volátil de los iones  $\text{Co}^{3+}$ , una transferencia de carga de  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  crea los estados por debajo de la banda de conducción, que es responsable de la brecha de banda cercana a 1.5 eV [229]. La banda prohibida cercana a los 2.0 eV se produce debido a la transición  $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{2+} (3d^7)$ . De acuerdo con la Tabla 5-10, la segunda brecha aumenta ligeramente con los diferentes contenidos de Ni.



**Figura 5-20:** Valores de *band gap* obtenidos para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con Níquel por la Ruta 1 empleando la relación de Tauc.

En el caso de óxidos de metal de transición con varios estados de oxidación, el óxido de cobalto espinela presenta un rendimiento electroquímico superior, lo cual se debe a la coexistencia de los iones de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  y a que la capacidad oxidación/reducción es mayor cuando estos actúan como materiales redox [230]. A su vez, la presencia de un átomo no reticular se considera como una impureza agregada mediante dopaje. Puntualmente, la adición de contenido de Ni puede llegar a disminuir la posición de banda de conducción, generando una cercanía del potencial de redox [231].

En el dopaje del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con níquel se reemplaza un átomo de Co por Ni, generando imperfecciones capaces de crear un subnivel formado por huecos por debajo de la banda de conducción, las cuales transmiten características de un semiconductor extrínseco tipo P. De acuerdo con los valores de la

Tabla 5-10, a medida que aumenta el dopaje con Ni, el valor de *band gap* disminuye. La brecha de banda es una medida de la transición electrónica del orbital O 2p de la banda de valencia al orbital 3d de la banda de conducción de los metales de transición. La estructura de las dos brechas de banda del Ni-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es causada por los estados de espín alto y bajo de Co<sup>3+</sup> que coexisten en espinelas (en este caso de cobalto) [232].

Según Agilandeswari *et al.* [233], el intercambio de huecos positivos entre Co<sup>3+</sup> y Co<sup>2+</sup> y transferencias O<sup>2</sup> entre el lado de oxígeno vacante y el lado ocupado se debe a la presencia del ion cobalto en dos estados de oxidación diferentes.

**Tabla 5-10:** Valores *band gap* en relación con el porcentaje de dopaje y variación de temperatura por medio de la Ruta 1.

Porcentaje Ni	Primera región				Segunda región			
	Energía (eV)				Energía (eV)			
	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
1%	1.63	1.70	1.79	1.70	2.79	2.93	3.09	2.95
4%	1.65	1.40	1.54	1.53	2.94	3.13	2.80	2.83
10%	1.55	1.37	1.37	1.71	2.96	2.84	2.93	2.96
16%	1.43	1.39	1.34	1.58	2.79	3.13	2.69	2.95
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - R	1.51	1.82	1.82	1.65	2.95	2.94	3.02	2.96

### Análisis de Sortometría

Se realizaron análisis de sortometría con el fin de determinar las mejores condiciones de la síntesis realizada mediante la técnica sol-gel en función del dopaje para su aplicación en detección de gases. En general, una gran fracción de los átomos de un nanomaterial está presente en su superficie, y son esos átomos los que pueden llegar a determinar las propiedades de la partícula. Por tanto, la medida de área de superficie específica es de gran relevancia para comprender el comportamiento de un sistema de nanomateriales.

Como se observa en la Tabla 5-11, para una temperatura de 800 °C, los resultados obtenidos indican un leve incremento de 1.49 m<sup>2</sup>/g a 1.76 m<sup>2</sup>/g para la síntesis mediante la Ruta 1. Las mejores condiciones obtenidas en estos rangos de evaluación se obtienen para la síntesis realizada a 400 °C; para el dopaje a 1 % y 4 % de níquel se obtuvieron valores de 18.15 m<sup>2</sup>/g y 21.18 m<sup>2</sup>/g. Este comportamiento puede atribuirse a la densificación de los granos, que aumentó con la temperatura de calcinación, generando variaciones en los análisis de área superficial, tal como indican Abu Zied *et al.* [211].

Dependiendo del tipo de síntesis empleada y la morfología obtenida, los valores de área superficial específica pueden variar considerablemente. Rajeshkhanna y Rao [234] sintetizaron  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con distintas morfologías sobre espuma de níquel mediante el método hidrotermal, obteniendo microesferas, nanohojas y nanoflores con altos valores de área superficial, donde las microesferas obtuvieron el mayor valor ( $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). La semejanza en las isotermas ratifica la naturaleza porosa, pero los bucles de histéresis no son iguales para las muestras analizadas, lo cual puede indicar una porosidad distinta.

**Tabla 5-11:** Análisis de sortometría para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con Ni por la Ruta 1.

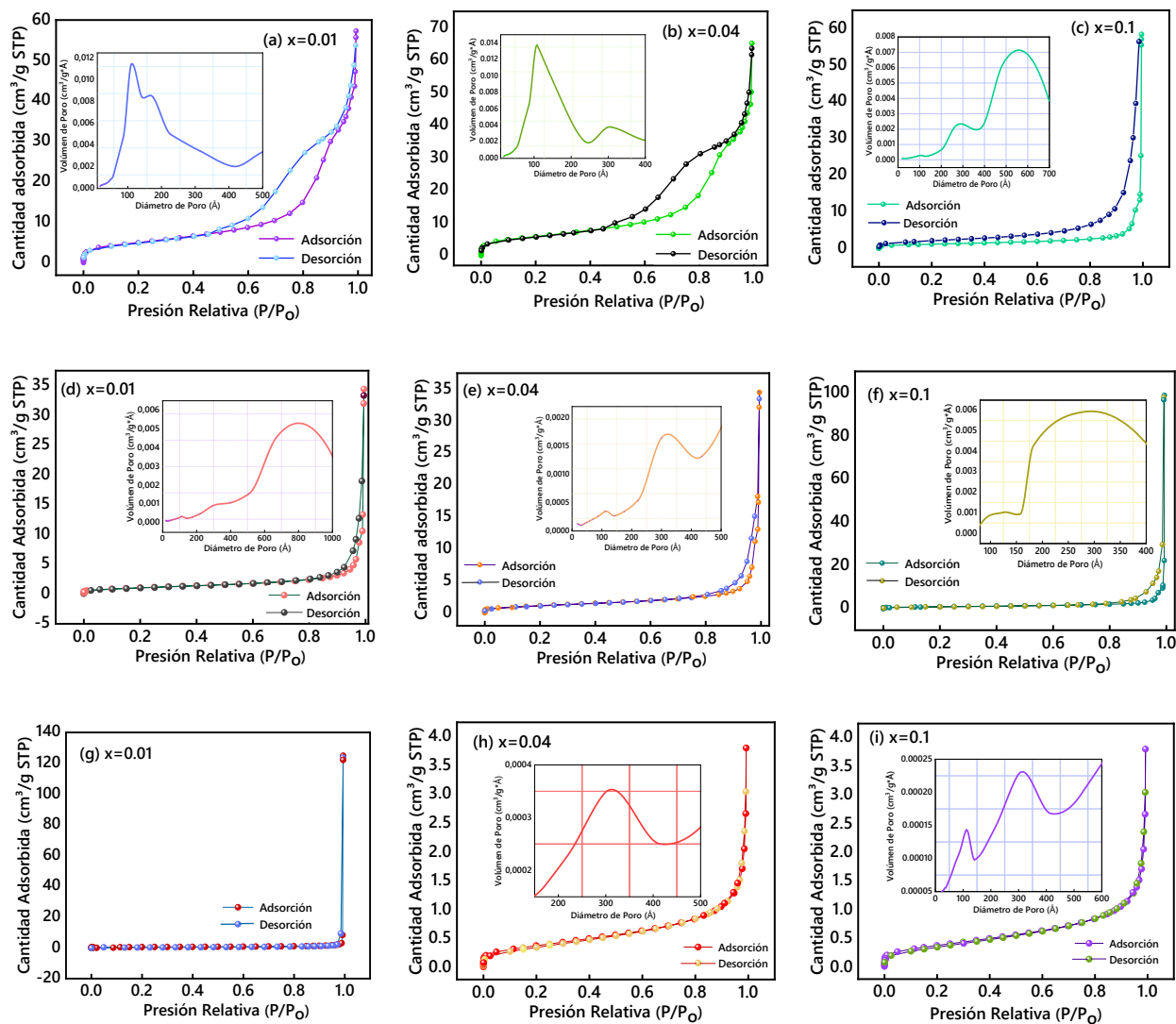
Temp. (°C)	% Ni	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamaño de poro medio (Å)	Volumen de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
400	1	18.15	195.18	0.08
	4	21.18	190.42	0.10
600	0	3.81	552.70	0.05
	1	3.94	538.97	0.05
	4	4.34	491.41	0.05
	10	3.29	922.77	0.15
800	16	4.19	862.12	0.09
	0	1.49	296.51	0.01
	1	1.82	423.11	0.19
	4	2.14	162.01	0.08
	10	1.40	167.13	0.05
	16	1.76	178.85	0.07

Las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  se observan en las Figuras 5-21 (a-d) para las muestras obtenidas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , con (a)  $x = 1 \%$ , (b)  $x = 4 \%$ , (c)  $x = 10\%$  y (d)  $x = 16 \%$  por la Ruta 1. Según la categorización de la IUPAC, todas las isotermas se clasifican como tipo IV y están asociadas a una estructura mesoporosa desordenada [235]. Los valores de  $P/P_0$  inferiores a 0.5 de las isotermas sugieren microporos en las muestras, lo cual es confirmado por los bucles de histéresis H3 [236] con los que se identifican las muestras.

La Figura 5-21 (e-h) indica las isotermas para las muestras con tratamiento térmico final de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  en (e)  $x = 1 \%$ , (f)  $x = 4 \%$ , (g)  $x=10 \%$ , y (h)  $16 \%$ . La clasificación también las ubica en tipo IV, con algunas variaciones en el diámetro de tamaño de poro. A su vez, la isoterma correspondiente al dopaje  $x = 1 \%$  se asocia con la isoterma tipo III. De acuerdo con su forma, se observa que la isoterma es convexa al eje  $P/P_0$  en todo el rango. A su vez, se observan ligeras diferencias en las formas de las isotermas de las muestras, posiblemente asociadas a las estructuras de poros formadas por los

reactivos utilizados y al dopaje con níquel. Existe una variación en la cantidad absorbida, con un máximo de  $97 \text{ cm}^3/\text{STP}$  para la muestra con dopaje de níquel al 10 %.

Puntualmente, las muestras obtenidas indican bucles con posible formación de poros tipo hendidura. Esto está posiblemente relacionado con los precursores empleados para esta ruta, que pueden llegar a inducir una mayor mesoporosidad. Es importante resaltar que el dopaje intermedio de níquel  $x = 4$  % tiene un efecto en la adsorción de  $\text{N}_2$  asociado a la presencia de una gran fracción de macroporos.

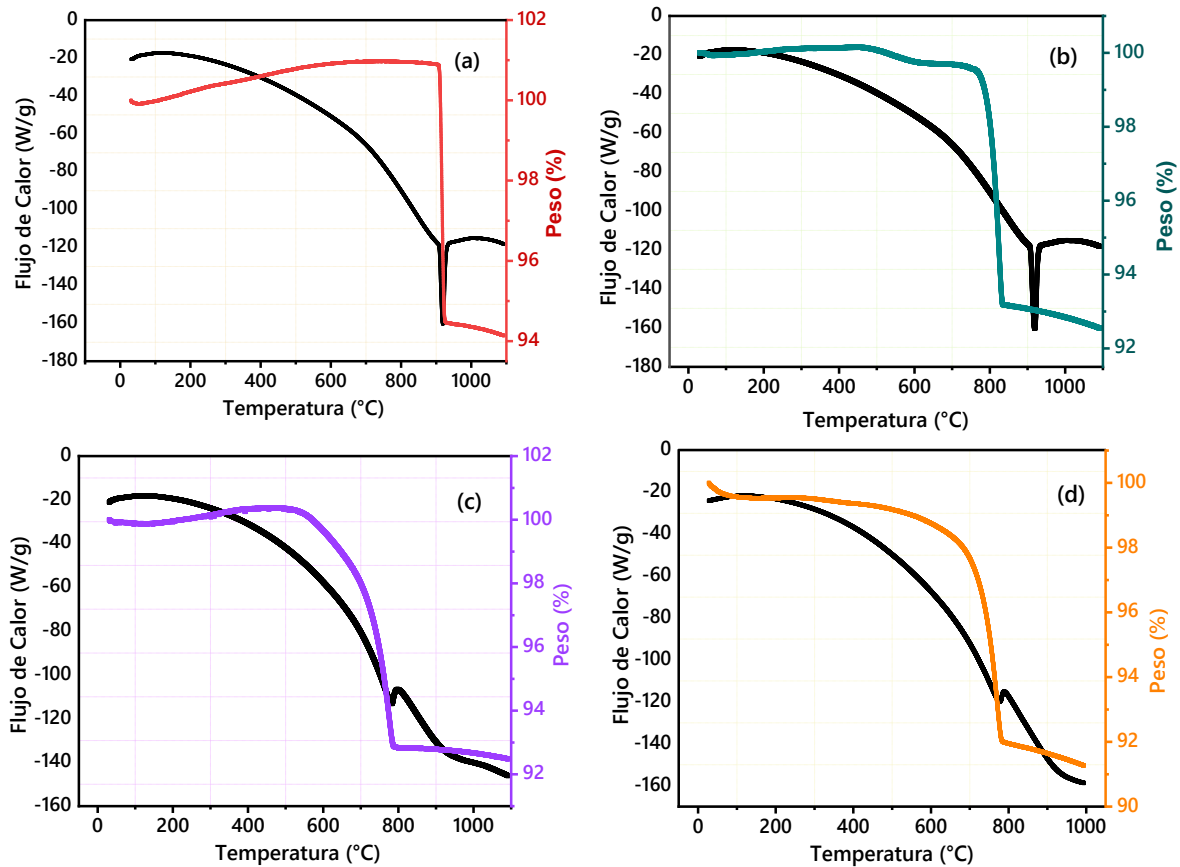


**Figura 5-21:** Isothermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  para muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  (a)  $x = 1$  %, (b)  $x = 4$  %, (c) 10 %;  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ : (d)  $x = 1$  %, (e) 4 %, (f) 10 %;  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ : (g)  $x = 1$  % (h) 4 %, (i) 10 % (Ruta 1).

### Análisis Térmico

La Figura 5-22 presenta la curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como el análisis de termogravimetría (TG) para las muestras obtenidas por la Ruta 1 a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  con dopaje de Ni al (a) 1 %, (b) 4 %, (c) 10 % y (d) 16 %. Se evidencia una pérdida de masa principalmente visible en cinco temperaturas:  $64.30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $290.69 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $553.39 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $902.05 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $914.01 \text{ }^\circ\text{C}$ , siendo más abrupto el cambio

en esta última, con una variación de aproximadamente 6 %. Se observa la presencia de curvas endotérmicas relacionadas con la descomposición de nitratos, la evaporación de oxígeno y el efecto de la transición de fase del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}(\text{OH})$ . Las gráficas muestran una pérdida de peso bastante discreta para las temperaturas menores a 400 °C, posiblemente asociada a la pérdida de humedad y la descomposición de ácido cítrico y nitratos en forma de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2$ .



**Figura 5-22:** Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), DSC – curva de flujo de calor y TGA – curva de cambio de peso por la Ruta 1 a 400 °C con dopaje de Ni a (a) 1 %, (b) 4 %, (c) 10 % y (d) 16 %.

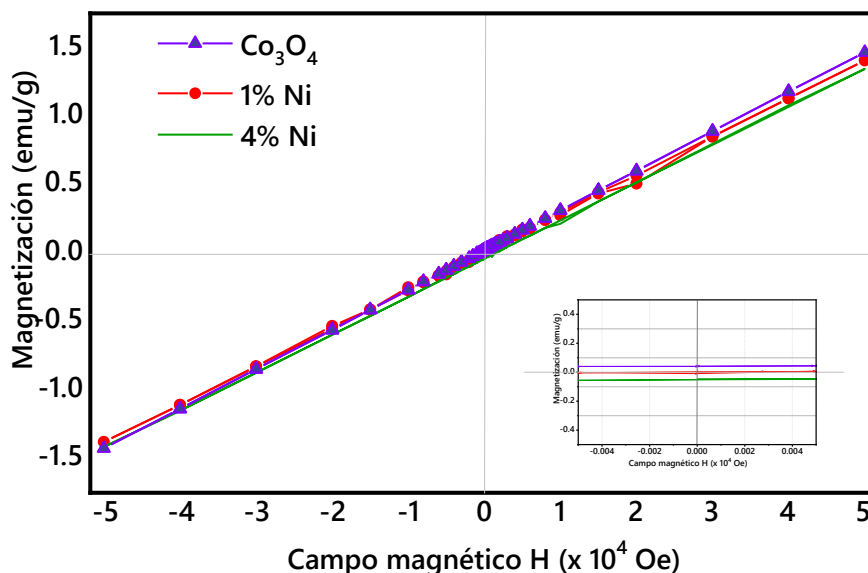
De acuerdo con Lee *et al.* [237], la descomposición del ácido cítrico ( $-\text{CH}_2\text{-CHOH}-$ ) produce  $-\text{CH}=\text{CH}-$  asociado a un pico endotérmico en la posición indicada. Es importante tener en cuenta que, a temperaturas como las que se realizó la síntesis, se requiere una mayor estabilidad del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y la fácil reducibilidad del  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}$  metal. Además, los nanocristales de  $\text{CoO}$  son aún más difíciles de preparar debido a los problemas adicionales asociados con la oxidación de la superficie [238]. Se sabe que el  $\text{Co}^{2+}$  se transforma en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cúbico durante la calcinación a diversas temperaturas y reacciona fácilmente con  $\text{O}_2$  en la superficie durante el tratamiento térmico en aire. De los análisis se puede deducir que el  $\text{Co}$  existe en forma oxidada [237].

### **Medidas de Magnetización**

Se realizaron medidas magnéticas para muestras sin dopaje y dopadas a 1 % y 4 % de Ni a través de magnetización SQUID. Al representar la magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético ( $H$ ) a una temperatura de 300 K, se puede observar que el material correspondiente a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  presenta un comportamiento paramagnético, el cual se evidencia en la disposición de las líneas. Se pueden ver pequeños cambios, que son más evidentes para el dopaje con 1 % Ni (Figura 5-23). Este comportamiento puede estar relacionado con el momento magnético de las partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con Ni, que constan de los dominios, generando un comportamiento paramagnético. Es posible que nanopartículas de óxido de cobalto estén hechas de pequeños dominios cristalinos, cada dominio se caracteriza por su propio momento magnético orientado aleatoriamente, y el momento magnético total es la suma de estos dominios magnéticos acoplados por las interacciones dipolares. [239]

En una interpretación ideal de la estructura magnética de materiales que contienen Ni y Co considera todos los momentos magnéticos elementales alineados en una única dirección, dichos momentos son producto de características microestructurales del material [180]. Los cristalitos que componen los granos del compuesto tienen fronteras naturales entre dichos cristalitos orientados en diferentes direcciones. Dentro de cada cristalito es posible la formación de un dominio, en presencia de un campo magnético suficientemente grande, vence la energía en esas fronteras y se orientan en una dirección. Los iones  $\text{Co}^{3+}$  en los sitios octaédricos son diamagnéticos como consecuencia de la división de los niveles  $3d$  por el campo cristalino octaédrico y el llenado completo de los niveles  $t_{2g}$  debido a que las vacantes en los sitios octaédricos no contribuyen a la magnetización neta mientras que los momentos de espín de los iones  $\text{Co}^{2+}$  en los sitios tetraédricos exhiben un ordenamiento antiferromagnético (AFM) en  $T < T_N = 40$  K. Por encima de la temperatura de Neel ( $\sim 40$  K) la energía térmica supera el ordenamiento AFM que presentan las partículas y el material se comporta paramagnéticamente [240].

La magnetización varía linealmente con el campo aplicado ( $H$ ) por debajo del campo de la transición de fase metamagnética. Es importante resaltar que la magnetización en cualquier campo magnetizante puede verse reducida debido a la formación de una fase secundaria para todos los metales de transición dopantes, como es el caso del Co y Ni. Por tanto, las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel no muestran histéresis, y se puede inferir que la evolución de la fase secundaria reduce la magnetización. El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoestructurado revela un comportamiento magnético interesante debido a los espines superficiales no compensados. Adicionalmente, el hecho de poner en estrecho contacto dos fases magnéticas diferentes puede generar propiedades magnéticas novedosas [241].



**Figura 5-23:** Magnetización (M) en función del campo magnético (H) de muestras dopadas con 0, 1 y 4 % de Ni, sintetizadas por la Ruta 1.

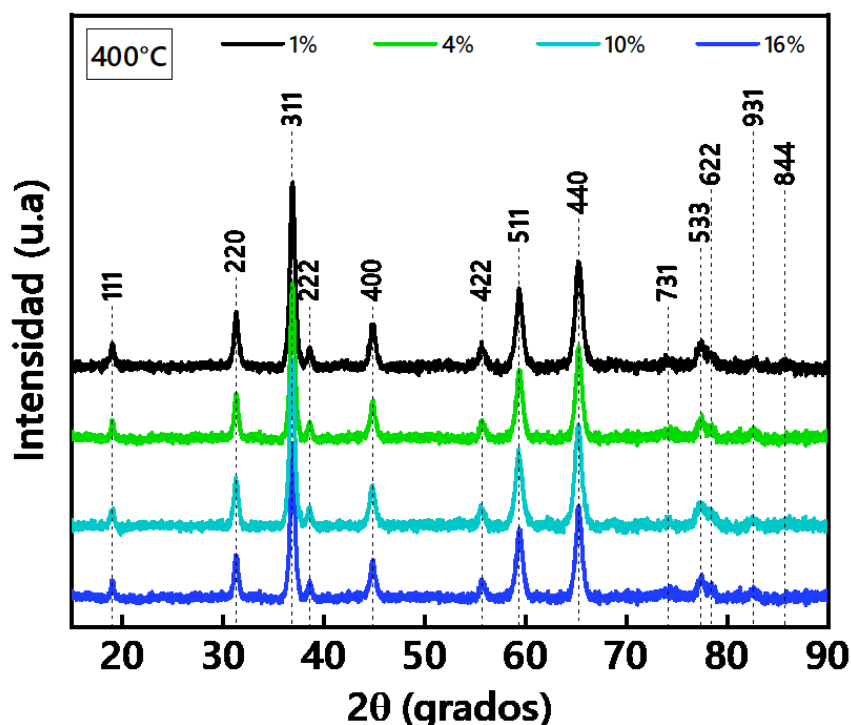
### 5.1.3 Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Ni por la Ruta 2

#### Caracterización Estructural

Se realizó la síntesis de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con níquel empleando CTAB como precursor, lo cual se denotará como Ruta 2 en los siguientes apartados, con las mismas cantidades de dopaje de Ni de la ruta anterior. Se caracterizó y analizó el efecto de la temperatura en las muestras obtenidas. Los patrones DRX de muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con posterior calcinación a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se observan en la Figura 5-24, con picos en las posiciones  $2\theta$   $18.92^\circ$ ,  $31.32^\circ$ ,  $36.09^\circ$ ,  $38.60^\circ$ ,  $44.88^\circ$ ,  $49.16^\circ$ ,  $55.74^\circ$ ,  $59.45^\circ$ ,  $65.34^\circ$ ,  $68.74^\circ$ ,  $74.24^\circ$  y  $78.54^\circ$  asociados a los planos (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (531), (620), (531), (620) y (622), con los planos *hkl* indicados con la referencia COD 01-080-1532, grupo espacial *Fd-3m*, #227, característicos del sistema cristalino cúbico de la espinela de cobalto.

Hay ciertas similitudes con los patrones obtenidos con la Ruta 1, puntualmente en la obtención del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A su vez, el tamaño del cristalito calculado se observa en la Tabla 5-12, donde se evidencia un leve decrecimiento a medida que incrementa el porcentaje de dopaje con níquel. Es posible que la segregación de dopantes en la superficie dé como resultado un aumento en la relación superficie/volumen para minimizar la energía de la red. Por tanto, el tamaño de cristalito puede llegar a reducirse con el dopaje [242].





**Figura 5-24:** Patrones de difracción de rayos X para muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  dopadas con níquel en 1 %, 4 %, 10 % y 16 % con tratamiento térmico final a 400 °C-R<sub>2</sub>.

El dopaje con Ni y el aumento de temperatura para la calcinación final influyen en el tamaño del cristalito, con parámetros estructurales que pueden experimentar cambios debido al cambio en la energía de deformación y la densidad de dislocación. Un segundo aspecto de ello se relaciona con las vacantes de oxígeno en la superficie, que pueden llegar a mejorar la capacidad de reducción de especies y la capacidad de transporte de oxígeno, lo cual es propiciado por la temperatura en los iones  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  de la espinela de cobalto.

**Tabla 5-12:** Tamaño del cristalito y parámetros estructurales para muestras R<sub>2</sub>-400 °C.

% Níquel	Posición pico ( $2\theta$ )	FWHM (°)	Tamaño (nm)	a = b = c (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )
1	36.850	0.53	15.79	8.16	546.55
4	36.900	0.55	15.22	8.15	544.39
10	36.940	0.58	14.24	8.17	543.23
16	36.810	0.59	14.00	8.17	543.12

La Figura 5-25 (a) presenta los patrones de difracción de rayos X de muestras de óxido de cobalto con dopaje de 1 % a 16 % de níquel por medio de la técnica sol-gel, Ruta 2, con posterior calcinación a 600 °C. Se aprecia nuevamente la fase del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  correspondiente a la espinela de cobalto, referencia

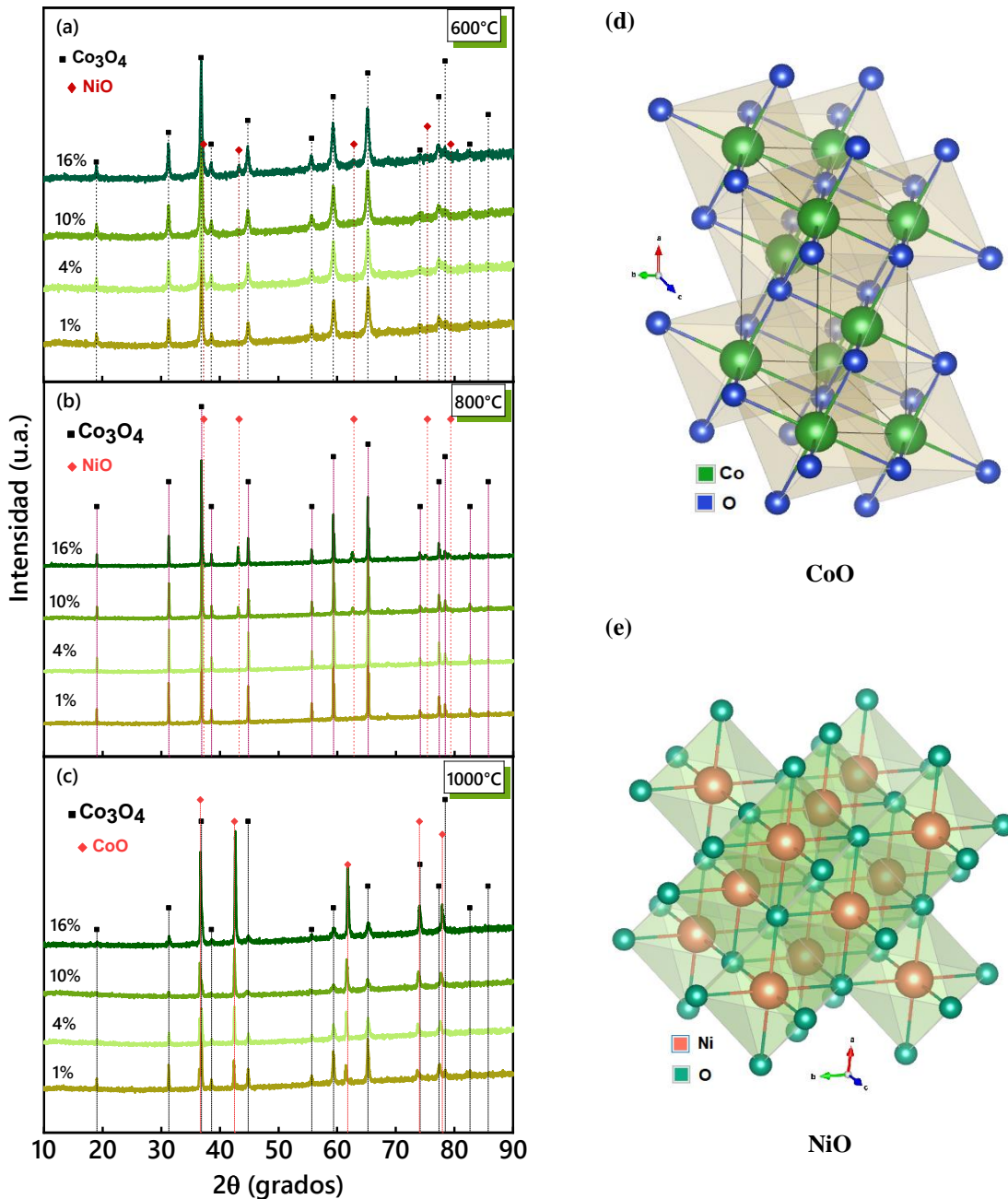
COD 00-009-0418, grupo espacial  $Fd-3m$  #227. Sin embargo, para esta ruta de síntesis se observa la aparición de la fase de NiO al calcinar las muestras a 600 °C.

La orientación preferencial se da en el plano  $hkl$  (311) para las muestras obtenidas con las primeras temperaturas (600 °C y 800 °C), mientras que, para una temperatura de 1000 °C, la orientación preferencial se da en el plano  $hkl$  (400).

La aparición de óxido de níquel puede estar relacionada con el uso de precursores distintos a los utilizados en la Ruta 1. Diversos trabajos reportan que el CTAB empleado en la Ruta 2 tiene un rol importante en el crecimiento y la nucleación de espinelas y compuestos binarios y terciarios, entre otros, permitiendo la formación de nuevos materiales y compuestos mesoporosos con un mejor rendimiento electroquímico y mayor eficiencia [243]. Se han logrado morfologías y microestructuras diversas en la síntesis de óxidos de metal de transición gracias al uso de diferentes precursores, entre ellos CTAB. Los tensioactivos catiónicos como el CTAB juegan un papel importante en diversos aspectos de las nanoestructuras, incluyendo una disminución de la densidad de carga superficial y la promoción de geometrías especiales.

Adicional a esto, el dopaje de heterometales con radios atómicos y estados de valencia cercanos puede llegar a crear una distorsión reticular localizada y propiciar que el enlace Co-O sea útil en distintas aplicaciones. Por tanto, el efecto beneficioso de los dopantes como el níquel puede tener efectos estructurales en los sitios de los cationes. En la Figura 5-25 (b) se observan los patrones DRX de las muestras calcinadas a 800 °C, donde nuevamente se evidencia la fase asociada a la espinela de cobalto, así como la aparición de la fase adicional de NiO.

A 1000 °C se puede establecer una diferencia notable respecto a los difractogramas obtenidos para la Ruta 1, puesto que la fase obtenida por la Ruta 2 corresponde al  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , asociado con la referencia COD 01-076-1802, y la transición al CoO correspondiente, con la referencia COD 01-075-0533, grupo espacial  $Fm-3m$  # 225, posiblemente relacionado con los precursores empleados. Estas diferencias pueden deberse a la estequiometría utilizada, de acuerdo con los cálculos realizados para cada ruta de síntesis.



**Figura 5-25:** Patrones DRX de muestras de óxido de cobalto obtenidas por la Ruta 2 a (a) 600 °C, (b) 800 °C y (c) 1000 °C. Simulación estructura de la fase: (d) CoO, (e) NiO.

En la Tabla 5-13 se observa el tamaño del cristalito para el plano (311) de acuerdo con la temperatura de calcinación final. Se evidencia que el cristalito tiende a mantenerse en 24.25 nm para la temperatura de 600 °C, mientras que se observa un promedio de 92.72 nm para 800 °C, lo cual es consecuente con las imágenes obtenidas mediante SEM. A su vez, para 1000 °C, se observa una variación en el tamaño de cristalito, con un valor de 66.68 nm. El comportamiento para los óxidos obtenidos a esta temperatura puede atribuirse al carácter nanoestructurado que alcanzó el material compuesto y a un efecto de la temperatura en algunas zonas de análisis, así como a la transición de fase del material a CoO.

En relación con el uso de CTAB en esta ruta, la adición genera una distribución granulométrica de menor valor y mayor uniformidad, lo que evita la aglomeración y el crecimiento excesivo.

**Tabla 5-13:** Tamaño del cristalito para muestras  $\text{R}_2$ -600 °C-1000 °C, plano (311).

Plano (311)									
Temp. (°C)	(%) Ni	Posición pico (2θ)	FWHM (°)	Tamaño (nm)	Temp. (°C)	(%) Ni	Posición pico (2θ)	FWHM (°)	Tamaño (nm)
600	1	36.85	0.32	26.16	800	10	36.85	0.09	90.00
600	4	36.92	0.36	22.81	800	16	36.82	0.09	84.54
600	10	36.92	0.38	22.03	1000	1	36.82	0.12	54.10
600	16	36.81	0.34	24.05	1000	4	36.86	0.17	46.57
800	1	36.81	0.08	101.32	1000	10	36.62	0.10	68.35
800	4	36.85	0.08	95.12	1000	16	36.72	0.11	56.48

La Tabla 5-14 presenta el tamaño del cristalito para el plano (400), de acuerdo con los difractogramas obtenidos. Para la calcinación final de 1000 °C por medio de la Ruta 2, se observa una intensidad y un ensanchamiento pronunciados en los picos obtenidos por DRX para este plano, lo que indica una variación en el tamaño, que va desde 53.90 nm para la muestra dopada con 1 % de níquel hasta 56.35 nm para la muestra dopada con 16 %.

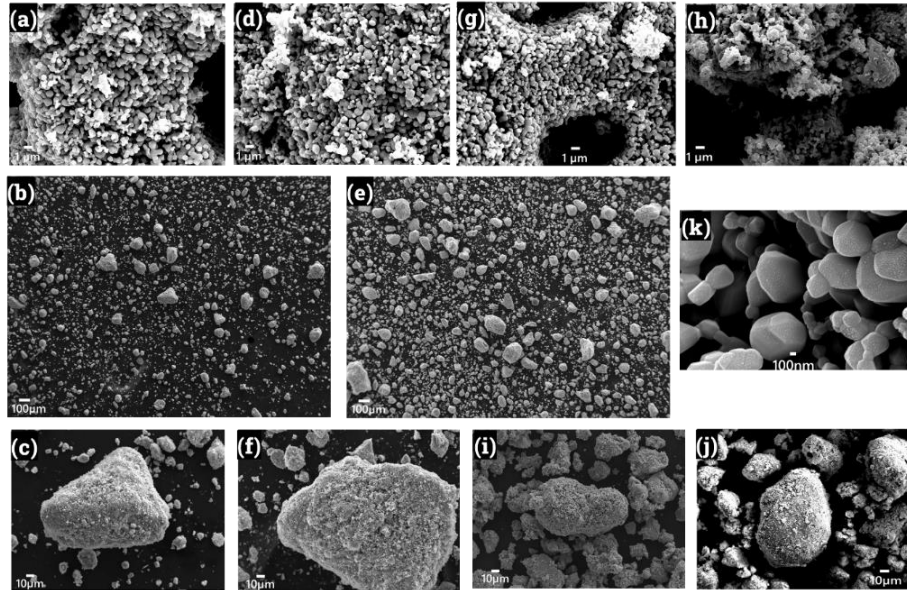
**Tabla 5-14:** Tamaño de cristalito para muestras  $\text{R}_2$ -1000 °C, plano (400).

Plano (400)				
Temp. (°C)	(%) Ni	Posición pico (2θ)	FWHM (°)	Tamaño (nm)
1000	1	42.360	0.158	53.90
1000	4	42.430	0.155	54.96
1000	10	42.510	0.13	65.54
1000	16	42.600	0.14	56.35

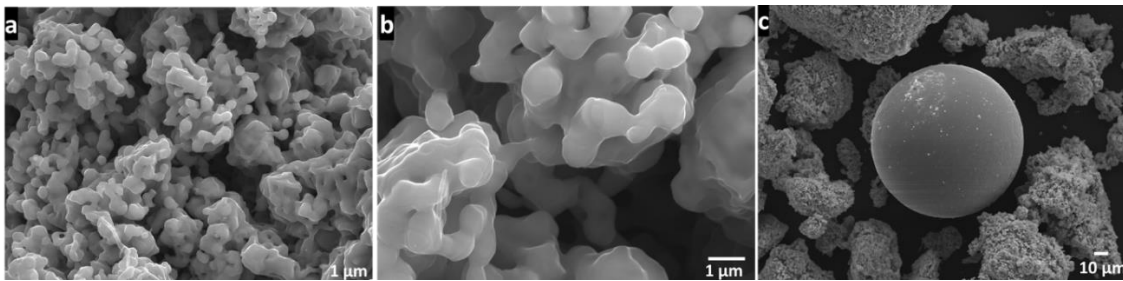
### Caracterización Morfológica

En la Figura 5-26 (a-h) se observan las imágenes de muestras obtenidas a 600 °C con dopajes de níquel de 1 % a 16 %, donde se puede apreciar la formación de microestructuras semiesféricas, que varían en función del dopaje a medida que aumenta la temperatura de calcinación. La formación de cavidades en algunas zonas se muestra en la Figura 5-26 (g y h), lo que indica la variación en la distribución del compuesto en algunas zonas. En (k) se observa un *inset* de la muestra con dopaje al 10 %, donde se puede apreciar la formación de octaedros y estructuras complejas. Los poros que alcanzan a apreciarse en algunas zonas pueden deberse a la agregación de partículas. Los mecanismos de crecimiento de las nanopartículas aún son esquivos, pero han surgido algunos análisis sistemáticos para distinguir entre

el proceso de crecimiento agregado y la unión orientada de nanocrisales que producen diversas estructuras morfológicas [244]. En la Figura 5-27 se observa la formación de una estructura esferoidal bien definida y algunas zonas entrecruzadas obtenidas a 800 °C con  $x = 4\%$  Ni. Se puede apreciar un espacio entre las zonas interconectadas, que puede generar un lugar para contener material activo, manteniendo una alta capacidad de absorción.



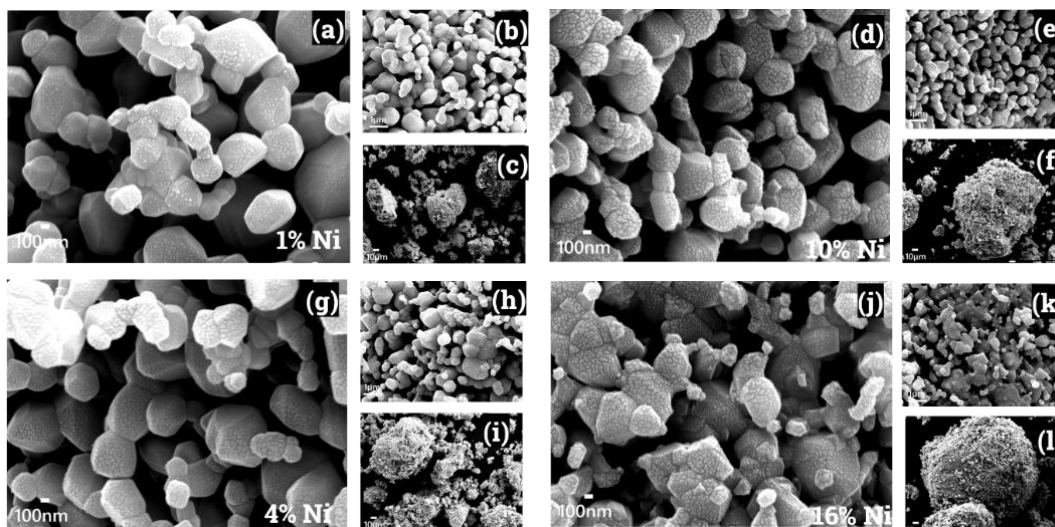
**Figura 5-26:** Imágenes SEM de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas a 600 °C con dopaje de níquel (a-c) 1 %, (d-f) 4 %, (g, i) 10 % y (h, j) 16% (Ruta 2). (k) *Inset* de muestra con 10 % de dopaje.



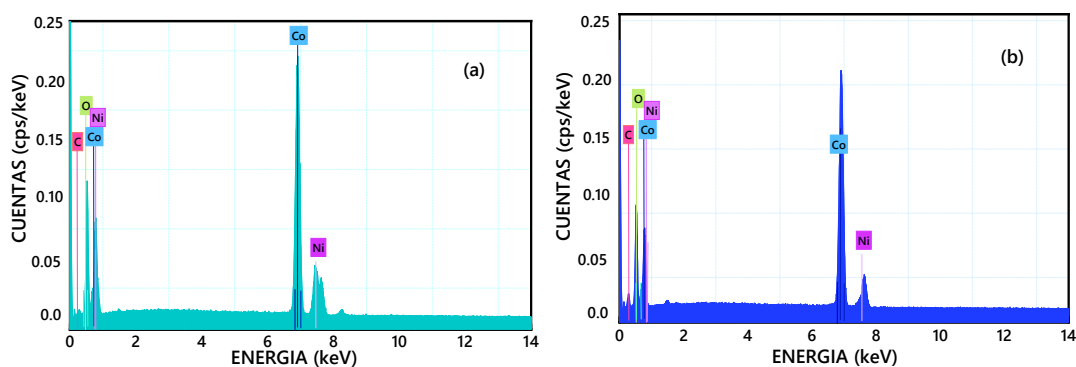
**Figura 5-27:** Imágenes SEM de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas mediante Ruta 2 a 800 °C 4% Ni.

En la Figura 5-28 se observan las imágenes obtenidas a 1000 °C con dopajes de níquel de 1 % a 16 %, donde las nanoestructuras semioctaédricas conformadas por nanopartículas permiten una organización y enlace resultado del dopaje con níquel en diferentes porcentajes, *i.e.*, 1 % y 4 % (a y g). A medida que incrementa el dopaje con níquel (d y j), las nanoestructuras se apilan más, lo cual está posiblemente asociado al níquel insertado en la matriz de la espinela. La Figura 5-29 presenta los espectros EDS para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel en 1 % (a) y 4 % (b) y obtenidas a 1000 °C, donde se puede apreciar la presencia de Co, Ni y C. Esto es consecuente con los elementos que se obtuvieron de manera posterior al proceso. Se observa la presencia de carbono, posiblemente relacionada con la cinta empleada en la medición. La Tabla 5-15 muestra la composición química de las muestras

obtenidas a temperaturas de 600 °C a 1000 °C, con un incremento en el porcentaje de níquel en función del dopaje, lo cual coincide con la síntesis y los resultados esperados.



**Figura 5-28:** Imágenes SEM de muestras de óxido de cobalto obtenidas mediante Ruta 2 a 1000 °C con dopaje de níquel en (a-c) 1 %, (d-f) 4 %, (g-i) 10 % y (j-l) 16%.



**Figura 5-29:** Espectro EDS del cálculo de incidencia del haz de rayos X en varios puntos de la superficie de la muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopada con 1 % y 4 % de Ni y calcinación a 1000 °C.

**Tabla 5-15:** Composición química EDS de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas a temperaturas de de 600 °C a 1000 °C y dopadas con níquel ( $R_2$ ).

Elem.	$R_2$ - 600 °C				$R_2$ - 800 °C			
	% atómico				% atómico			
	1%	4%	10%	16%	1%	4%	10%	16%
Co	14.16	11.83	33.95	24.77	40.40	45.68	27.92	30.55
O	23.18	26.32	47.77	48.27	51.06	36.77	43.58	52.51
C	11.95	11.14	13.34	21.29	7.51	20.73	25.45	10.59
Ni	0.49	0.7	4.57	5.65	1.02	2.81	3.05	6.35

Elem.	R <sub>2</sub> - 1000 °C			
	% atómico			
	1%	4%	10%	16%
Co	49.46	59.38	32.78	45.9
O	41.24	34.19	55.29	39.92
C	7.69	4.6	8.02	5.44
Ni	1.61	1.83	3.91	8.73

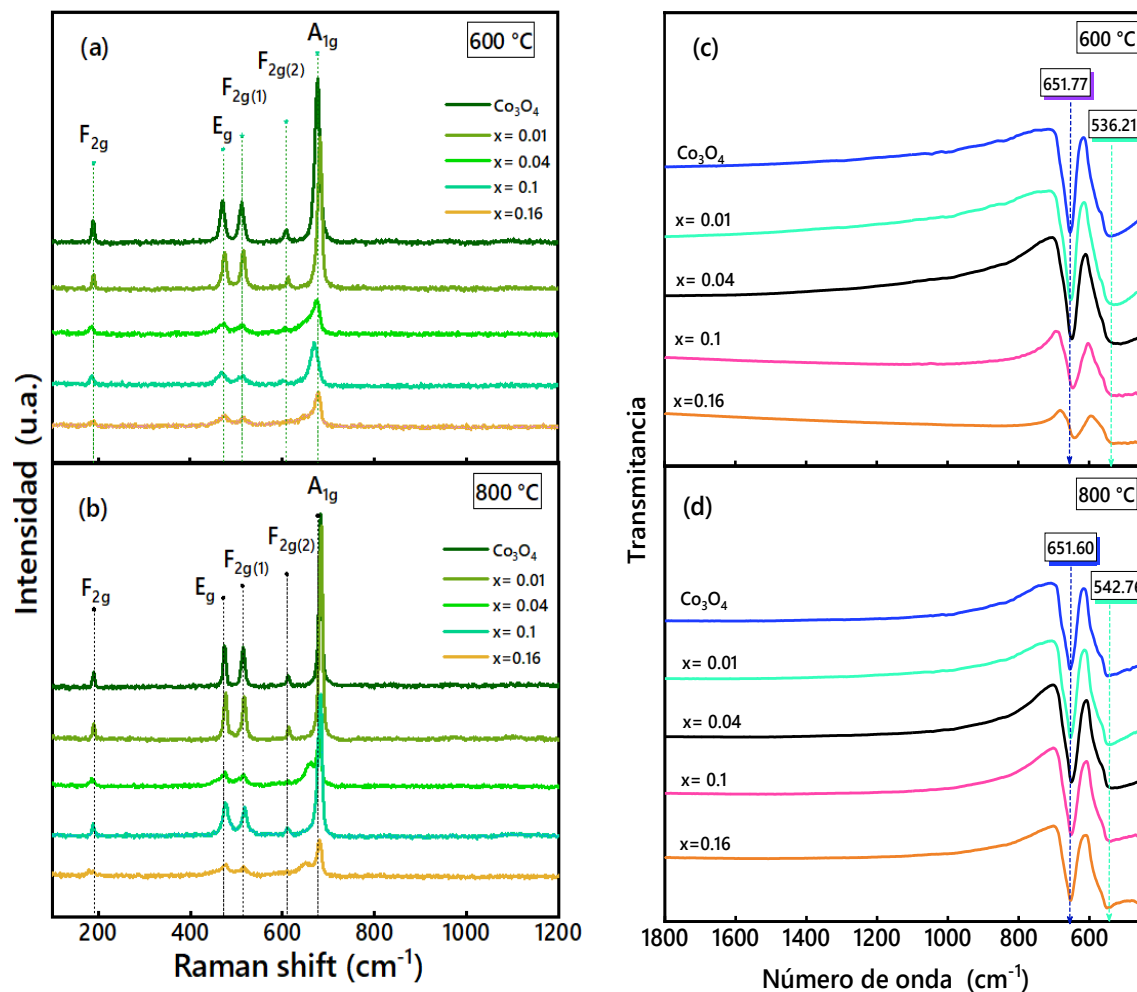
### Caracterización Óptica

La Figura 5-30 presenta los espectros Raman de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 1\% - 16\%$  obtenidas a temperaturas de calcinación de (a)  $600\text{ °C}$  y (b)  $800\text{ °C}$  por medio de la Ruta 2. Se evidencian desplazamientos en los modos vibratorios a medida que aumenta el porcentaje de dopaje con níquel. El modo  $A_{g1}$  muestra un desplazamiento de  $10\text{ cm}^{-1}$ , lo cual da indicios de la inclusión del átomo de  $\text{Ni}^{2+}$  en la red cristalina de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que puede llegar a generar defectos cristalinos. El cambio y el alargamiento de los modos vibratorios a  $800\text{ °C}$  indican el inicio del cambio de fase de  $\text{CoO}$ . Una vez más, a través de los modos Raman activos, se observa que a  $800\text{ °C}$  hay un cambio de simetría para la muestra con  $16\% \text{ Ni}$ . El pico de  $617\text{ cm}^{-1}$  casi desaparece, y el espectro presenta bandas anchas. Los valores de Raman Shift se encuentran en la Tabla 5-16.

El desplazamiento y variación en los picos confirman los resultados obtenidos por DRX, donde se observa la aparición de óxido de níquel como una fase secundaria, producto de un alto porcentaje de dopaje con níquel en la estructura espinela. Estos desplazamientos son más visibles para el modo  $E_g$ ; a  $600\text{ °C}$  hay un corrimiento que va de  $470.93\text{ cm}^{-1}$  a  $460.39\text{ cm}^{-1}$ , y el modo  $A_{1g}$  presenta una variación de  $26.33\text{ cm}^{-1}$ . A  $800\text{ °C}$ , el mayor desplazamiento se observa para el modo  $F_{2g(1)}$ :  $514.56\text{ cm}^{-1}$  para la muestra sin dopaje y  $518.08\text{ cm}^{-1}$  para la muestra con dopaje de níquel al  $16\%$ . Esta variación puede estar asociada al cambio en el tamaño de grano causado por el dopaje con Ni. Los desplazamientos generados en los modos Raman de las muestras obtenidas por la Ruta 2 son mayores que los generados en la Ruta 1. Es posible que el surfactante CTAB tuviera una mayor influencia en diversas características de los óxidos sintetizados, que fue más notoria en los resultados de espectroscopía Raman.

La Figura 5-30 muestra los espectros FT-IR de las muestras obtenidas por la Ruta 2 a (c)  $600\text{ °C}$  y (d)  $800\text{ °C}$ , con resultados similares a los obtenidos en la Ruta 1, así como una leve variación de desplazamiento en las bandas de absorción  $\nu_1$  y  $\nu_2$ . Las gráficas indican que, a pesar de que parte de los precursores son distintos, las posiciones de los picos son similares y están asociadas al  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Al tratarse de muestras muy oscuras, es posible que el proceso de absorción de la luz láser no fuera

despreciable y que se provocara un sobrecalentamiento local en las muestras. Sin embargo, esto no generó picos adicionales asociados a transición de fase u otros elementos como precursores de síntesis.



**Figura 5-30:** Espectros Raman para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dopaje de Ni a 1 %, 4 %, 10 % y 16 % por Ruta 2 a (a) 600 °C y (b) 800 °C. Espectros FT-IR de óxidos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro y dopado con Ni a (c) 600 °C y (d) 800 °C.

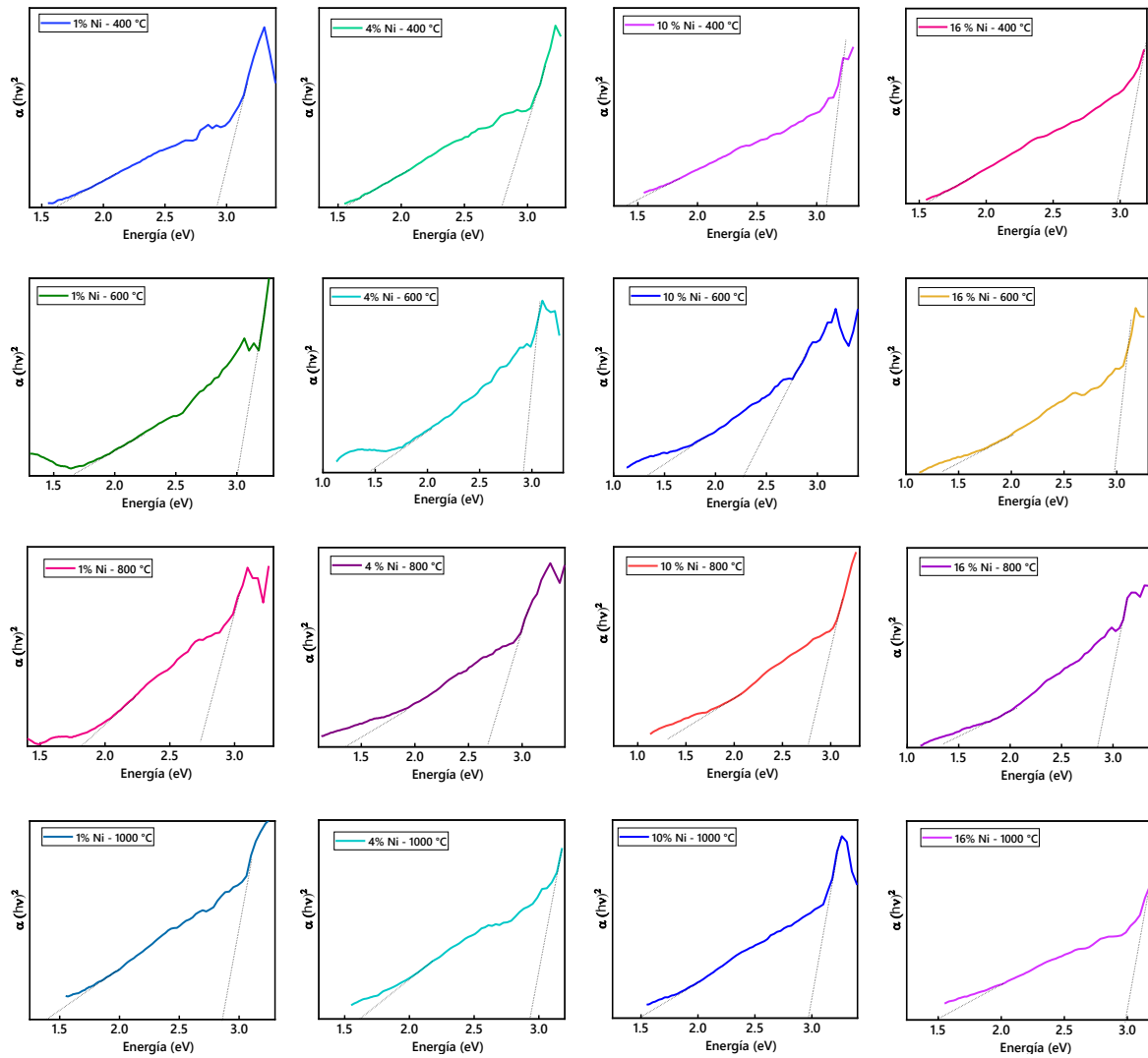


**Tabla 5-16:** Raman Shift de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel a 600 °C y 800 °C por la Ruta 2.

Temp. °C	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	%dopaje Ni	$F_{2g}$	$E_g$	$F_{2g(1)}$	$F_{2g(2)}$	$A_{g1}$
600	0	187.77	470.93	509.55	606.36	675.07
	1	184.26	469.99	513.06	606	678.59
	4	182.51	462.15	507.79	-	659.27
	10	180.75	460.39	506.04	-	652.25
	16	179	-	-	-	648.74
	0	187.78	474.19	514.56	613.13	683.85
800	1	188.03	475.94	516.32	611.37	681.60
	4	184.51	474.19	514.56	-	679.84
	10	179.25	477.70	514	-	678.08
	16	188.03	475.94	518.08	609.62	681.50

La Figura 5-31 presenta gráficas empleando la relación de Tauc para determinar el valor de *band gap* por medio de reflectancia difusa para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 1\% - 16\%$  a temperaturas finales de calcinación de (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C y (d) 1000 °C por medio de la Ruta 2. Se aprecian algunas variaciones en este valor, posiblemente relacionadas con la transición de transferencia de carga. Dado que los estados *p* del ion  $\text{O}^{2-}$  están ubicados cerca de los estados *d* de los iones  $\text{Co}^{3+}$ , los electrones *p* pueden experimentar una transición  $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow e_g(\text{Co}^{3+})$ . A bajas temperaturas, este pico se divide y resulta en un doblete correspondiente a  $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow e_g(\text{Co}^{3+}) \rightarrow p(\text{O}^{2-}) \rightarrow t_2(\text{Co}^{2+})$ , normalmente denominado como transiciones de energía de banda prohibida  $E_{g1}$  y  $E_{g2}$  [245]. En metales de transición, las bandas de conducción y de valencia responsables de transiciones ópticas involucran estados *d* de alta densidad.

Los orbitales  $3d$  se dividen en el entorno tetraédrico y octaédrico del oxígeno, a diferencia de los orbitales  $4s$  y  $4p$ , que permanecen sin modificaciones, lo que implica algunas transiciones ópticas fuertes [245]. Los valores de *band gap* obtenidos para todas las muestras se encuentran en la Tabla 5-17. Los resultados a 400 °C indican una variación entre 1.40 eV y 1.61 eV. A 600 °C se observa un valor máximo en el *band gap* de 1.66 eV y un mínimo de 1.34 eV para la muestra con dopaje al 10 % de níquel. A 800 °C, el valor promedio fue de 1.33 eV y, a 1000 °C, la variación se encuentra entre 1.38 eV y 1.61 eV. En la segunda región se observan valores mayores para el valor de *band gap*, que se mantienen en un valor promedio de 2.95 eV.



**Figura 5-31:** Band gap obtenidos para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel por la Ruta 2 empleando la relación de Tauc.

El efecto que tiene la incorporación de átomos de Ni en la espinela de cobalto puede llegar a disminuir la banda prohibida mediante la generación de nuevos niveles de energía de impurezas por debajo de la banda de conducción. Esto mejora algunas propiedades, especialmente la conductividad eléctrica [246]. A su vez, dicha conductividad también puede llegar a mejorarse con la reducción de la brecha de banda. Puntualmente, si dos tipos de óxidos de metal están en contacto, sus electrones, que están en niveles de energía entrelazados, se moverán hasta que la línea de energía de Fermi tienda a ser igual. Como se mencionó anteriormente, se espera que el efecto sinérgico entre el óxido de cobalto con incorporación de níquel llegue a incrementar la conductividad.

**Tabla 5-17:** Valores de *band gap* en relación con el porcentaje de dopaje y la variación de temperatura en el marco de la Ruta 2.

Porcentaje Ni	Primera región				Segunda región			
	Energía (eV)				Energía (eV)			
	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
1%	1.61	1.66	1.31	1.38	2.92	3.08	2.84	2.85
4%	1.56	1.45	1.36	1.61	2.97	2.91	2.82	2.93
10%	1.40	1.34	1.30	1.49	3.08	3.07	2.76	2.96
16%	1.54	1.36	1.34	1.51	2.98	2.97	2.84	2.99
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - R	1.56	1.35	1.36	1.50	2.93	2.95	3.02	2.97

### Análisis de Sortometría

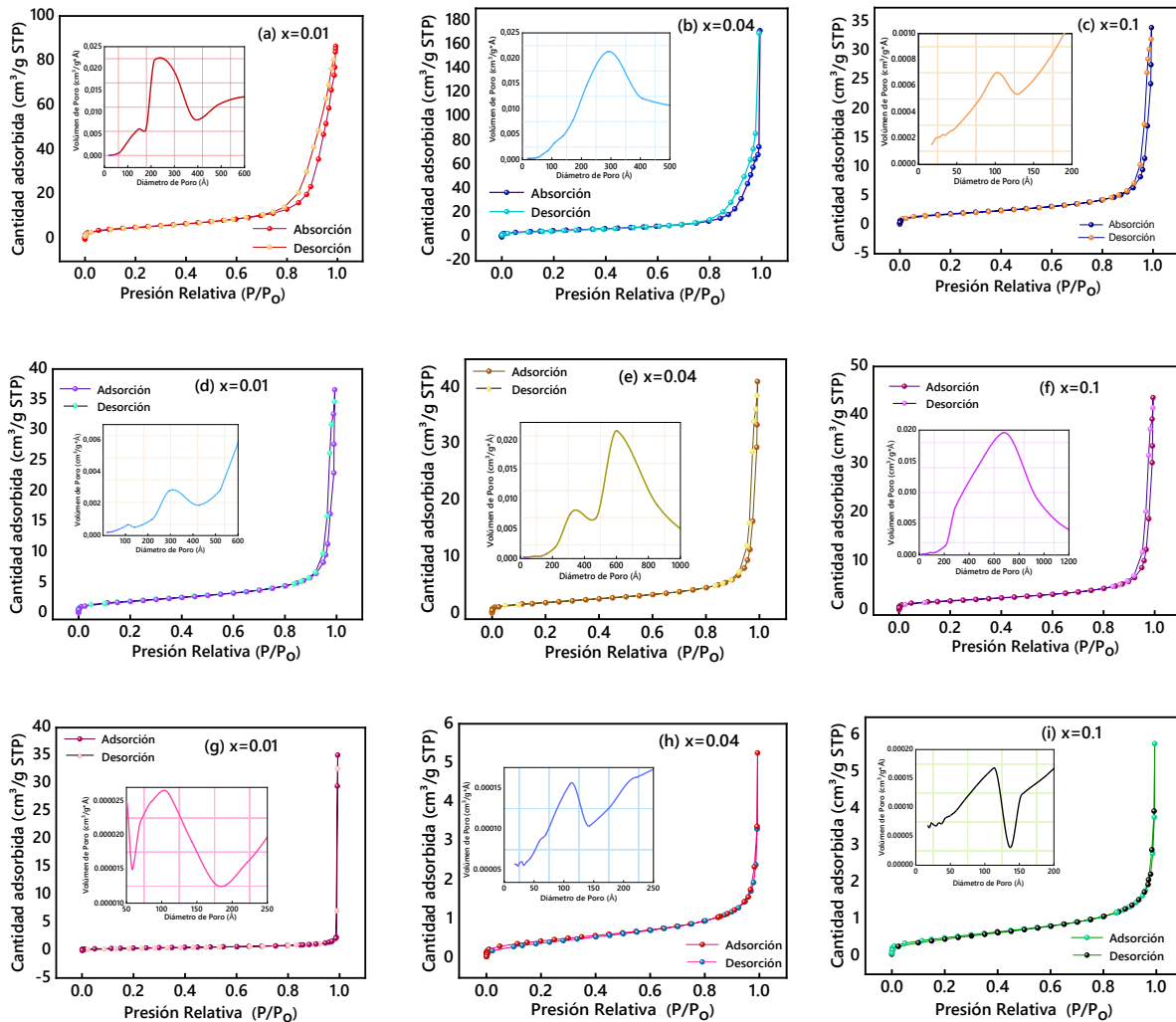
La Tabla 5-18 presenta los análisis de sortometría para las muestras obtenidas por la Ruta 2. Se identifica que las muestras con un porcentaje de níquel de 1 % y 4 % a una temperatura de 400 °C obtienen los mayores valores de área superficial, con 18.96 m<sup>2</sup>/g y 19.13 m<sup>2</sup>/g respectivamente y un volumen de poro de 0.26 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> para la muestra con 4 % Ni. Estos resultados son similares a los obtenidos por medio de la Ruta 1, donde se obtuvo mayor área superficial bajo las mismas condiciones. Es posible que, a temperaturas más altas, los poros que posee el material se destruyan a medida que los óxidos se sinterizan. El tetraóxido de cobalto es uno de los compuestos más empleados, pues su mayor área superficial juega un papel fundamental en la detección de gases.

**Tabla 5-18:** Análisis de sortometría para muestras de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopadas con Ni por la Ruta 2.

Temp. (°C)	% Ni	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro Medio (Å)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
400	1	18.96	281.97	0.13
	4	19.13	554.41	0.26
600	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6.50	329.12	0.05
	1	7.30	310.10	0.05
	4	7.34	345.99	0.06
	10	6.97	386.90	0.06
	16	6.80	309.69	0.05
800	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.27	227.77	0.07
	1	1.43	105.76	0.05
	4	1.63	199.13	0.08
	10	1.83	194.82	0.08
	16	1.65	212.43	0.08

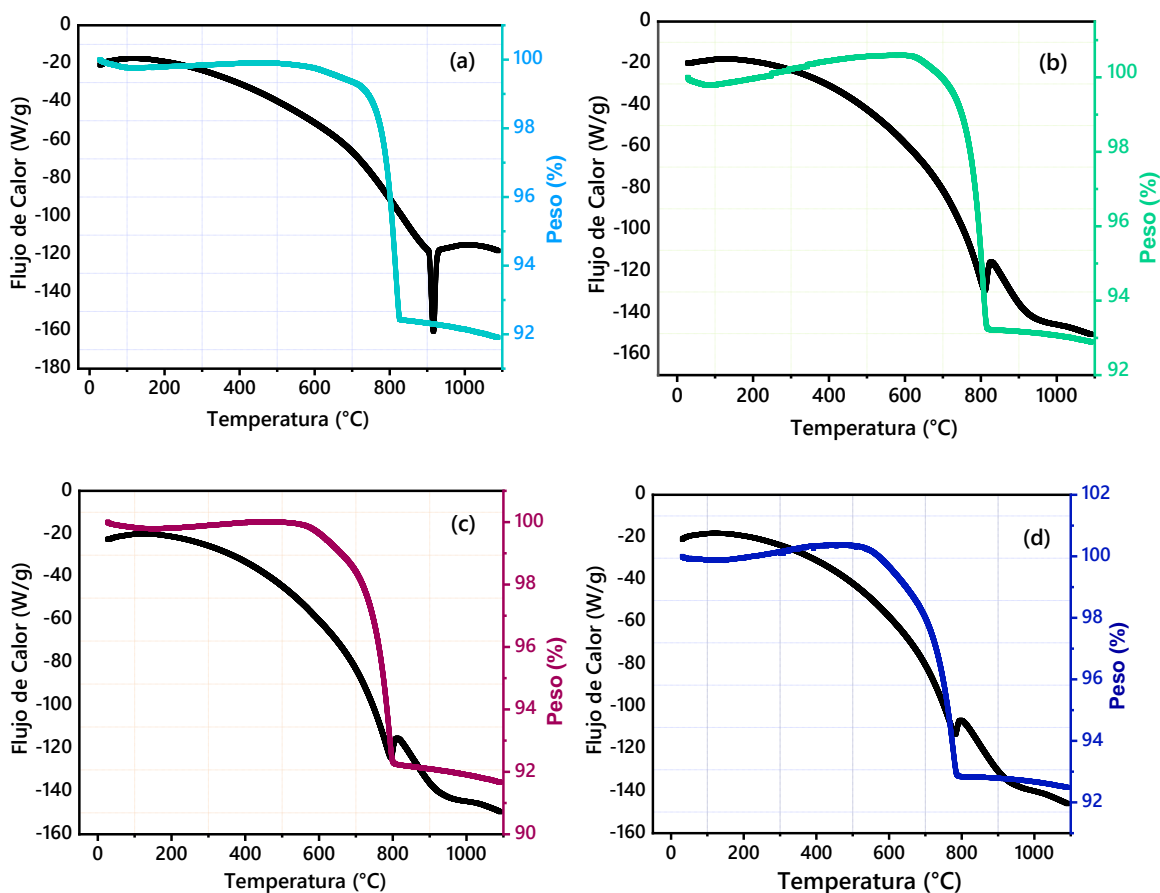
De acuerdo con Zhan *et al.* [247], se obtuvieron microfloreas porosas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediante calcinaciones de nuevos microcristales de estructura metalorgánica, con valores BET de 16 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, lo

cual puede asociarse con la presente investigación, puesto que los valores máximos se encuentran por encima de este rango. La Figura 53-2 presenta isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para las muestras obtenidas por la Ruta 2 a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con (a)  $x = 1\%$  (b),  $x = 4\%$ , (c)  $x = 10\%$  y (d)  $x = 16\%$ ; y a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  con (e)  $x = 1\%$ , (f)  $x = 4\%$ , (g)  $x = 10\%$  y (h)  $16\%$ . Los resultados indican la formación de isotermas tipo IV con bucle de histéresis H3 según IUPAC, distribuciones mesoporosas y una textura ordenada, característica de este tipo de nanoestructuras. Las isotermas de adsorción muestran la formación de grandes bucles de histéresis que varían entre  $P/P_0$  de 0.62 a 0.96 y están relacionadas con la porosidad de las partículas.



**Figura 5-32:** Isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  para muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con (a)  $x = 1\%$ , (b)  $x = 4\%$  y (c)  $10\%$ ; a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  con (d)  $x = 1\%$ , (e)  $4\%$  y (f)  $10\%$ ; y a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  con (g)  $x = 1\%$ , (h)  $4\%$  y (i)  $10\%$  (Ruta 2).

Es posible que un área de superficie específica mayor esté relacionada con una cristalinidad más alta, e incluso con una estructura de red mesoporosa más suelta. Se observan ligeras diferencias en las formas de las isothermas de las muestras, posiblemente debido a las estructuras de poros que se forman utilizando diferentes tipos de reactivos para obtener  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con el dopaje realizado. La Figura 5-33 muestra el análisis DSC-TGA de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas por la Ruta 2 a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con dopajes de Ni a (a) 1 %, (b) 4 %, (c) 10 % y (d) 16 %. Las gráficas son similares para las cuatro muestras, donde nuevamente se evidencia la transición de fase de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $99.87\text{ }^\circ\text{C}$  se observa una pérdida de peso de 0.087 %, que continúa a  $440.69\text{ }^\circ\text{C}$  con 0.1662%. La presencia de un pico endotérmico agudo a  $99\text{ }^\circ\text{C}$  indica un proceso de evaporación. La curva endotérmica a  $254\text{ }^\circ\text{C}$  se relaciona con la reducción de  $\text{CoO}(\text{OH})$  para la fase espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Es posible asociar la pérdida de peso en el rango de temperatura mencionado a la descomposición de los precursores en varias etapas. En primer lugar, esta pérdida se da por la evaporación del agua absorbida; posteriormente, por la liberación de gases mixtos y la descomposición de reactivos absorbidos; y finalmente por la conversión en óxido metálico.



**Figura 5-33:** Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), DSC – curva de flujo de calor y TGA – curva de cambio de peso por la Ruta 2 a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con dopajes de Ni de (a) 1 %, (b) 4 %, (c) 10 % y (d) 16%.

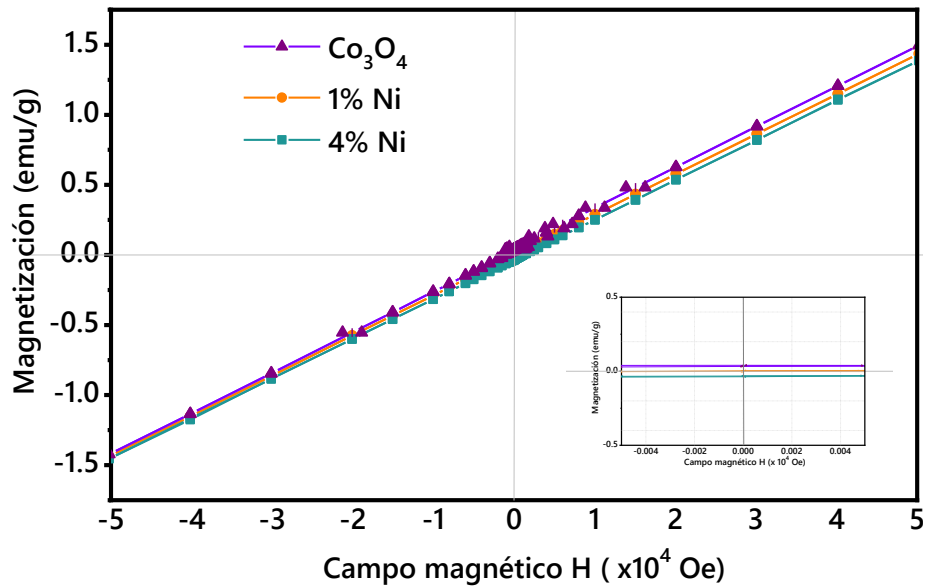
Los resultados obtenidos indican que, a pesar de la naturaleza diferente de los reactivos empleados, algunos resultados como análisis termogravimétricos muestran comportamientos similares. La disminución de masa a temperaturas menores que  $400\text{ }^\circ\text{C}$  para las muestras preparadas usando CTAB se debe a la pérdida de humedad durante la descomposición de este surfactante y el nitrato en forma de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{N}_2$ .

### **Medidas de Magnetización**

La Figura 5-34 presenta el análisis de magnetización en función del campo magnético para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sin dopaje y dopadas en 1 % y 4 % de níquel. Se observa un comportamiento paramagnético en las tres muestras analizadas. Es posible observar una relación aproximadamente lineal en los valores obtenidos, asociada con el comportamiento paramagnético de las muestras. En las nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , donde las propiedades de la superficie se vuelven significativas en relación con las propiedades de las partículas, es posible que los giros de la superficie no compensados, el comportamiento del núcleo y las interacciones entre partículas contribuyan y determinen el comportamiento magnético general. De acuerdo con Zdorovets et al. [248] a una temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se observa la aparición de una fase paramagnética para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , las nanoestructuras se oxidan en su mayoría y se produce la transición al estado paramagnético, con un fuerte aumento de la coercitividad, con deformaciones cristalinas asociadas al aumento de temperatura. A su vez, el incremento en los valores de coercitividad puede estar asociada con la anisotropía magnetocristalina característica del cobalto. El área superficial específica de las nanopartículas tiene un efecto en el comportamiento magnético debido a los momentos magnéticos inducidos.

El comportamiento magnético también está fuertemente relacionado con la estructura cristalina y la contribución espín-órbita especialmente de los iones  $\text{Co}^{2+}$ , defectos como la dislocaciones y vacancias de oxígeno. El efecto del campo cristalino en los iones de la superficie es diferente en comparación con los iones unidos centrales debido a su falta de coordinación, lo que debilita fuertemente la magnitud de la no degeneración de los valores propios de la energía y conduce a una solución aproxima de iones libres con estado fundamental y nivel de energía de  $^4\text{F}$  y  $^5\text{D}$  para los iones  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  respectivamente. Por lo tanto, una gran cantidad de estados electrónicos de superficie parcialmente ocupados se crean en la mitad inferior de la brecha de banda masiva y mejoran su relación de electrones libres a electrones de enlace. Además, el  $\text{Co}^{3+}$ , cerca o en diferentes planos expuestos, posee momentos magnéticos y direcciones de giro variables. Esto crea cierta cantidad de estados electrónicos de superficie parcialmente ocupados en la mitad inferior de la brecha de banda [249]. En general, los niveles  $t_{2g}^3$  medio llenos de iones  $\text{Co}^{2+}$  unidos en el campo de cristal tetraédrico no pueden formar una banda de conducción metálica debido a la correlación de electrones. [250].

Una variación lenta de la anisotropía de la superficie de los espines superficiales contribuye a la comprensión cualitativa de los espines reversibles responsables de un leve desplazamiento hacia arriba [251]. Cabe indicar que el desplazamiento lineal es predominante en la zona analizada.



**Figura 5-34:** Magnetización (M) en función del campo magnético (H) de muestras dopadas con 1 % y 4 % de Ni sintetizadas por la Ruta 2.

### Análisis de Varianza

Con el propósito de determinar si la temperatura y el porcentaje de níquel tienen efecto en la variación de respuesta del área superficial específica de las muestras sintetizadas por la técnica sol-gel, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de dos factores por dos vías, el cual se observa en la Tabla 5-19. Como resultado, se encontró que el valor  $p$  (nivel de significancia) es menor a 0.1, lo que indica diferencias significativas en el área superficial específica para los diferentes porcentajes de níquel y temperaturas de calcinación. Teniendo en cuenta que hubo dos réplicas para cada ensayo, fue necesario incluir en el origen la variación el porcentaje de níquel y temperatura de manera simultánea. El resultado del ANOVA evidenció una relevancia altamente significativa: el valor de interacción obtenido indica que los factores se influyen entre sí.

**Tabla 5-19:** Análisis de varianza de dos factores por dos vías para las muestras obtenidas por el método sol-gel.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Área superficial	7.37	1	7.37	3.59	0.082
% Ni y temp.	888.89	5	177.77	86.58	0
Interacción	14.98	5	2.99	1.46	0.273
Error	24.64	12	2.05		
Total	935.88	23			

Con el fin de evaluar cada factor por separado y verificar si hay algún cambio significativo, se realizó un análisis de varianza de una vía para el área superficial específica. Se confirmó un valor  $p$  de  $1.52 \text{ E-}07$  (nuevamente menor a 0.1), tal como se observa en la Tabla 5-20. Teniendo en cuenta los datos evaluados, esto corrobora las diferencias evidentes en el área superficial.

**Tabla 5-20:** Análisis de varianza del área superficial de una vía para las muestras.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Área de superficial	909.18	11	82.65	37.15	1.52 E-07
Error	26.698	12	2.23		
Total	935.88	23			

El tamaño y el volumen de los poros obtuvieron valores de probabilidad de 0.35 y 0.37 respectivamente, como se aprecia en las Tablas 5-21 y 5-22. Esto indica que no hay diferencias significativas en relación con el porcentaje de níquel y temperatura, lo cual es coherente, pues se trata de datos que no tienen gran influencia a nivel experimental.

**Tabla 5-21:** Análisis de varianza de una vía del tamaño del poro para las muestras.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Tamaño de Poro	552289.8	11	50208.2	1.25	0.3528
Error	482290.9	12	40190.9		
Total	1034581	23			

**Tabla 5-22:** Análisis de varianza de una vía del volumen del poro para las muestras.

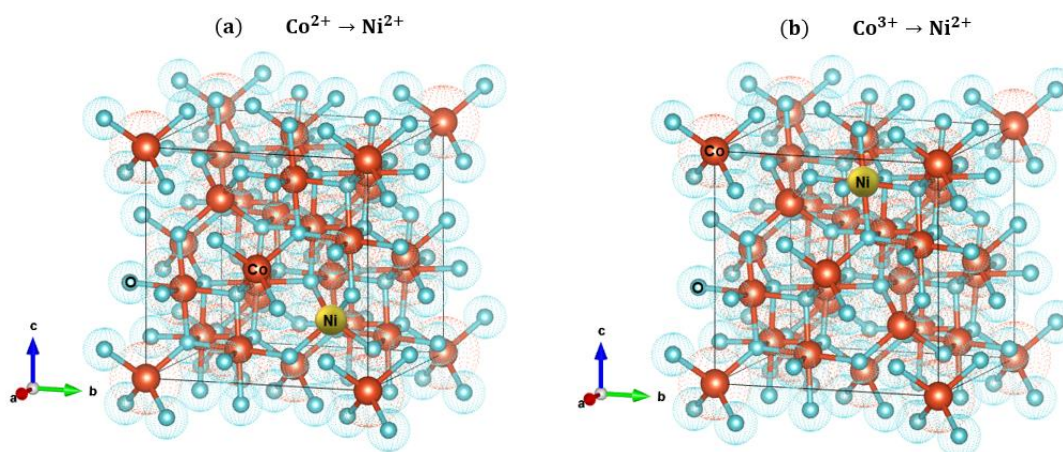
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Volumen de Poro	0.03425	11	0.00311	1.2	0.3762
Error	0.03105	12	0.00259		
Total	0.0653	23			



## 5.2 Síntesis del $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Ni por medio de la Técnica Hidrotermal

### 5.2.1 Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Níquel

La estructura del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tolera una alta concentración de defectos, lo que permite que sus propiedades fisicoquímicas se ajusten mediante el dopaje y la inserción de varios metales de transición con diversos estados de oxidación en los sitios de la estructura de la espinela. El dopaje de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con níquel mejora la conductividad eléctrica [16]. La Figura 5-35 muestra la sustitución de níquel en los sitios  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Cuando se agrega níquel, este sustituye preferiblemente los sitios octaédricos de  $\text{Co}^{3+}$  a través de la estabilización en los sitios 2+ y 3+ [17]. De acuerdo con Joe *et al.* [18], el  $\text{Ni}^{2+}$  en los sitios tetraédricos conduce a una espinela normal, mientras que el  $\text{Ni}^{2+}$  en los sitios octaédricos conduce a una espinela inversa o una estructura de espinela inversa parcial.



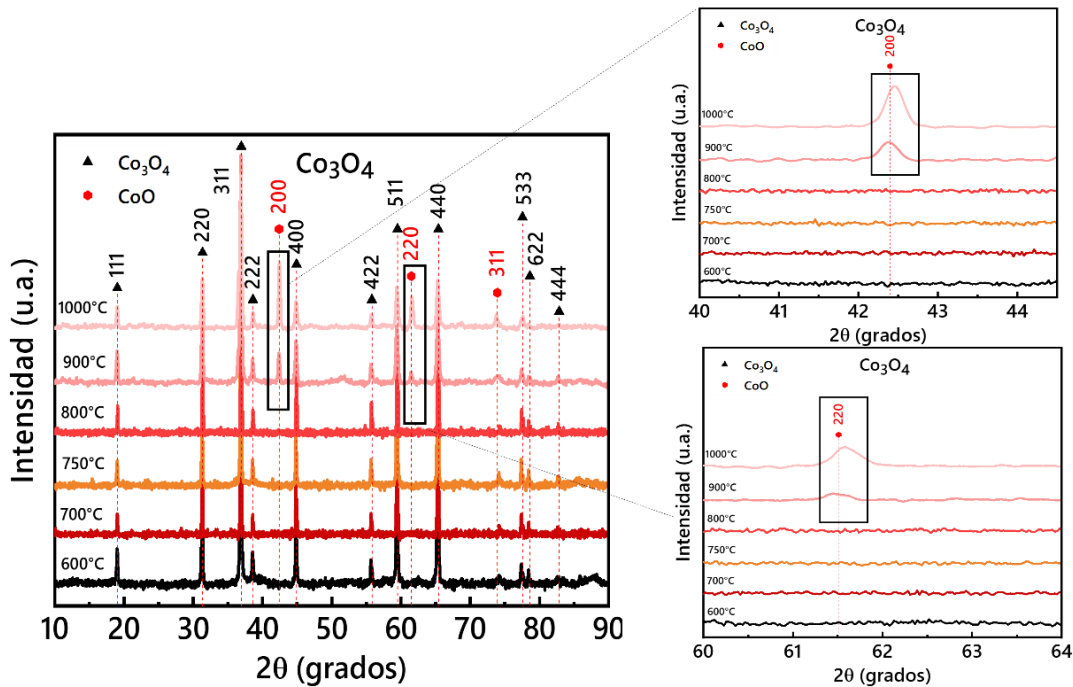
**Figura 5-35:** Estructura en masa de espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con cationes (a)  $\text{Co}^{2+}$  tetragonales simples y (b)  $\text{Co}^{3+}$  octaédricos simples siendo reemplazados por cationes  $\text{Ni}^{2+}$  (software Vesta).

### Caracterización Estructural

La Figura 5-36 presenta los patrones DRX de las muestras de óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sintetizadas por el método hidrotermal y posteriormente calcinadas a 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C y 1000°C durante 2 h. Todos los óxidos obtenidos hasta 800 °C presentaron picos de difracción compatibles con la estructura de espinela cúbica del grupo espacial de  $\text{Co}_3\text{O}_4$   $Fd-3m$ , de acuerdo con la referencia COD 01-076-1802 y otras investigaciones [27,28]. El patrón de difracción de rayos X con picos de reflexión está asociado con los planos (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (440) en las posiciones  $2\theta = 31.26^\circ, 36.85^\circ, 38.63^\circ, 44.81^\circ, 55.79^\circ, 59.42^\circ$  y  $65.36^\circ$  respectivamente.

Con orientación preferencial en el plano (311). Con el aumento de temperatura, se observó una mejora en la intensidad máxima de los picos. Este cambio se puede atribuir al aumento de la cristalinidad en las muestras [29, 30]. A 900 °C se observan picos ubicados en  $36.4^\circ, 42.3^\circ, 61.4^\circ$  y

73.6°, asociados a la transición de fase a  $\text{CoO}$  y correspondientes a los planos (111), (200), (220), y (311) indexados en la referencia CIF No. 43–1004. Estos resultados también indican la transformación de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  generada por la temperatura de calcinación. Dicha transformación ocurre entre 900 °C y 1000 °C, lo que concuerda con los resultados obtenidos previamente por el método sol-gel. A temperaturas superiores a 850 °C hay un cambio en la energía libre de Gibbs, según Shobaky *et al.* [252]. La expansión reticular, así como el aumento del tamaño de partícula, es una tendencia en la síntesis de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por diferentes métodos.



**Figura 5-36:** Patrones DRX para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas por la técnica hidrotérmica con calcinación final a 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 900 °C y 1000 °C.

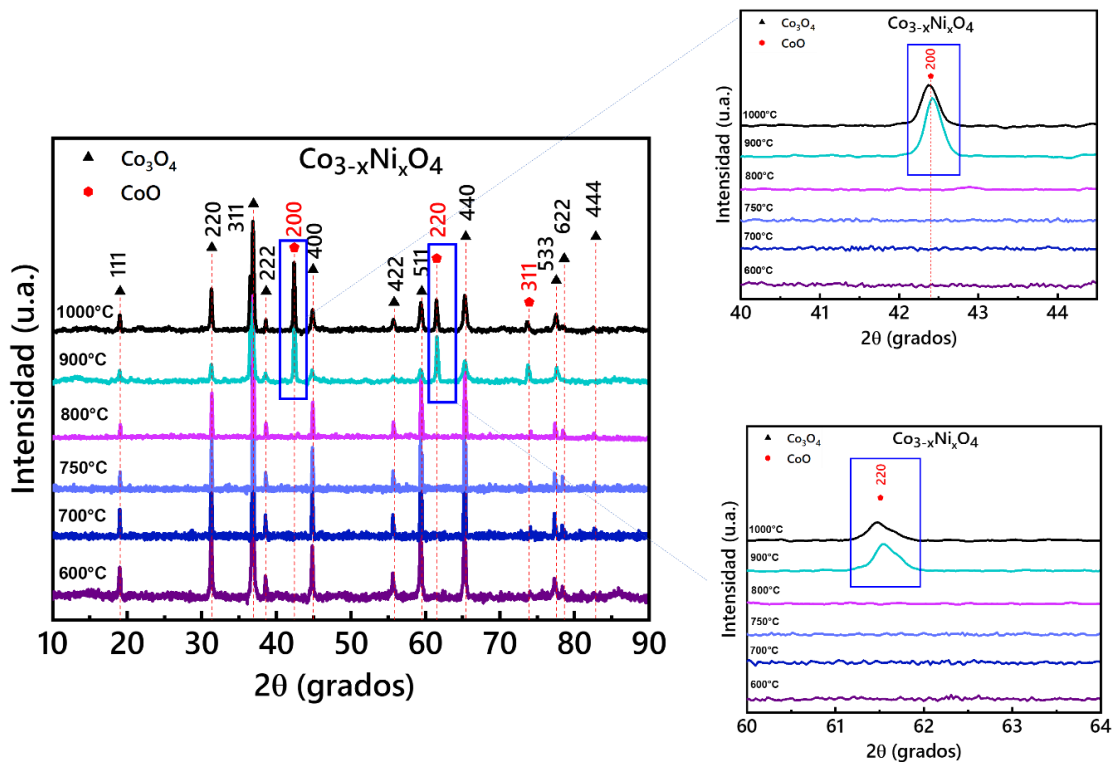
En la Figura 5-37 se observan los difractogramas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con adición de níquel al 4 % y posterior calcinación a las mismas temperaturas mencionadas anteriormente. Los picos DRX en las muestras dopadas también se asignaron a la fase de espinela cúbica de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . No se observó una fase secundaria de óxido de níquel. Según otras investigaciones [31], existe una gran similitud entre la fase cristalina del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con Ni y la fase de espinela cúbica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cuando no hay transición de fase, la cual ocurre por encima de los 900 °C.

No se observa ninguna fase secundaria de los grupos de níquel luego de la calcinación u óxidos de níquel ( $\text{NiO}$ ) o Ni-Co, ( $\text{NiCoO}_3$ ) en el límite de detección del equipo de DRX, indicando una alta pureza de las muestras, es decir, sin fases secundarias ni evidencia de picos de precursores. De acuerdo con Lakehal *et al.* [210], la fase cristalina de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con Ni es idéntica a la fase de

espinela cúbica de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cuando los átomos de Ni introducidos en la matriz pueden “intersticiarse” en la red.

La modificación del níquel al 4 % no causa efectos significativos sobre la modificación estructural de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas cuando se comparan con muestras puras. En este caso, también ocurre la transición de fase estructural a  $\text{CoO}$  a una temperatura de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  tal como se observa en el inset de la Figura 5.37. Sin embargo, a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , se puede ver un pequeño hombro en el ángulo  $2\theta$  (aproximadamente  $43^\circ$ ). Esto puede ser un pequeño indicativo del efecto del níquel sobre la red cristalina de la fase de espinela de óxido de cobalto.

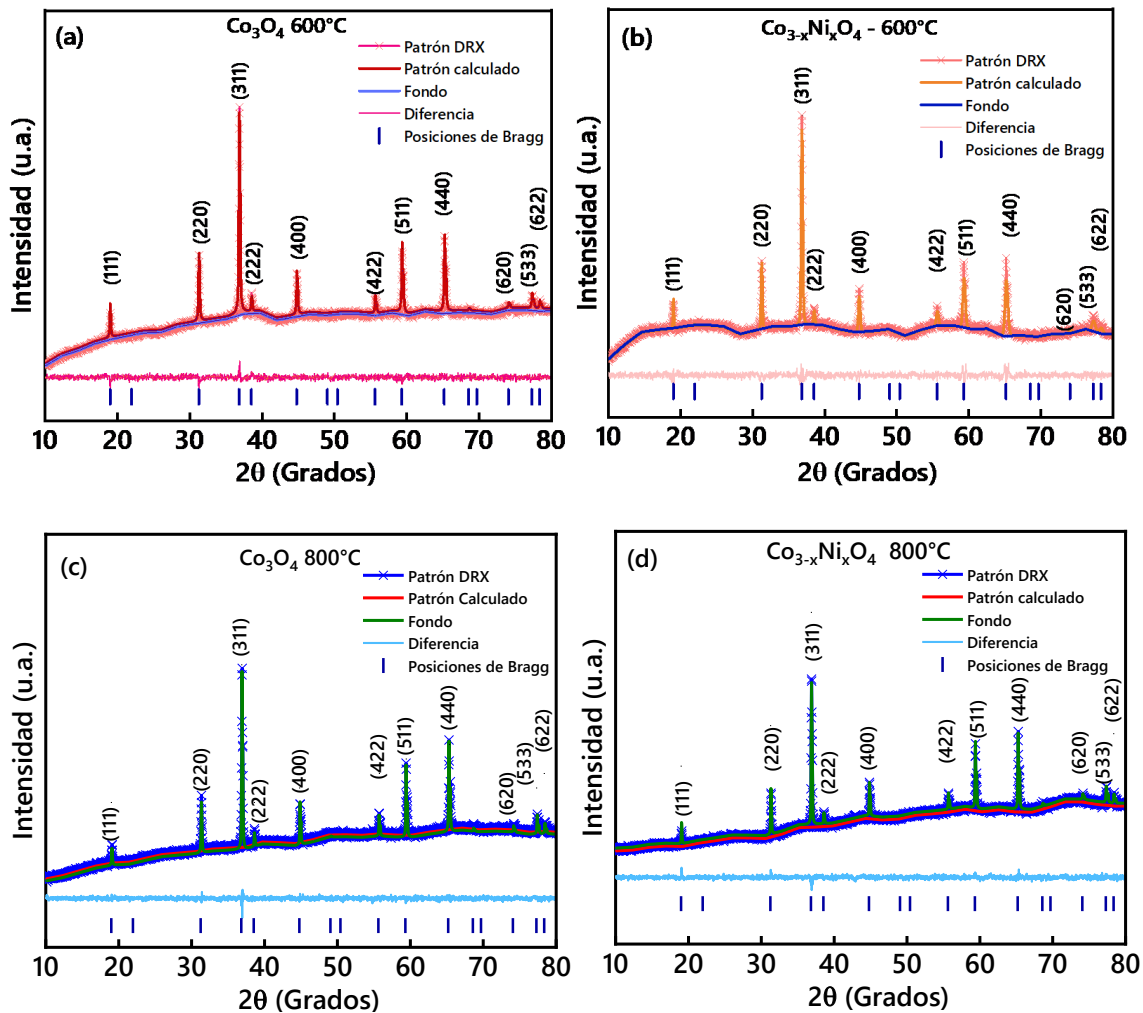
Cuando el dopaje de níquel se lleva a cabo en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se observa un ligero desplazamiento en los picos de difracción. En este sentido, el aumento de energía en la red estructural de las muestras, tanto para las puras como para las dopadas con Ni, las hace pasar a una fase más estable y sencilla como la del  $\text{CoO}$ . Es posible que el dopaje llegue a generar cambios en el orden de las fases del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a diferentes temperaturas [60].



**Figura 5-37:** Patrones DRX para las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  obtenidas por la técnica hidrotermal con calcinación final a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

El refinamiento de Rietveld se realizó con los datos obtenidos experimentalmente usando el Sistema de Análisis de Estructura General-II (GSAS-II), como se muestra en la Figura 5-38. En (a) se presenta el patrón experimental y calculado de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . En (b) se observa el patrón DRX del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con  $x = 4\%$  calcinado a la misma temperatura. La Figura 5-38 (c) y (d) muestra los

patrones DRX experimentales y calculados para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4 \%$  para muestras calcinadas hasta  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . El refinamiento contribuyó a determinar que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cristaliza en una estructura de espinela en un grupo espacial  $Fd-3m$ . Los detalles sobre la estructura cristalina a altas temperaturas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aún no se conocen bien y siguen siendo un área de investigación activa, específicamente en relación con el aumento repentino no lineal del parámetro reticular, que indica una anomalía estructural a alta temperatura. Dependiendo de los rangos de temperatura utilizados, la inserción de un dopante juega un papel importante en el aumento de la conductividad, así como en la evolución de la energía de activación [56].



**Figura 5-38:** Patrón refinado DRX para (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con  $x = 4 \%$  a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  y (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con  $x = 4 \%$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los patrones calculados están representados por la línea base. La línea vertical representa las posiciones de Bragg. El trazo inferior representa la diferencia entre los valores de intensidad calculados y experimentales.

Los parámetros de la red y el volumen de la celda unitaria se muestran en la Tabla 5-23, donde la adición de níquel da como resultado un parámetro de red más alto en comparación con las muestras

sin dopaje. Además, la Tabla muestra un aumento en el volumen de la celda unitaria en la red cristalina. Para este estudio, la estructura de espinela cúbica permanece estable entre 600 °C y 800 °C. Los parámetros  $a = b = c$  muestran un aumento a medida que aumenta la temperatura, *i.e.*, 8.085 Å para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y 8.092 Å para  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  a una temperatura de 800 °C. También se observó un aumento en los valores de volumen y de celda unitaria, con un promedio de 528.30 Å para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y 529.15 Å para la muestra dopada con níquel.

Con el incremento de temperatura tanto para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro como para la muestra dopada con Ni, se produce una distorsión en la red cristalina. Las muestras a temperaturas más bajas evidencian una alta cristalinidad; hay una mejora en el estado de energía libre de los cristales, provocando un aumento en el parámetro de red constante, una expansión y un cambio en el mismo. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, se produce un cambio de fase estructural, posiblemente asociado con un desorden catiónico en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura de rotación del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Según Du *et al.* [253], el efecto del dopaje de níquel en la matriz de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  produce una mejor actividad en la reacción de evolución de oxígeno, la cual se asocia con los efectos sinérgicos que se generan entre el cobalto y níquel, así como con la modificación de su estructura atómica.

Los valores de los principales parámetros de refinamiento de Rietveld se presentan en la Tabla 5-24. Los resultados indican una alta calidad de refinamiento para el rango de temperatura entre 600 °C y 800 °C:  $\chi^2 = 1,16$  y 1,32;  $R_{wp} = 1,18$  y 1,20 en promedio. Esto, para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y muestras dopadas, respectivamente, donde existe una buena correspondencia entre los patrones simulados y experimentales.

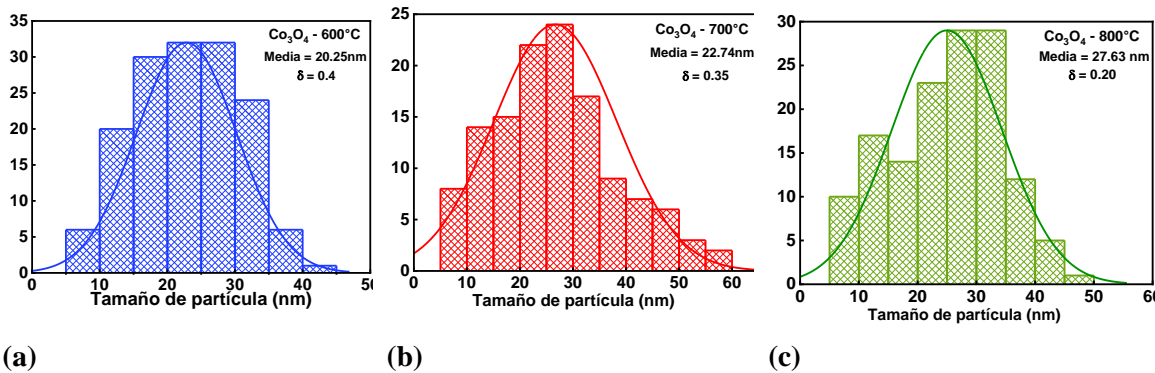
**Tabla 5-23:** Parámetros de red de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  %.

Temperatura °C	$a=b=c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	Vol (Å <sup>3</sup> )
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>			
<b>600</b>	8.081	90 °C	527.895
<b>700</b>	8.084	90 °C	528.336
<b>750</b>	8.084	90 °C	528.392
<b>800</b>	8.085	90 °C	528.593
<b><math>\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4</math></b>			
<b>600</b>	8.085	90 °C	528.643
<b>700</b>	8.087	90 °C	529.008
<b>750</b>	8.088	90 °C	529.136
<b>800</b>	8.091	90 °C	529.820

**Tabla 5-24:** Parámetros de refinamiento de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$ .

Temp. (°C)	$\chi^2$	$R_{\text{esp}}$	$R_E$	$R_{\text{wp}}$	GOF
600	1.18	1.08	0.91	1.17	1.09
700	1.30	1.20	1.05	1.36	1.14
750	1.27	1.22	1.06	1.37	1.13
800	1.16	1.20	1.22	1.92	1.08
<b>Parámetros de refinamiento: <math>\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4</math> <math>x = 4\%</math></b>					
	$\chi^2$	$R_{\text{esp}}$	$R_E$ (%)	$R_{\text{wp}}$	GOF
600	1.58	1.06	0.99	1.33	1.26
700	1.25	1.10	0.96	1.22	1.12
750	1.16	1.30	1.09	1.39	1.08
800	1.30	1.35	1.17	1.53	1.14

La Figura 5-39 presenta el tamaño del diámetro de partícula para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel obtenidas a temperaturas de 600 °C (a), 700 °C (b) y 800 °C (c), con valores de 20.25 nm, 22.74 nm y 27.63 nm respectivamente. Este tamaño aumenta con el incremento de temperatura. Se ha constatado que la sustitución de níquel tiene un efecto en la mejora de actividad del óxido de cobalto-espinela al agrandar su área superficial específica, su conductividad y los efectos electrónico y geométrico [254].



**Figura 5-39:** Histograma del diámetro del tamaño de partícula: (a) 600 °C, (b) 700 °C y (c) 800 °C.

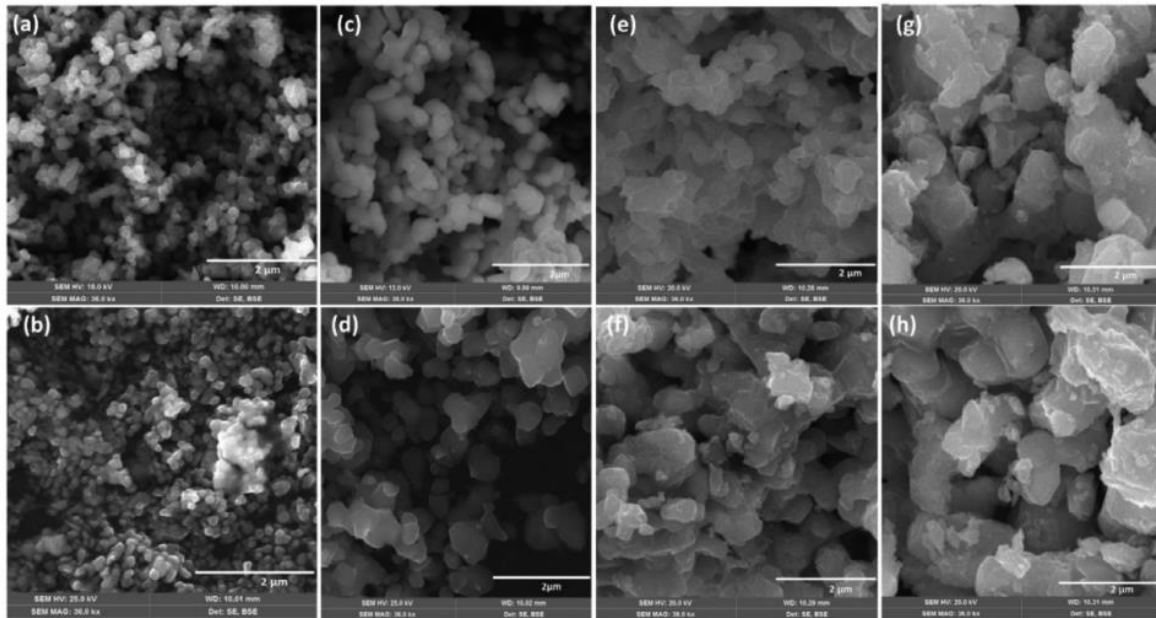
### Caracterización Morfológica

La Figura 5-40 indica la morfología obtenida mediante microscopía electrónica de barrido para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  expuestas a (a) 700 °C, (c) 800 °C, (e) 900 °C y (g) 1000 °C; así como las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ,  $x = 4\%$  sometidas a (b) 700 °C, (d) 800 °C (f) 900 °C y (h) 1000 °C. La morfología observada a 700 °C indica formaciones granulares transformadas con forma irregular cuando la temperatura sube a 900 °C y 1000 °C. Se observa que la inserción de níquel no cambia

sustancialmente la morfología, sino que solo afecta el tamaño de las nanopartículas, que es menor en presencia de níquel. Li *et al.* [16] evidenciaron pequeños poros en las nanoplacas que, a su vez, proporcionaron una gran cantidad de sitios de borde. Estos resultados de SEM proporcionan un análisis gradual, ya que se recolectaron medidas para todas las muestras, el cual indica un comportamiento de aumento del tamaño de partícula con el aumento de la temperatura [64].

Las imágenes mostradas indican formación semiesférica, y no se observó diferencia virtual para el material agregado de Ni en las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Dicha morfología semiesférica cambia completamente cuando se incrementa la temperatura a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , con la formación de placas, posterior a la transición de fase. Las nanopartículas obtenidas para (g) y (h) tienen una mayor longitud, con una posible influencia de la temperatura de calcinación.

Esto probablemente se deba al exceso de energía térmica que fue absorbida por las semiesferas más pequeñas y a la interacción entre ellas, generando partículas más grandes y con mayor aglomeración [209]. A medida que aumentan el tiempo de calcinación y la temperatura, las partículas sintetizadas tienden a agrandarse y aglomerarse, lo que contribuye a un cambio en la morfología de la placa. Según Jin *et al.* [255], en la síntesis hidrotérmal, la morfología del cristal de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depende en gran medida de la coordinación y el valor de pH del medio.



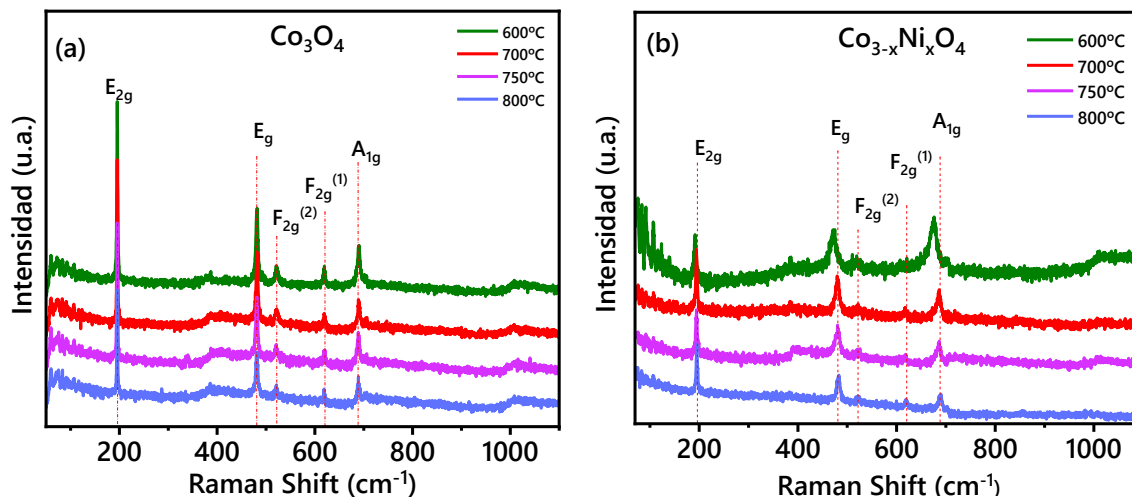
**Figura 5-40:** Imágenes SEM de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a (a)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , (e)  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y (g)  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; y de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  a (b)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , (f)  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y (h)  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Caracterización Óptica

### Espectroscopía Raman

La Figura 5-41 presenta los espectros Raman de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y (b) de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4 \%$  a  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , que corresponden a los cinco modos Raman activos  $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$  de la fase del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la estructura de la espinela de cobalto [62]. Las cinco bandas se encuentran aproximadamente a  $196\text{ cm}^{-1}$ ,  $482\text{ cm}^{-1}$ ,  $521\text{ cm}^{-1}$ ,  $618\text{ cm}^{-1}$  y  $687\text{ cm}^{-1}$ . El modo  $A_{1g}$ , ubicado a  $687\text{ cm}^{-1}$ , está relacionado con la vibración de estiramiento simétrico de  $\text{Co}^{3+} - \text{O}$  (sitios octaédricos de  $\text{CoO}_6$ ). Las bandas ubicadas en  $196\text{ cm}^{-1}$ ,  $520\text{ cm}^{-1}$  y  $617\text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo  $F_{2g}$ , mientras que la banda ubicada en  $196\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones características de los sitios tetraédricos ( $\text{CoO}_4$ ). Por lo tanto, las bandas de  $196\text{ cm}^{-1}$  y  $687\text{ cm}^{-1}$  podrían asignarse a las vibraciones Raman de  $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-}$  y  $\text{Co}^{3+} - \text{O}^{2-}$ . Dependiendo de la temperatura de calcinación, se observan ligeros desplazamientos, así como variación en la forma de los picos. Estas variaciones probablemente estén asociadas con defectos estructurales o vacantes de cobalto y oxígeno en las muestras, resultado del dopaje y defectos intersticiales.

Una vez más, a través de los modos Raman activos, se observó que, a  $800^\circ\text{C}$  hay un cambio de simetría para la muestra de Ni. El pico en  $617\text{ cm}^{-1}$  disminuyó notablemente, y el espectro presentó bandas anchas. La inserción de níquel en la red de espinela alteró significativamente los picos Raman, desplazándolos hacia frecuencias más altas. Uno de los cambios prominentes se puede ver con el modo asignado como  $A_{1g}$ , que se induce en los sitios del catión octaédrico, reemplazando los cationes de cobalto con  $\text{Ni}^{2+}$ . En este caso, la banda aumenta considerablemente su ancho de línea [63]. Los defectos o la distorsión de la red cristalina se pueden evidenciar mejor con las muestras dopadas con Ni por el cambio Raman para bajas frecuencias.



**Figura 5-41:** Espectros Raman de muestras (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ,  $x = 4 \%$ .



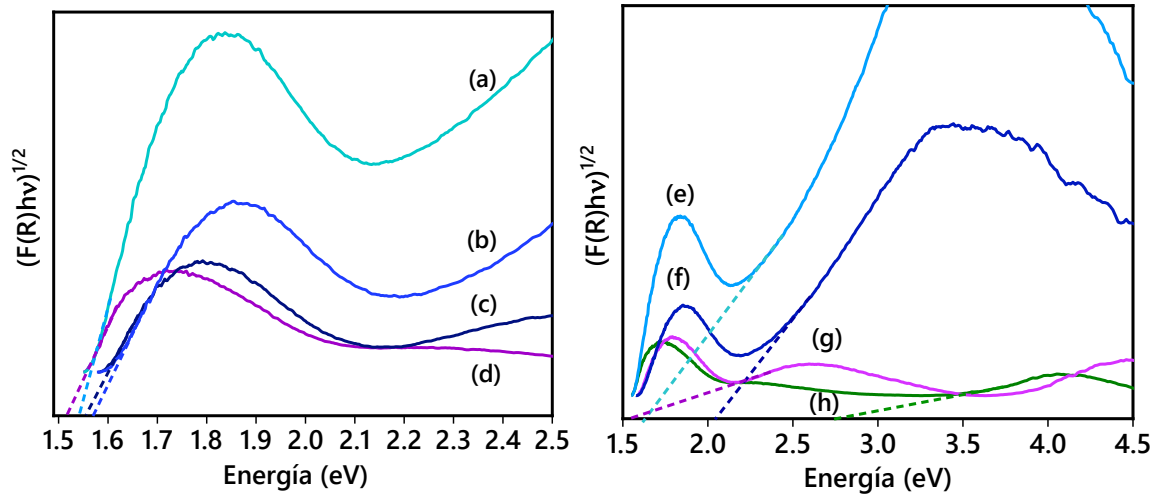
La intensidad en los picos Raman está directamente relacionada con el aumento o disminución de iones  $\text{Co}^{3+}$  en los sitios octaédricos y la formación de  $\text{Co}^{2+}$  en los sitios tetraédricos [64]. Puntualmente, la reducción de la intensidad del pico Raman puede deberse a la reducción de los iones  $\text{Co}^{3+}$  en los sitios octaédricos. Como se muestra en la Tabla 5-25, se observan valores similares para los modos Raman activos de la estructura de espinela en las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sin embargo, se observan cambios Raman en casi todos los modos vibratorios de las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ . Por ejemplo, el modo  $\text{A}_{g1}$  tiene un desplazamiento de  $14 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual puede indicar la inclusión del átomo de Ni en la red cristalina del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Esto crea defectos, como se indicó anteriormente.

**Tabla 5-25:** Desplazamiento Raman de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ .

Muestras	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\text{E}_{2g}$	$\text{E}_g$	$\text{F}_{2g(2)}$	$\text{F}_{2g(1)}$	$\text{A}_{g1}$
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>					
<b>600 °C</b>	195.81	481.91	521.29	619.30	689.72
<b>700 °C</b>	195.77	481.59	521.58	619.54	690.20
<b>750 °C</b>	195.56	481.18	520.87	619.78	689.24
<b>800 °C</b>	195.50	480.86	521.35	619.30	689.48
<b><math>\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4</math></b>					
<b>600 °C</b>	191.68	471.31	520.63	616.99	675.59
<b>700 °C</b>	194.36	480.30	521.99	617.15	686.13
<b>750 °C</b>	194.61	481.06	522.06	618.98	687.37
<b>800 °C</b>	195.32	482.93	523.02	619.06	689.72

### Espectroscopía UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  de níquel se observan en la Figura 5-42 (a-d: primera región; e-h: segunda región). El valor  $\text{E}_{g1}$  encontrado es de 1.51 eV y corresponde a  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ , mientras que el valor  $\text{E}_{g2} = 2.74 \text{ eV}$ . Para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con 4% de Ni, hubo un ligero aumento en la banda prohibida en comparación con el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro. La energía de la brecha cambió de 1.51 eV para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro a 1.55 eV para el óxido dopado con 4% de Ni. Para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado y calcinado, también hubo un aumento en comparación con el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de 1.53 eV para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y 1.56 eV. Este comportamiento se puede atribuir a las distorsiones de la red provocadas por el cambio de temperatura, así como a la introducción de iones de níquel en la matriz de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y la formación de niveles de energía de impurezas (nivel aceptor). La morfología y las estructuras de los materiales están estrechamente relacionadas con sus propiedades ópticas, que son más evidentes en los nanomateriales [256].

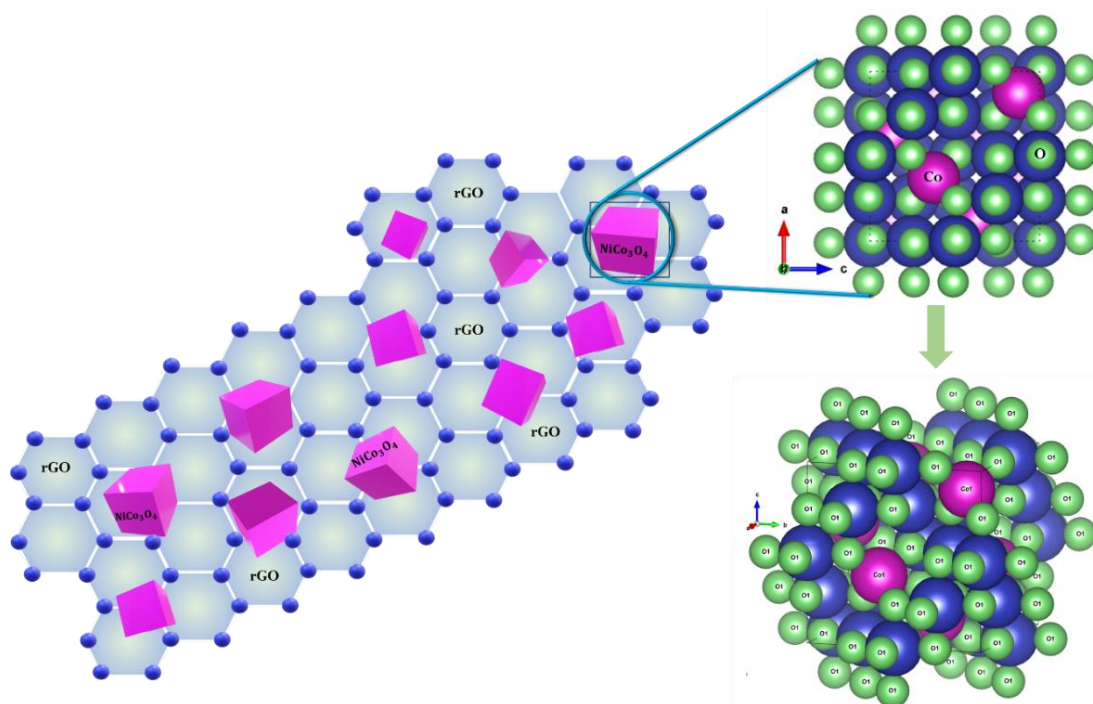


**Figura 5-42:** Determinación del intervalo de bandas para (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  para la primera y segunda región (e-h).

## 5.2.2 Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ Dopado con Níquel y Óxido de Grafeno Reducido.

El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un óxido muy versátil con capacidad de ajuste respecto a la forma y tamaño de su morfología en función de diversas propiedades. A su vez, las topografías, las densidades de átomos superficiales, los pliegues y los bordes son proporcionados por partículas no esféricas, que conducen a una mayor área superficial factible para diferentes aplicaciones generadas por granos y geometrías de tamaño nanométrico [209]. Por otra parte, se ha demostrado que el dopaje de compuestos de metales de transición utilizando varios elementos tiene efectos sinérgicos en diversas propiedades y aplicaciones. Puntualmente, los nanocompuestos basados en grafeno han captado una atención considerable.

Gracias a la llamativa combinación de área de superficie específica alta, inercia química, resistencia mecánica y excelente resistencia eléctrica y térmica, la utilización de grafeno como un activo constituye una base novedosa para nanopartículas funcionales [257]. Los nanohíbridos de cobalto/óxido de cobalto soportados con grafeno han producido buenos resultados en diferentes aplicaciones, lo cual se atribuye a la influencia de los elementos presentes, con aplicaciones aún por reportarse. En la Figura 5-43 se observa la representación esquemática del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ .



**Figura 5-43:** Distribución esquemática del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$  mediante la técnica hidrotermal.

El posible mecanismo de reacción involucrado en la formación del compuesto sintetizado establece que el elemento Ni se convierte en  $\text{Ni}^{2+}$  por medio de la reacción con agua en función de las condiciones hidrotermales. Los radicales de hidrógeno ( $\text{H}^*$ ) y ( $\text{OH}^-$ ) son productos de este proceso de reacción. Estos radicales son consumidos por el GO y el  $\text{O}_2$  dentro del recipiente para producir rGO y  $\text{H}_2\text{O}$ . A su vez, la presencia de Ni elemental mejora la extensión reducida de rGO porque su reacción con  $\text{H}_2\text{O}$  durante el proceso hidrotermal facilita la formación de  $\text{H}^*$  reductor, que actúa como reductor de GO [258].

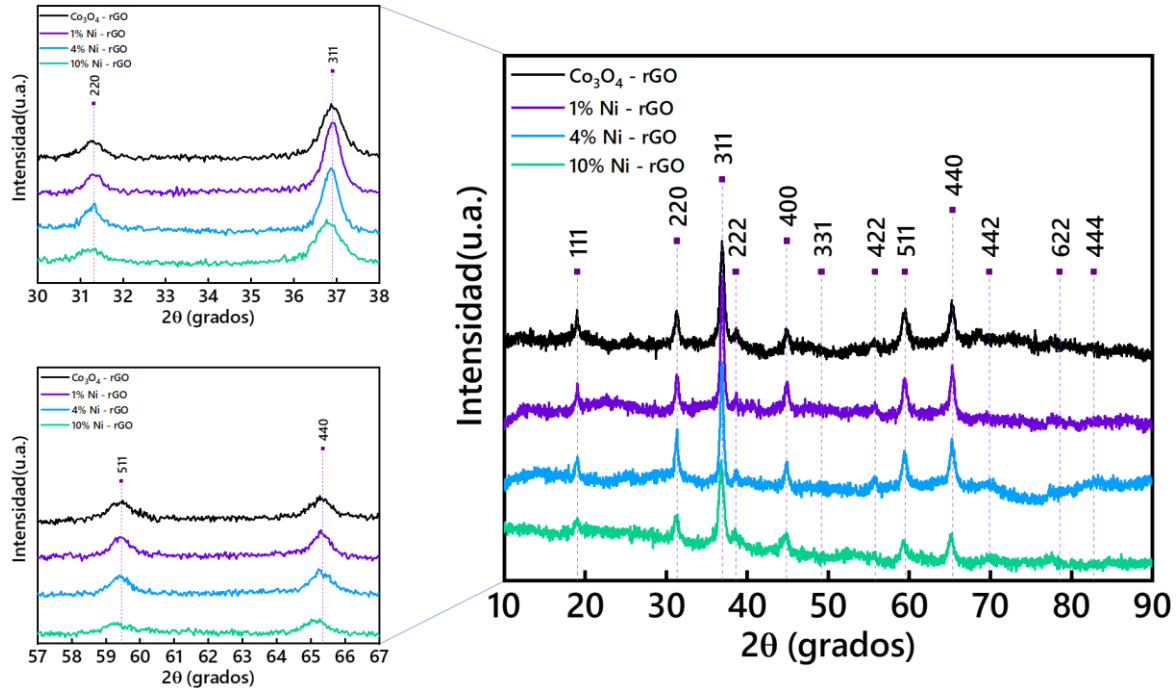


## Caracterización Estructural

### Difracción de Rayos X

La Figura 5-44 presenta los patrones DRX de muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel de 1 % a 16 % y óxido de grafeno reducido (rGO), *i.e.*,  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ , por medio de la técnica hidrotermal. Se observan picos asociados a la fase espinela del óxido de cobalto en las posiciones  $2\theta$  19.12°, 31.34°,

$36.87^\circ$ ,  $44.88^\circ$ ,  $55.79^\circ$ ,  $59.34^\circ$  y  $65.39^\circ$  correspondientes a la referencia COD 01-080-1532, estructura cúbica, grupo espacial  $Fd-3m$  #227. No se observan fases residuales asociadas al óxido de níquel, indicando una buena inclusión en la estructura del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Por otro lado, se observa un leve incremento en  $2\theta$ , consistente con el pico característico del rGO debido al plano (002), confirmando una combinación satisfactoria del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ , lo cual es consecuente con la investigación de Tong *et al.* [259]



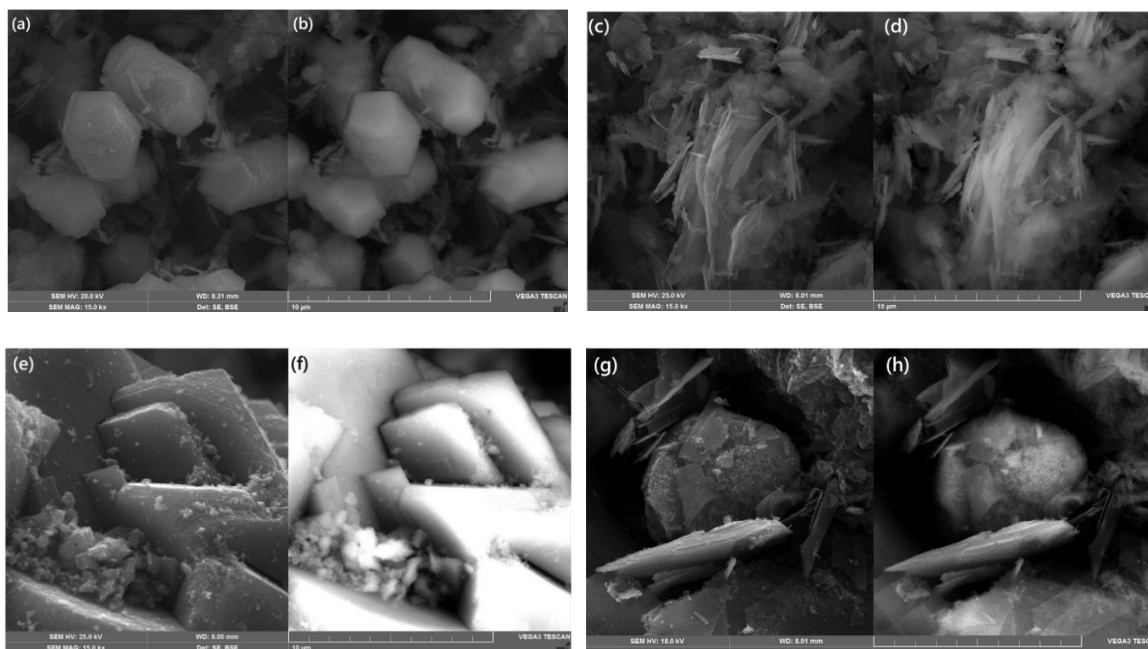
**Figura 5-44:** Patrones DRX para las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con rGO y Ni de 1 % a 16 %.

## Caracterización Morfológica

### Microscopía Electrónica de Barrido

A través de imágenes SEM de muestras con electrones secundarios y retrodispersados, se observa la formación de estructuras prismáticas alargadas correspondientes a  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ , las cuales se evidencian en la Figura 5-45 (a y b), donde el tamaño de partícula tiene un valor de  $\pm 2.4 \mu\text{m}$ . Debido a la interacción entre el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y el rGO, se evidencia la formación de esta microestructura, así como el efecto brindado a través de la síntesis por la técnica hidrotermal. Es posible considerar que el grafeno y el níquel propician la formación de enlaces Co-O-C debido a la reactividad de los átomos de carbono involucrados, así como a las especies de oxígeno asociadas a los electrones del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [1]. En (c) y (d) se observan estructuras correspondientes a  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$   $x = 1$  % irregulares, con protuberancias y rugosidad en los granos, así como con tendencia acicular y formas irregulares con posicionamiento disperso. El tamaño de grano tiene una media de  $\pm 2.69 \mu\text{m}$ .

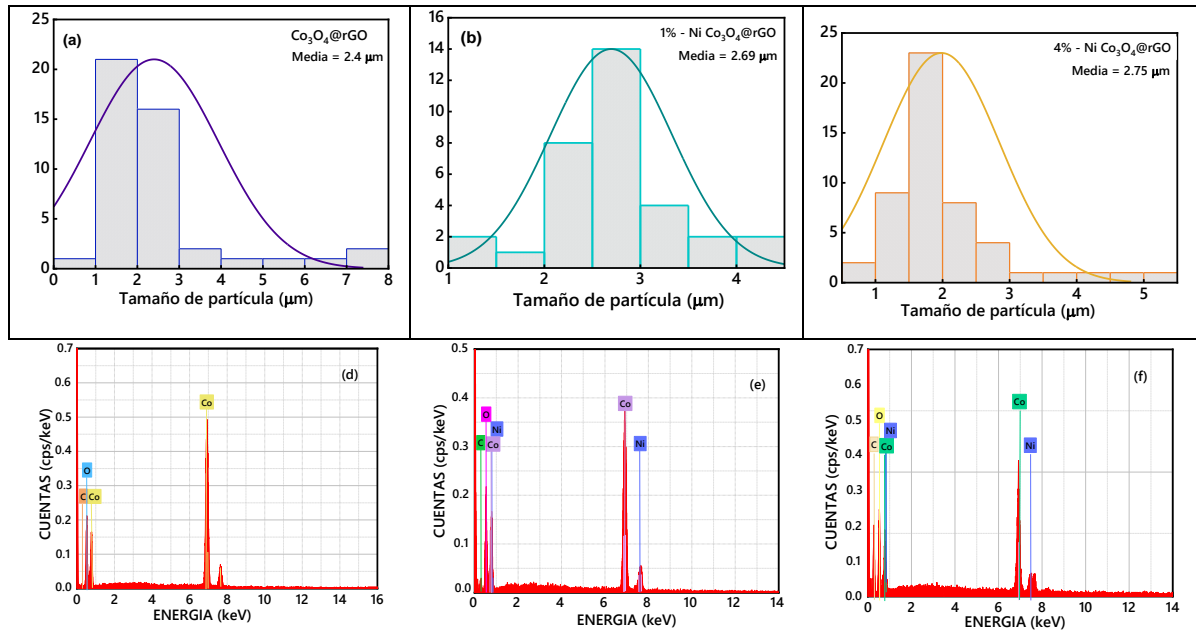
Los histogramas asociados a estos tamaños se observan en la Figura 5-46. En (e) y (f) se aprecia la formación de microestructuras con tendencia cuadrangular. Sin embargo, estas se encuentran apiladas, lo que dificulta su diferenciación. En (g) y (h) se observa una estructura tipo flor que llega a formarse en algunas zonas correspondientes a  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO } x = 10 \%$ . De acuerdo con algunos autores, después de un tratamiento térmico, se generan nanoláminas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y la estructura tipo flor se deforma ligeramente. Esto, propiciado por cavidades intermedias [259]. La técnica hidrotermal tiene un efecto sobre la morfología de las partículas obtenidas, y el óxido de grafeno reducido tiende a volverse más aglomerado debido a la eliminación de grupos funcionales de oxígeno.



**Figura 5-45:** Imágenes SEM de muestras con electrones secundarios y retrodispersados de (a), (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{rGO}$  (c), (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 x = 1 \%$  + rGO, (e), (f)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 x = 4 \%$ , (g), (h)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 x = 10 \%$  + rGO.

En la Figura 5-46 se observan las gráficas de tamaño de partícula para las muestras (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{rGO}$  y (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ , donde el tamaño medio se encuentra entre  $\pm 2.4 \mu\text{m}$  y  $2.75 \mu\text{m}$  para las muestras (a) y (c) respectivamente. A través de espectroscopía de energía de dispersión, se analizaron los elementos característicos de muestra, que incluyen cobalto, oxígeno, carbono y níquel, tal como se observa en (e) y (f).

En función del porcentaje de dopaje con Ni fue aumentando el porcentaje de concentración, siendo 0.71 % y 2.21 % para las muestras con 1 % y 10 % de níquel respectivamente. A su vez, el porcentaje de carbono presente en las muestras aumentó, mientras que el de cobalto se mantuvo estable, con una leve disminución con el dopaje de níquel al 4 % (21.73 %), tal como se observa en la Tabla 5-26. A su vez, el porcentaje de carbono mostró un incremento gradual a medida que el dopaje fue aumentando, probablemente por la zona donde fue analizada la composición química.



**Figura 5-46:** Tamaño de partícula: (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{rGO}$ , (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 x = 1 \%$  + rGO y (c)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ . Espectro EDS del cálculo de incidencia del haz de rayos X: (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$  y (e)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 x = 1 \%$  + rGO, (f)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ .

**Tabla 5-26:** Composición química EDS para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel y rGO.

Elemento	rGO	1% Ni-rGO	4% Ni-rGO	10% Ni-rGO
	% at	% at	% at	% at
<b>Co</b>	32.02	32.52	21.73	30.04
<b>O</b>	54.34	55.52	51.21	36.65
<b>C</b>	13.65	11.25	25.53	31.10
<b>Ni</b>	-	0.71	1.53	2.21

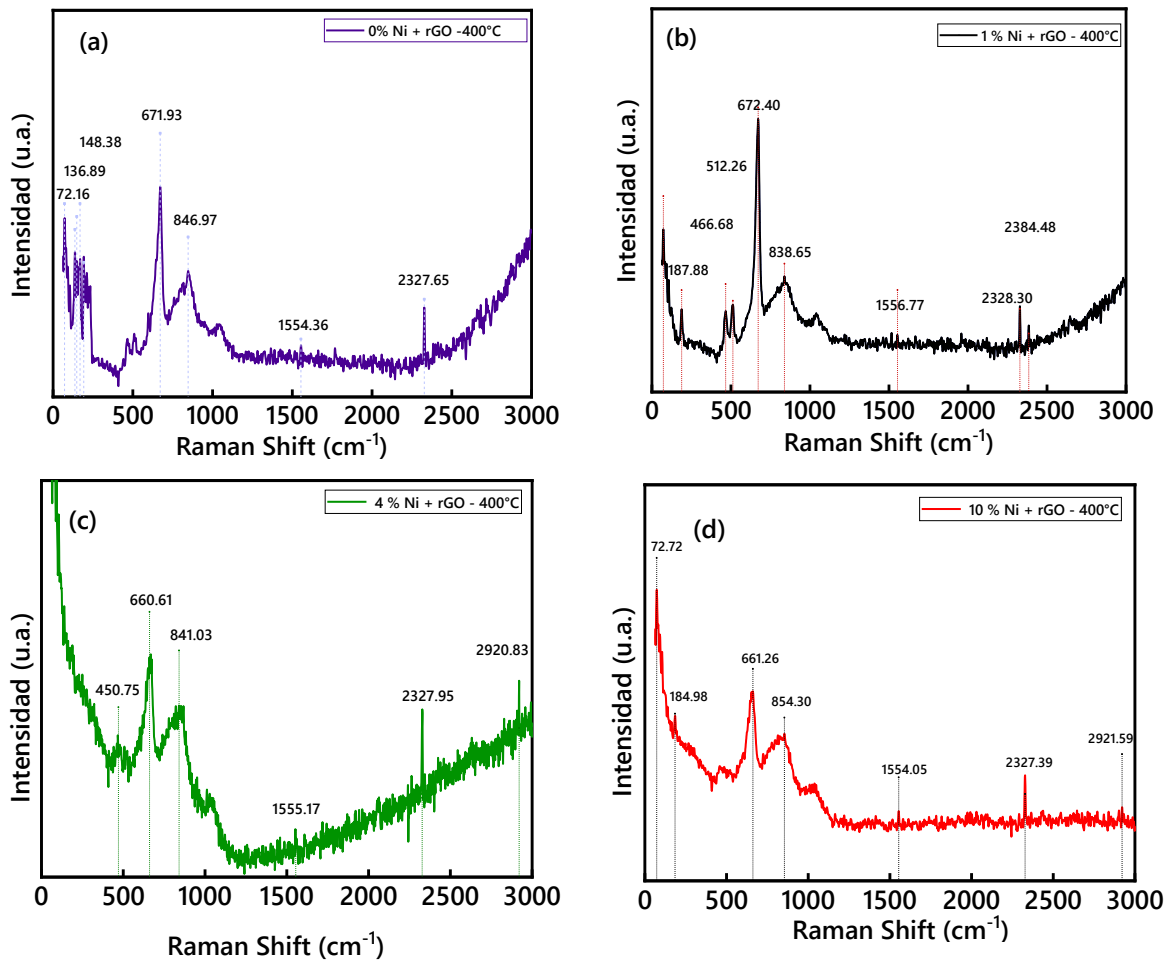
## Caracterización Óptica

### Espectroscopía Raman

La Figura 5-47 presenta las medidas de espectroscopía Raman de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sin dopaje y dopadas con níquel hasta 10 % y una temperatura de 400 °C por medio de la técnica hidrotérmica. En (a) se observa la muestra sin dopaje de níquel y con adición de óxido de grafeno reducido (rGO). A su vez, las muestras dopadas con níquel y en porcentajes de 1 %, 4 % y 10 % se observan en (b), (c) y (d) respectivamente. En los nanocompuestos observados, los picos característicos provenientes del óxido de grafeno reducido probablemente no se evidencian por la baja cantidad que se empleó para el dopaje.

La ausencia de los picos característicos correspondientes al óxido de grafeno reducido (rGO) en el nanocompuesto también se puede atribuir a la cobertura completa de las nanopartículas de níquel en la matriz de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Con el aumento de la concentración de Ni en la red cristalina y la adición de rGO, los modos Raman tienen una intensidad más baja, lo que indica un desorden en la red. A su vez, se pueden identificar los picos característicos del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ubicados alrededor de  $187\text{ cm}^{-1}$ ,  $466\text{ cm}^{-1}$  y  $512\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los modos vibracionales  $F_{3g}$ ,  $E_g$  y  $F_{2g(1)}$  respectivamente. También se observan picos correspondientes al modo  $A_{g1}$  en  $671.93\text{ cm}^{-1}$ .

En comparación con los picos obtenidos para el  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , la incorporación de rGO generó un desplazamiento mayor en el modo  $A_{g1}$  hacia un número de onda más bajo, posiblemente relacionado con el efecto de confinamiento de fonones. Las desviaciones menores originadas en la posición del pico son el resultado del estiramiento simétrico del modo de vibración cobalto-oxígeno, que involucra sitios tanto tetraédricos como octaédricos característicos de la espinela de cobalto, en los que solo el sitio octaédrico se ve afectado por la sustitución de iones de níquel [260].



**Figura 5-47:** Espectros Raman para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con rGO (a) sin dopaje y dopadas con níquel en (b) 1 %, (c) 4 % y (d) 10 %.

No se observan los picos característicos del rGO en la estructura espinela, lo cual posiblemente está relacionado con la poca cantidad de muestra y la cobertura completa de nanopartículas  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$ . Con el aumento de la concentración de Ni en la red cristalina y la adición de rGO, los modos Raman pierden intensidad y experimentan un alargamiento en su altura media, lo cual, como se mencionó anteriormente, indica un desorden en la red. La combinación de óxidos de metal de transición como el óxido de cobalto y el óxido de níquel podría reducir el valor de la intensidad de la banda característica de materiales a base de carbono. Análisis previos indican que algunas estructuras del óxido de cobalto presentan una mayor concentración de cobalto, lo que puede indicar la sensibilidad de una estructura altamente defectuosa generada por oxígeno que puede ser apta para la activación de moléculas de oxígeno y diversas aplicaciones [261].

### **5.2.3 Mejores Condiciones de Depósito**

En función de los análisis obtenidos por sortometría, se establecieron las condiciones óptimas para la selección de las muestras obtenidas por las técnicas sol-gel e hidrotermal, indicando su adsorción y tamaño de poro, parámetros relevantes para la aplicación propuesta. Por tanto, se realizó el estudio estructural, magnético, eléctrico y del área superficial para las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4 \%$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$   $x = 4 \%$  con mejores condiciones, como se indica a continuación.

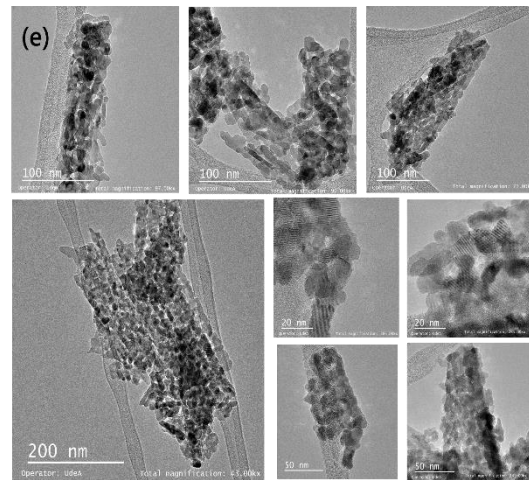
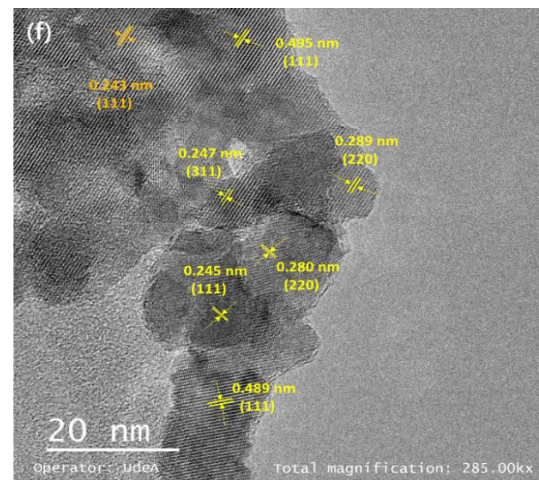
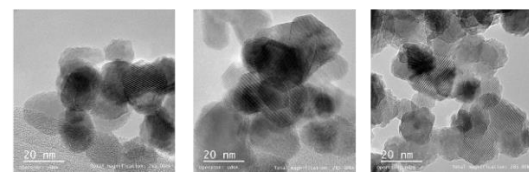
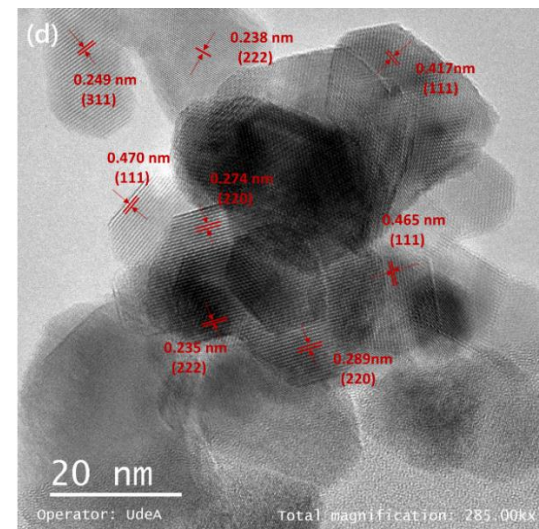
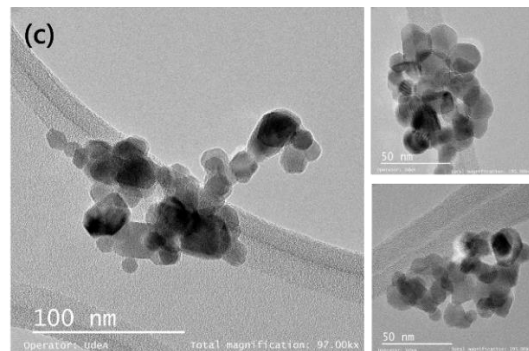
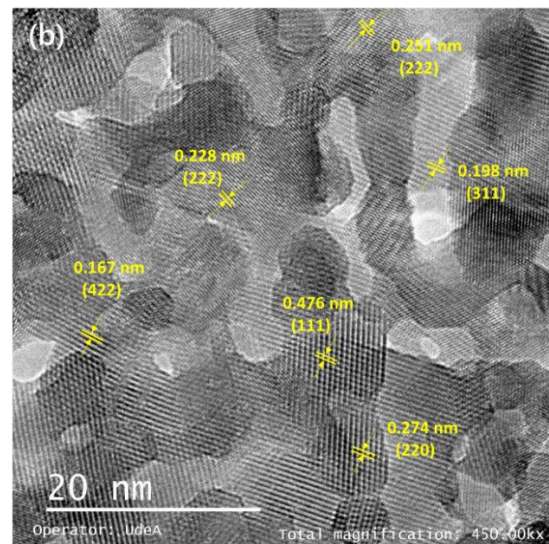
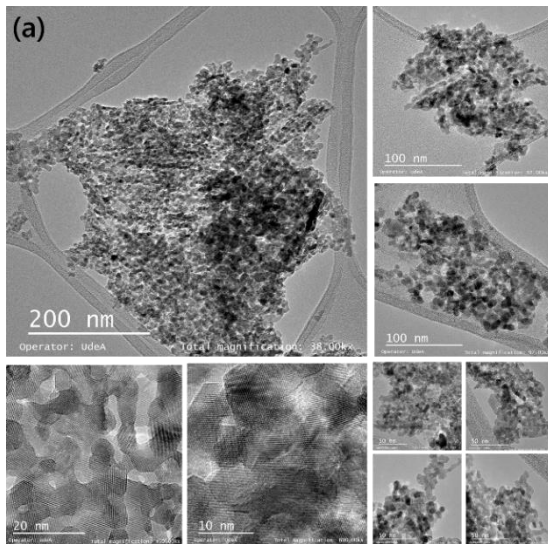
### **Caracterización Estructural**

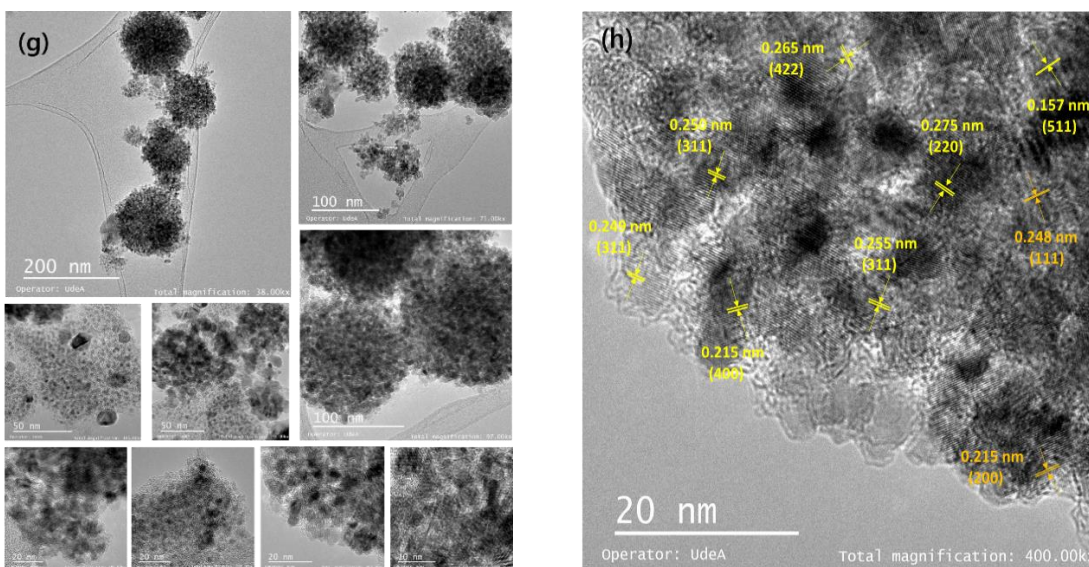
#### **Microscopía Electrónica de Transmisión**

El análisis estructural de las muestras de óxido de cobalto dopadas con níquel y grafeno reducido se realizó por medio de la técnica TEM. En la Figura 5-48 se observan las micrografías TEM de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas por las técnicas hidrotermal y sol-gel con dopaje al 4 % Ni y rGO. Al lado derecho de cada imagen se observa el cálculo de la distancia interplanar y los planos asociados, con espaciado de las franjas de red de 0.265, 0.250, 0.275, 0.157, 0.215 y 0.248 nm, correspondientes a los planos (422), (311), (220), (511), (400) y (111) respectivamente.

Los nanocristales bien sintetizados poseen planos cristalinos, nítidos, expuestos y regulares, tales como los obtenidos en la presente investigación. Es posible que la eliminación de agua en la nanocroestructura abra los espacios porosos, dando como resultado la formación de las nanoestructuras evidenciadas, lo cual está relacionado con los resultados eficientes de sensado. Con las imágenes TEM fue posible identificar algunas capas límite que se formaron entre los planos cristalinos adyacentes, generando una interacción que podría llegar a crear varios defectos y límites de grano en regiones de unión estrecha alrededor de los poros formados.







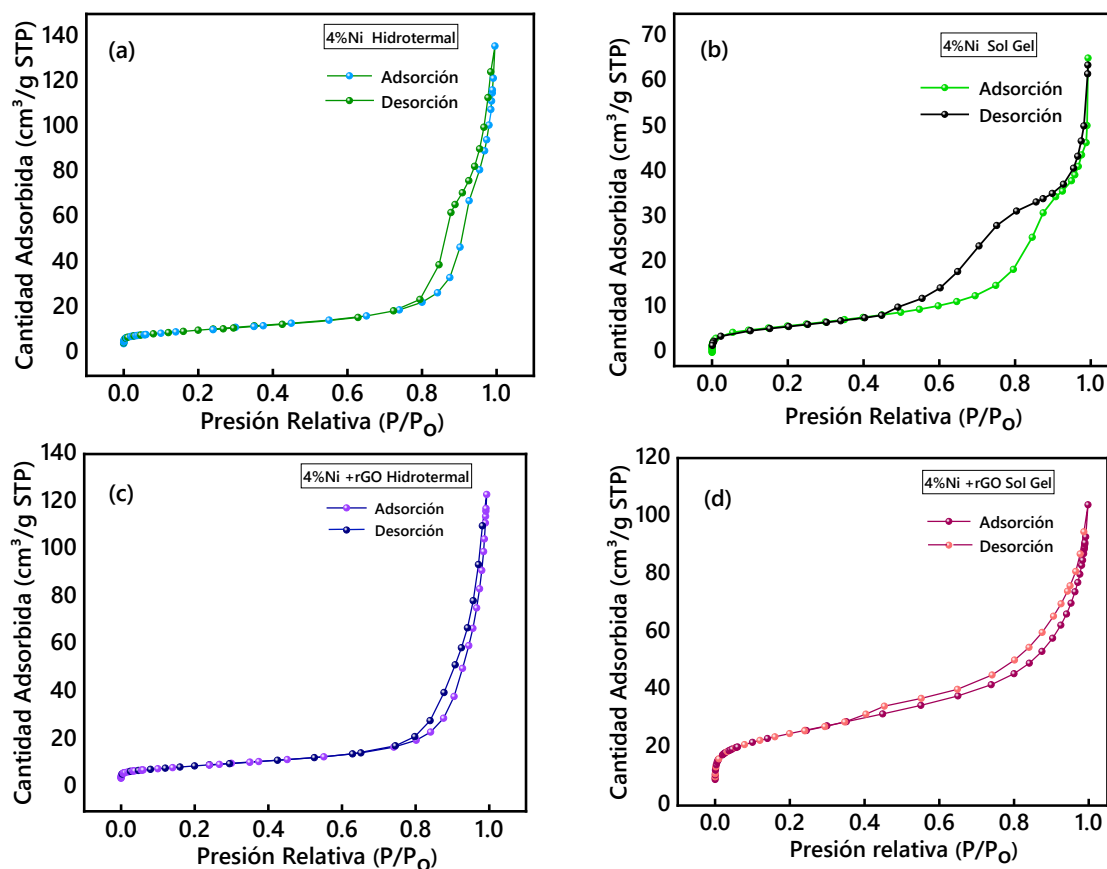
**Figura 5-48:** Micrografías TEM de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (a), (b) 4 % Ni hidrotermal; (c), (d) 4 % Ni sol-gel; (e), (f) 4 % Ni + rGO hidrotermal; y (g), (h) 4 % Ni + rGO sol-gel.

### Análisis de Sortometría

Se determinó el área superficial de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas obtenidas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  para (a) 4 % Ni hidrotermal, (b) 4 % Ni sol-gel, (c) 4 % Ni + rGO hidrotermal y (d) 4 % Ni + rGO sol-gel (Figura 5-49). De acuerdo con la clasificación IUPAC, todas las isotermas son de tipo IV, con un bucle de histéresis pronunciado aún más para (c) y (d), que corresponden a las muestras dopadas con níquel y óxido de grafeno reducido, las cuales muestran gran capacidad de adsorción. Estos análisis indican una estructura mesoporosa desordenada y bucles de histéresis H3.

Las muestras obtenidas bajo estas cuatro condiciones demuestran una gran capacidad de adsorción. La Tabla 5-27 muestra los resultados del área superficial, donde se evidencia que el dopaje con níquel y la incorporación de óxido grafeno reducido influyen en el valor de área, *i.e.*,  $96.87\text{ m}^2/\text{g}$  y  $84.74\text{ m}^2/\text{g}$  para muestras obtenidas por las técnicas hidrotermal y sol-gel respectivamente. El óxido de grafeno reducido facilita el proceso de transferencia de iones, aumentando la conductividad eléctrica. Asimismo, el área superficial activa una mayor actividad superficial de los compuestos, gracias al efecto sinérgico evidenciado en los resultados obtenidos en el presente estudio. Teniendo en cuenta que una mayor capacidad de adsorción se relaciona con un área superficial más grande, es beneficiosa la obtención de los valores indicados para la aplicación del sensor.

A su vez, es evidente que el rGO mejora significativamente la capacidad de adsorción. El óxido de grafeno permite el anclaje y la dispersión uniforme de óxidos de metal de transición como el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , suprimiendo los apilamientos y mejorando las propiedades eléctricas y las vías de carga radiales, así como una buena unión e interacción interfacial.



**Figura 5-49:** Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ : (a) 4 % Ni hidrotermal, (b) 4 % Ni sol-gel, (c) 4% Ni + rGO hidrotermal y (d) 4% Ni +rGO sol-gel.

De acuerdo con Gao *et al.* [262], el aumento del contenido de óxido de grafeno reducido aumenta el área superficial específica de las muestras de  $Co_3O_4$ , de modo que la distribución del tamaño del poro es más ancha, lo cual sugiere la formación de nanocompuestos con una estructura jerárquica porosa, ideal para aplicaciones de detección de gas gracias al transporte y absorción de moléculas del gas objetivo. Una ventaja del rGO radica en que no requiere activación de oxígeno, dado que la difusión de moléculas de gas en la superficie activa es un factor decisivo para la detección a altas concentraciones. Un alto valor en área superficial y en tamaño de poro para la muestra obtenida con la técnica sol-gel con 4% Ni + rGO puede atribuirse a la morfología tipo nanoflor obtenida por microscopía. Una estructura porosa permite el rendimiento de la detección de gas al aumentar los sitios reactivos en la superficie y facilitar la difusión de gases objetivo.

**Tabla 5-27:** Análisis de sortimetría para muestras con mejores condiciones de  $Co_3O_4$  + Ni + rGO.

Técnica	Condición	Área superficial ( $m^2/g$ )	Tamaño del poro ( $cm^3 /g$ )
Hidrotermal	4% Ni	65.36	0.17
	4% Ni + rGO	96.87	0.19
Sol-gel	4% Ni	21.18	0.12
	4% Ni + rGO	84.74	0.18

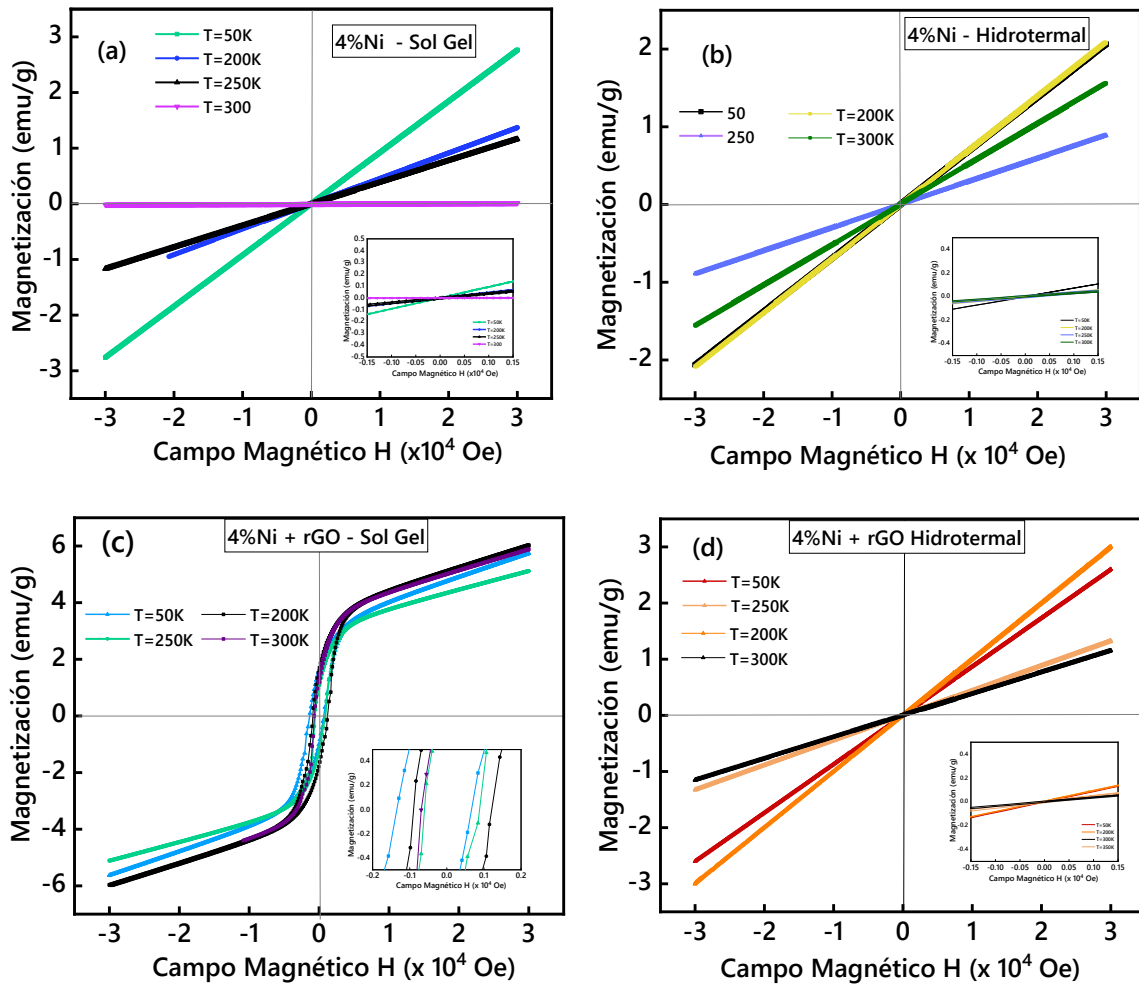
### **Medidas de Magnetización**

La Figura 5-50 muestra los resultados de histéresis magnética para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas por la técnica sol-gel y dopadas con (a) 4 % Ni y (c) 4 % Ni + rGO; y por la técnica hidrotermal con (b) 4 % Ni y (d) 4 % Ni + rGO. En el presente análisis, tres muestras mostraron un comportamiento paramagnético: (a), (b) y (d). Entretanto, la muestra (c) mostró un comportamiento ferrimagnético. Es posible que el método de síntesis empleado (sol-gel) y la incorporación de grafeno reducido indujera este comportamiento. La adición de óxido de grafeno reducido en nanopartículas de óxido de cobalto puede llegar a mejorar la propiedad magnética deseable en el grafeno, lo que hace que el nanocompuesto sea capaz de interactuar con energías eléctricas, magnéticas y electromagnéticas [263].

Puntualmente una alta relación área superficial/volumen proporcionada por el rGO pudo generar un efecto a través de la modificación de las propiedades magnéticas con un ajuste de forma, tamaño y morfología de las nanopartículas evidenciadas en las micrografías TEM, con la formación de nanoestructuras circulares. A su vez, el valor de magnetización que aumentó con la fuerza del campo aplicado pudo inducir este resultado. Como se empleó ácido cítrico para la síntesis de las muestras por sol-gel, es posible que este tuviera una influencia en la morfología y en el valor de la magnetización, además del factor asociado a la interacción de doble intercambio por medio de los iones dopantes magnéticos de níquel, presentes por el dopaje y los defectos, así como la presencia de impurezas ferrimagnéticas en coexistencia con la fase.

Es posible discutir estos resultados con los obtenidos por Anandhababu *et al.* [264], quienes indican que el dopaje con níquel al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  da como resultado un comportamiento paramagnético. De acuerdo con los análisis realizados y las descripciones de la literatura, las variaciones que se presentan en magnetización con diferentes estados de resistencia para la espinela de cobalto pueden asociarse con la variación en concentración de vacantes de oxígeno y la conversión de estados de valencia de cationes ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ), donde los iones  $\text{Co}^{3+}$  no muestran un momento magnético neto debido a los electrones  $d$  emparejados y a que los iones correspondientes a  $\text{Co}^{2+}$  poseen momentos magnéticos por tres electrones  $d$  no emparejados [265].

Adicionalmente, la fuerza de las interacciones magnéticas depende de la longitud de enlace entre cationes y grandes distorsiones dan como resultado distancias O-O más cortas que pueden conducir a inestabilidad estructural, generados por los cambios en la simetría, algunas distancias cortas pueden llegar a facilitar la conductividad en las espinelas, a través del salto de electrones entre sitios [191].



**Figura 5-50:** Magnetización (M) en función del campo magnético (H) de las muestras.

Teniendo en cuenta que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un material dieléctrico, en el caso de dopaje con níquel al 4 % y rGO que se muestra en la Figura 5-50 (c), la magnetización de las muestras disminuye a -6 emu/g, el campo coercitivo del Co puro es 94.9 Oe, la forma y el tamaño de grano son los principales factores que influyen en los valores de  $H_c$ . En este caso, la morfología obtenida (laminillas alargadas) posiblemente influye en dicho valor. Varios parámetros pueden afectar las propiedades magnéticas de los materiales, incluyendo la dirección del campo magnético externo, la composición atómica, cristalinidad y el tamaño de partícula.

### Resistividad Eléctrica

La resistividad eléctrica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  está relacionada con los sitios octaédricos de este semiconductor, y los portadores están asociados a los iones de  $\text{Co}^{3+}$  de alto espín, que se identifican como un aceptor de electrones. La incorporación del níquel en la red del óxido de cobalto se atribuye a la presencia de defectos de oxígeno dentro de dicha red, a su vez asociada con el níquel divalente octaédrico [266].

En la Figura 5-51 se observa la distribución de contactos para las medidas de resistividad. De acuerdo con los resultados, el dopaje con níquel indica una resistividad en el rango promedio de  $30.35 \Omega \cdot \text{cm}$  para las muestras obtenidas por la técnica hidrotermal, mientras que en el dopaje con níquel se observa una disminución de la resistencia al incorporar óxido de grafeno reducido a las muestras sintetizadas, *i.e.*, un valor promedio de  $23.37 \Omega \cdot \text{cm}$ . Se puede evidenciar que la resistividad es menor para las muestras con adición de rGO.

El rGO influyó en el valor de la resistividad, lo cual está posiblemente relacionado con las diferencias en la morfología de las muestras. Adicionalmente, la sustitución de los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  en la estructura de la espinela por los iones de  $\text{Co}^{3+}$  mejora la conducción por movilidad de huecos [267].



**Figura 5-51:** Distribución de los contactos para medidas de resistividad.

En general, las propiedades eléctricas de los nanocompuestos de óxido de cobalto y grafeno dependen de varios factores, como la cantidad y la dispersión de las nanopartículas del óxido de cobalto y el óxido de grafeno. Esto, para lograr que los nanocompuestos sean eléctricamente conductores [268]. A mayor concentración de grafeno, el material se vuelve más conductivo.

**Tabla 5-28:** Cálculo de resistividad eléctrica para muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4 \%$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$   $x = 4 \%$  + rGO obtenidas por la técnica hidrotermal.

<b>Hidrotermal</b>					
<b><math>\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4</math> <math>x = 4 \%</math> + rGO</b>			<b><math>\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4</math> <math>x = 4 \%</math></b>		
<b>S (mm)</b>	<b>Temperatura (°K)</b>	<b>Resistividad. (Ω.cm)</b>	<b>S (mm)</b>	<b>Temperatura (°K)</b>	<b>Resistividad. (Ω.cm)</b>
<b>S<sub>1</sub> = 1.01</b>	291	23.302	<b>S<sub>1</sub> = 1.12</b>	292	31.354
<b>S<sub>2</sub> = 1.31</b>	292	23.546	<b>S<sub>2</sub> = 1.85</b>	293	30.744
<b>S<sub>3</sub> = 1.21</b>	293	23.424	<b>S<sub>3</sub> = 1.45</b>	294	30.256
<b>Espesor 0.8 mm</b>	294	23.058	<b>Espesor 0.91 mm</b>	295	29.89
	295	22.814		296	29.28
	296	22.448		297	29.036
	297	22.204			

**Tabla 5-29:** Cálculo de resistividad eléctrica para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  x = 4 % y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  x = 4 % + rGO obtenidas por la técnica sol-gel.

Sol-gel					
$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ x = 4 % + rGO			$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ x = 4 %		
S (mm)	Temperatura (°K)	Resistividad. (Ω.cm)	S (mm)	Temperatura (°K)	Resistividad. (Ω.cm)
$S_1 = 1.01$	289	51.728	$S_1 = 1.35$	290	98.088
$S_2 = 1.31$	290	51.728	$S_2 = 1.52$	291	98.576
$S_3 = 1.21$	291	50.02	$S_3 = 1.17$	292	96.502
<b>Espesor 0.56 mm</b>	292	49.166	<b>Espesor 0.62 mm</b>	293	95.038
	293	48.434		294	93.574
	294	47.702		295	91.622
	295	47.092		296	89.914
	296	46.360			
	297	45.506			

### 5.3 Anodización Electroquímica

A continuación, se presentan los resultados de la anodización electroquímica realizada empleando la lámina de cobalto, nitrato de níquel hexahidratado y la solución química basada en ( $\text{NH}_4\text{F}/\text{EG}/\text{HG}/\text{H}_2\text{O}$ ) detallada en la sección experimental. El crecimiento de nanoestructuras se dio en relación con la variación de parámetros determinados, la cinética de crecimiento y la sinterización.

#### Caracterización Estructural

La Figura 5-52 presenta los difractogramas obtenidos para las muestras analizadas en las seis condiciones de síntesis, los cuales indican la presencia de cobalto puro, que se relaciona de manera directa con la lámina empleada para la realización de las pruebas de anodización electroquímica. Los parámetros cristalográficos indican la presencia del Co y de un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial #194, referencia COD 00-005-0727, con picos coincidentes en las posiciones  $2\theta$   $41.58^\circ$ ,  $44.60^\circ$ ,  $47.30^\circ$  y  $84.10^\circ$  y asociados a los planos  $hkl$  (000), (002), (101), y (103). Los picos observados en las posiciones  $2\theta$   $31.26^\circ$ ,  $36.84^\circ$  y  $38.54^\circ$  se asocian con el óxido de cobalto espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , referencia COD 01-080-1533, grupo espacial  $Fd-3m$ , en los planos  $hkl$  (220), (311) y (222).

Es importante resaltar que todos los electrodos obtenidos por anodización electroquímica muestran señales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre la lámina de cobalto. Según los estudios de DRX, esto probablemente está relacionado con los reactivos utilizados, el voltaje empleado en la anodización y su configuración.

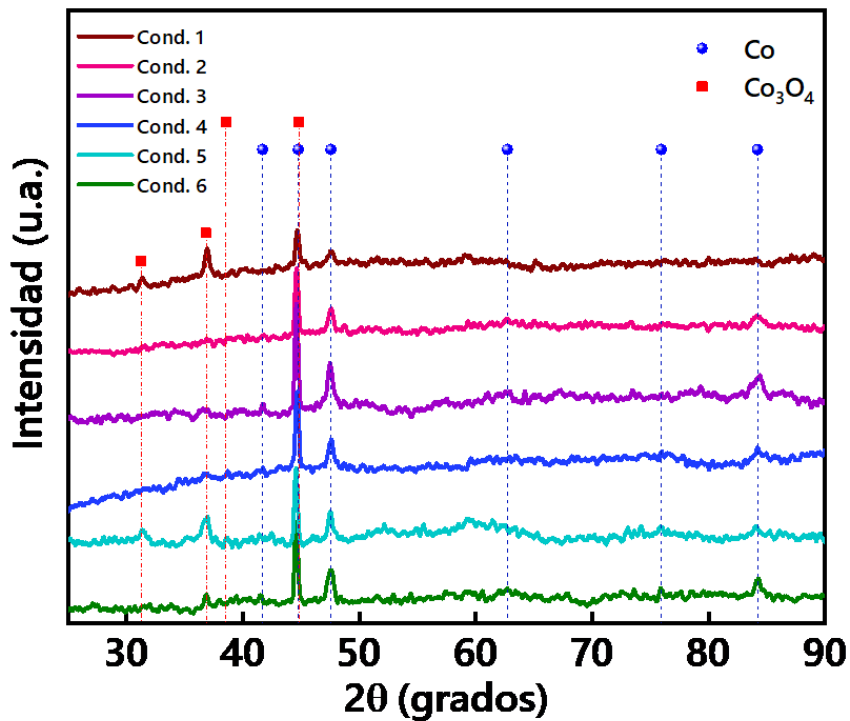


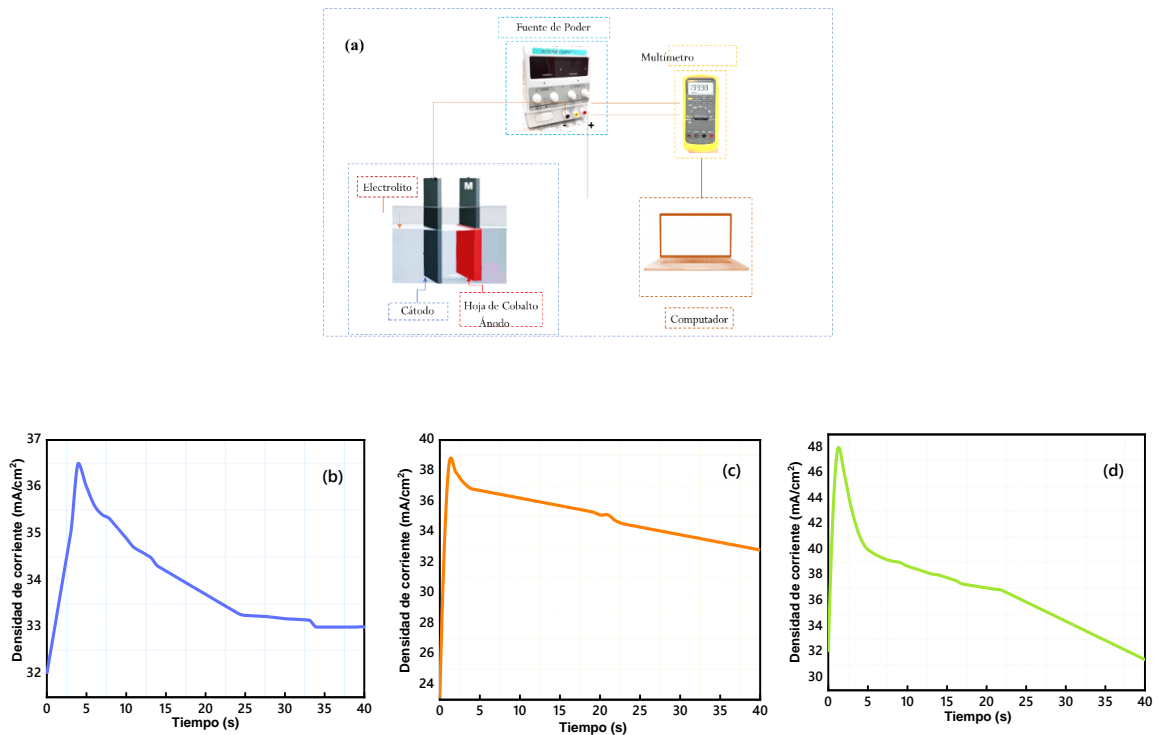
Figura 5-52: Patrones DRX para las muestras obtenidas por anodización electroquímica.

### Evolución de Corriente

En la Figura 5-53 se observa la celda electrolítica con las láminas de cobalto inmersas en el baño electrolítico, así como la fuente de poder y su conexión al ordenador, donde se recopilan los datos obtenidos en función de cada condición de anodizado. También se muestra la gráfica de densidad de corriente en los primeros 40 segundos para la condición 1 (b), con una variación a medida que evoluciona el tiempo.

En las partes (c) y (d) se observan las gráficas de densidad de corriente para las condiciones 2 y 3. Al analizar esta evolución, se puede inferir que, en un tiempo de 5 s, se alcanza una densidad de  $36.5 \text{ mA/cm}^2$ . A partir de los 6 s, la densidad de corriente disminuye hasta alcanzar  $32 \text{ mA/cm}^2$ . Desde los 5 minutos, la variación se da entre  $33 \text{ mA/cm}^2$  y  $38 \text{ mA/cm}^2$ . De acuerdo con Lee *et al.* [269], una baja temperatura permite una autoorganización, lo que evita la autoamplificación de corriente debido al calentamiento resistivo.





**Figura 5-53:** Procedimiento para obtención de electrodos a base de Cobalto (montaje de celda). Gráfica de densidad de corriente ( $J$ ) en función del tiempo ( $t$ ). (a) Descripción de proceso, (b) Cond. 1, (c) Cond. 2, (d) Cond. 3.

A medida que avanza el tiempo de anodización, la densidad de corriente alcanza un valor casi constante cuando las velocidades de disolución química y reacción de oxidación logran el equilibrio, que se mantiene hasta finalizar el proceso [270]. Es importante resaltar que los óxidos compactos por lo general tienen un espesor limitado, que es determinado por el voltaje de anodización. Dicho espesor es independiente del tiempo de anodización después del crecimiento inicial.

A su vez, el crecimiento de óxidos puede darse en formas compactas y porosas en función del electrolito. Los óxidos compactos se forman en electrolitos suaves, y los óxidos porosos en electrolitos moderadamente agresivos, así como los metales porosos son formados por electrolitos altamente agresivos [271]. El aumento continuo de la capa de óxido da lugar a la expansión del volumen, lo cual resulta en un aumento de la energía superficial, que solo puede reducirse aumentando el área superficial.

### **Caracterización Morfológica**

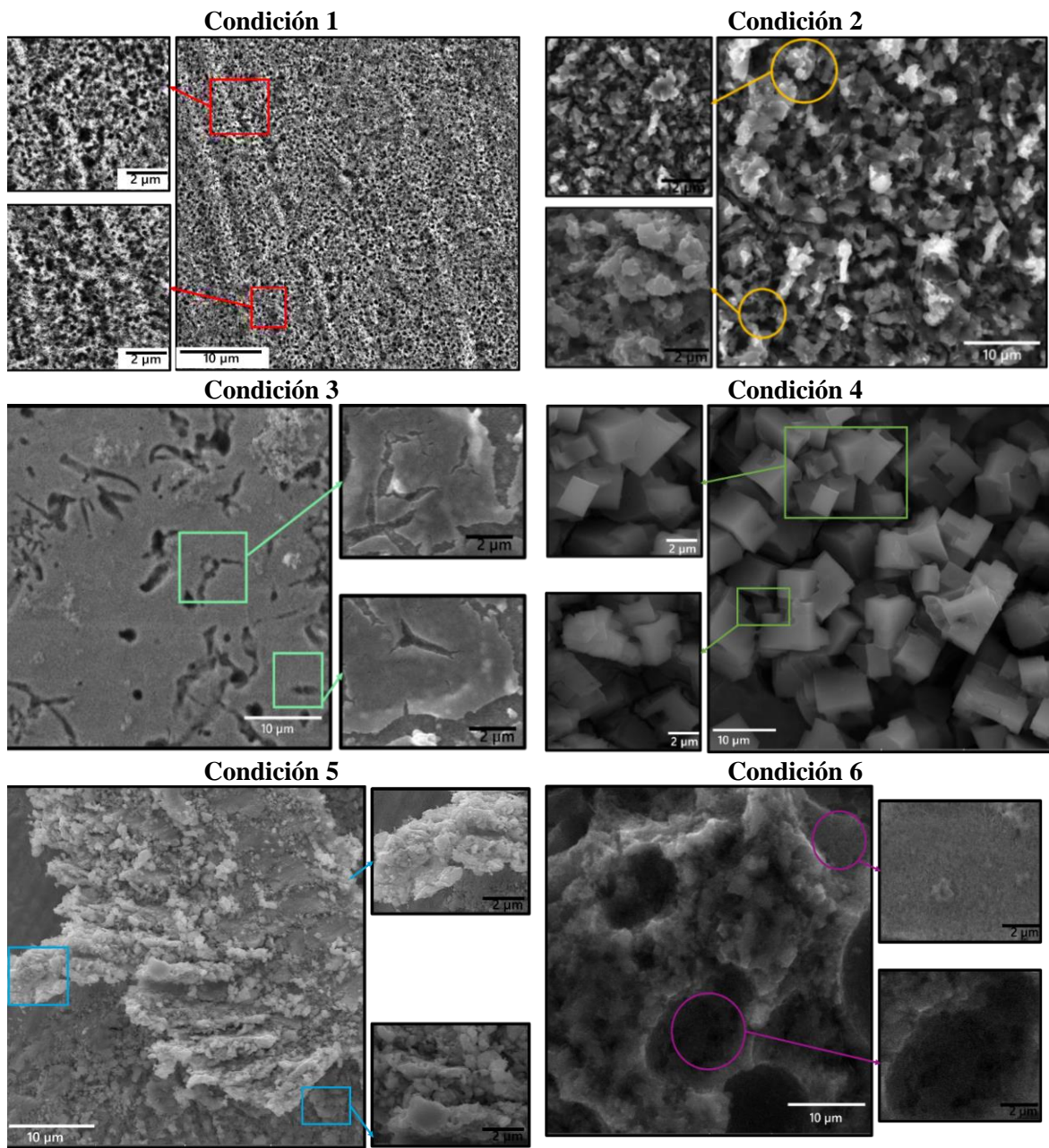
Se realizó la caracterización morfológica de las muestras obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido, bajo diferentes condiciones de anodización, conforme se observa en la Figura 5-54.

Se evidencian diferencias notables en las capas desarrolladas en la superficie de cada una de las muestras, así como una formación homogénea con la aparición de microestructuras, dentro de las cuales hay presencia de microcubos, cavidades microtriangulares, formas irregulares y aglomerados. Es importante destacar que la estructura cristalina, la morfología y el tamaño de los productos se pueden ajustar cambiando parámetros de anodización como la concentración electrolítica, el voltaje y el tiempo de reacción [270].

El potencial aplicado influye en la densidad de corriente debido a la presencia de iones de fluoruro en el electrolito, que conduce a la disolución de la capa compacta. Esto es más notorio en estados iniciales, donde se considera la formación morfológica de microestructuras. Se puede lograr el crecimiento autoorganizado de capas de óxido con determinadas nanoestructuras utilizando parámetros óptimos, que pueden incluir una composición electrolítica híbrida. Adicionalmente, el contenido de agua en el electrolito puede llegar a permitir la transición lenta en la formación de estructuras (*e.g.*, de poros a nanotubos) a través de un mecanismo de división de la pared de la capa, así como características como longitud, diámetro y morfología abierta [272].

La Tabla 5-30 muestra la longitud de las microestructuras obtenidas medidas con Image J, donde se observan la solución química empleada y el voltaje aplicado. Las principales morfologías obtenidas son cavidades microtriangulares para la condición que emplea fluoruro de amonio y etilenglicol, con una longitud de  $\pm 0.19 \mu\text{m}$ . Se obtuvieron formas irregulares empleando etilenglicol y ácido fluorhídrico, con una longitud de  $\pm 0.51 \mu\text{m}$ , y se observó un material bastante poroso, con formación de cavidades microtriangulares de composición perpendicular a la lámina. Se observó este tipo de morfología en ausencia de glicerol y con bajos voltajes.

Farooq *et al.* [270] reportaron la obtención de nanoflores de óxido de hierro con una longitud de 65 nm empleando etilenglicol, amonio y fluoruro de amonio como reactivos principales. En sus análisis, los autores indican que las dimensiones pueden variar dependiendo del tipo de morfología obtenida, especialmente si se emplean soluciones químicas y sustratos que previamente han mostrado la formación de nanoestructuras específicas. Teniendo en cuenta que las pruebas con sustratos de cobalto no han sido ampliamente exploradas, estos resultados dan una indicación del comportamiento y morfología en cada condición empleada, puntualmente cuando se emplea sulfato de níquel.



**Figura 5-54:** Imágenes SEM de muestras obtenidas por anodización electroquímica de la condición 1 a la condición 6.

Una mezcla de etilenglicol, ácido fluorhídrico y fluoruro de amonio permitió la formación de microgrietas de  $\pm 6.12 \mu\text{m}$  de longitud. Se obtuvieron cavidades microtriangulares de  $\pm 3.24 \mu\text{m}$  empleando fluoruro de amonio y etilenglicol. La formación de estos microcubos se vio favorecida por la presencia de glicerol y voltajes mayores a 40 V. Cuando se aumentó el voltaje, se produjo un incremento de temperatura, lo cual hizo que las muestras se quemaran.

Los experimentos con sulfato de níquel hexahidratado y fluoruro de amonio permitieron la formación de aglomerados con diámetro de  $\pm 0.64 \mu\text{m}$ , y el mismo sulfato con etilenglicol y glicerol generó la formación de agrupaciones de  $\pm 1.71 \mu\text{m}$  y de forma irregular.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se evidencia que la formación de morfologías en anodización electroquímica se ve ampliamente influenciada por el cambio de parámetros, incluyendo la concentración electrolítica, el voltaje empleado y la temperatura de operación. Los electrolitos que contienen fluoruro permiten el crecimiento de óxidos hasta cierto espesor, dependiendo de la acidez del electrolito. Los óxidos porosos tienen una capa de barrera continua en el fondo de los poros, la cual mantiene un espesor constante para cierto tipo de experimentos. Esta capa puede perforarse durante el proceso de anodización [271].

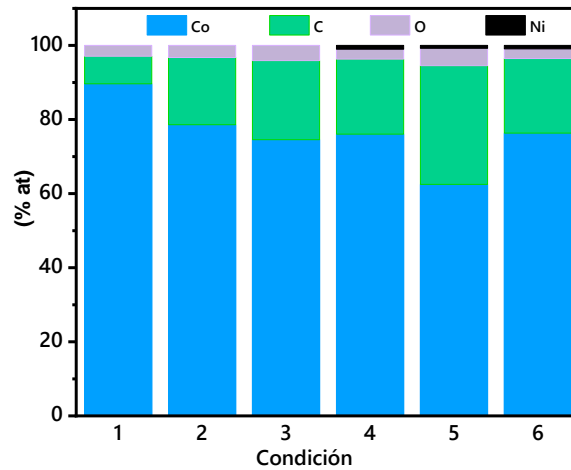
**Tabla 5-30:** Longitud de las microestructuras obtenidas en función a las condiciones de anodizado.

Cond	Solución química empleada			Voltaje	Morfología	Long ( $\mu\text{m}$ )
1	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{NH}_4\text{F}$ (g)	$\text{EG}$ (ml)	30	Cavidades microtriangulares	0.19
	0.5	0.3	150*			
2	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{NH}_4\text{F}$ (g)	$\text{EG}/\text{HF}$ (ml)	30	Forma irregular	0.51
	2	0	150*			
3	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{NH}_4\text{F}$ (g)	$\text{EG}/\text{HF}$ (ml)	50	Microgrietas	6.12
	8.1	3	101.4			
4	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{NH}_4\text{F}$ (g)	$\text{EG}$ (ml)	40	Microcubos	3.24
	0.5	0.3	150*			
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)					
	1					
5	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{NH}_4\text{F}$ (g)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	30	Aglomerados	0.64
	0.5	0.3	1			
6	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{NH}_4\text{F}$ (g)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	30	Forma irregular	1.71
	0.5	0.3	1			
	$\text{EG}$ (ml)	$\text{GL}$ (ml)				
	101	48				

\* Se completó el volumen hasta 150 ml.

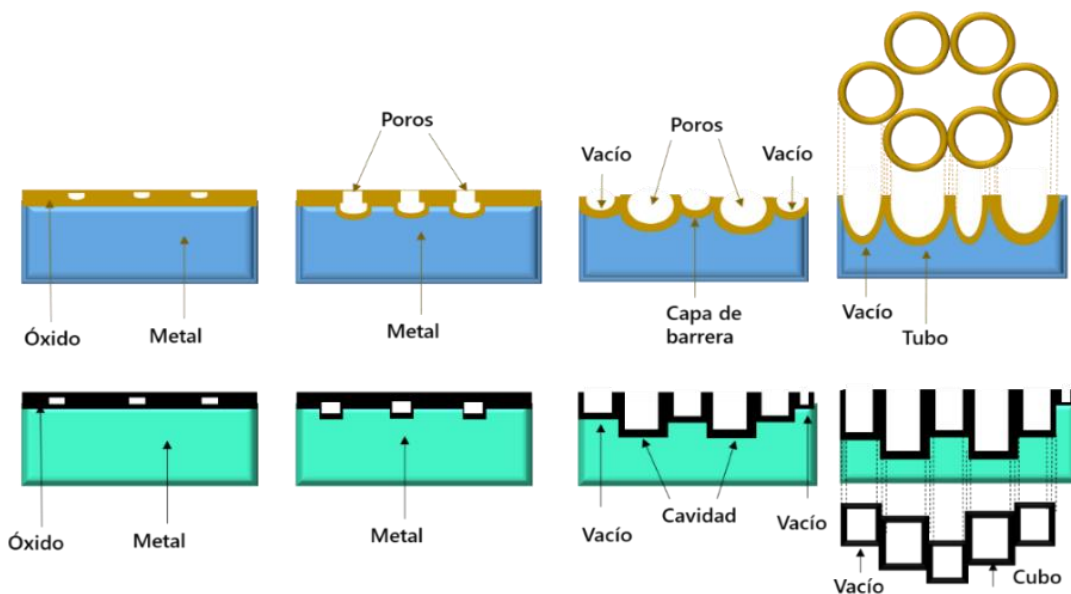
A través de la técnica EDS, y con la microsonda que se encuentra acoplada al microscopio electrónico de barrido, se estimó la cantidad porcentual en peso de los elementos presentes en las muestras obtenidas por anodización electroquímica (Figura 5-55). Se evidenció una mayor cantidad de porcentaje de cobalto de acuerdo con las 6 condiciones, lo cual es consecuente con el sustrato empleado, así como la presencia de oxígeno, níquel y carbono. La variación en los porcentajes de oxígeno y carbono se da en función del tiempo de duración de la condición, así como de la solución química empleada.

Para las condiciones 4 a 6, se aprecia un porcentaje de níquel asociado con los reactivos empleados en dichas condiciones. La presencia de carbono se puede asociar con la cinta utilizada para la medición de las muestras en el microscopio electrónico de barrido.



**Figura 5-55:** Gráfica de composición química EDS para muestras bajo distintas condiciones: (a) Cond. 1, (b) Cond. 2, (c) Cond. 3, (d) Cond. 4, (e) Cond. 5 y (f) Cond. 6.

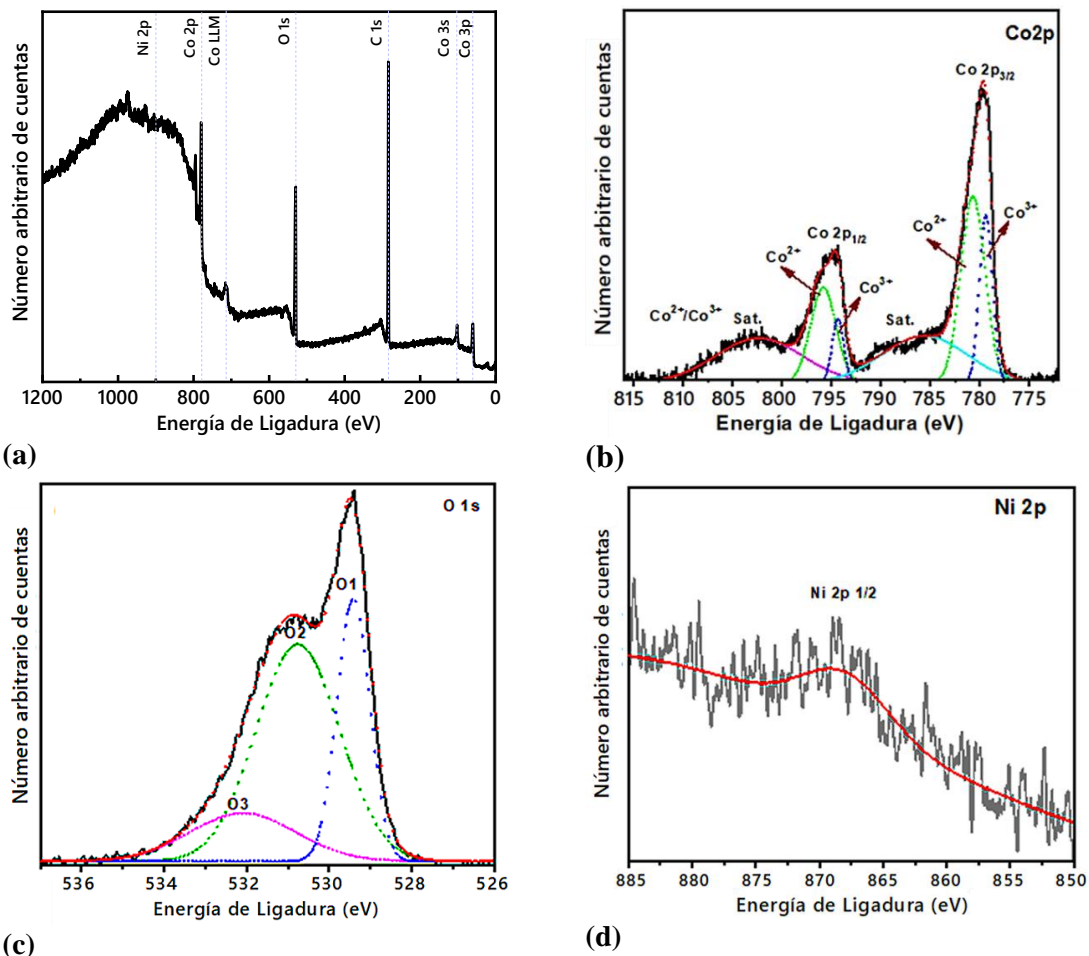
En la Figura 5-56 se observan las etapas de crecimiento de nanoestructuras, que inició con la formación de la capa de óxido, debido a las condiciones establecidas para el ensayo. Posteriormente se propició el crecimiento de cavidades en forma de poro/tubo en la parte superior, con tendencia al interior. A su vez, la parte metálica de los poros sufrió oxidación y disolución asistida por el voltaje aplicado, que pudo variar en función a las condiciones del experimento. Finalmente, la matriz de nanoestructura que se desarrolló se observa desde una vista superior. Dependiendo del tipo de nanoestructura que se desarrolló se observa desde una vista superior. Dependiendo del tipo de nanoestructura, las condiciones de ensayo y el tipo de sustrato empleado, la geometría puede cambiar.



**Figura 5-56:** Mecanismo de formación de nanoestructuras por anodización.

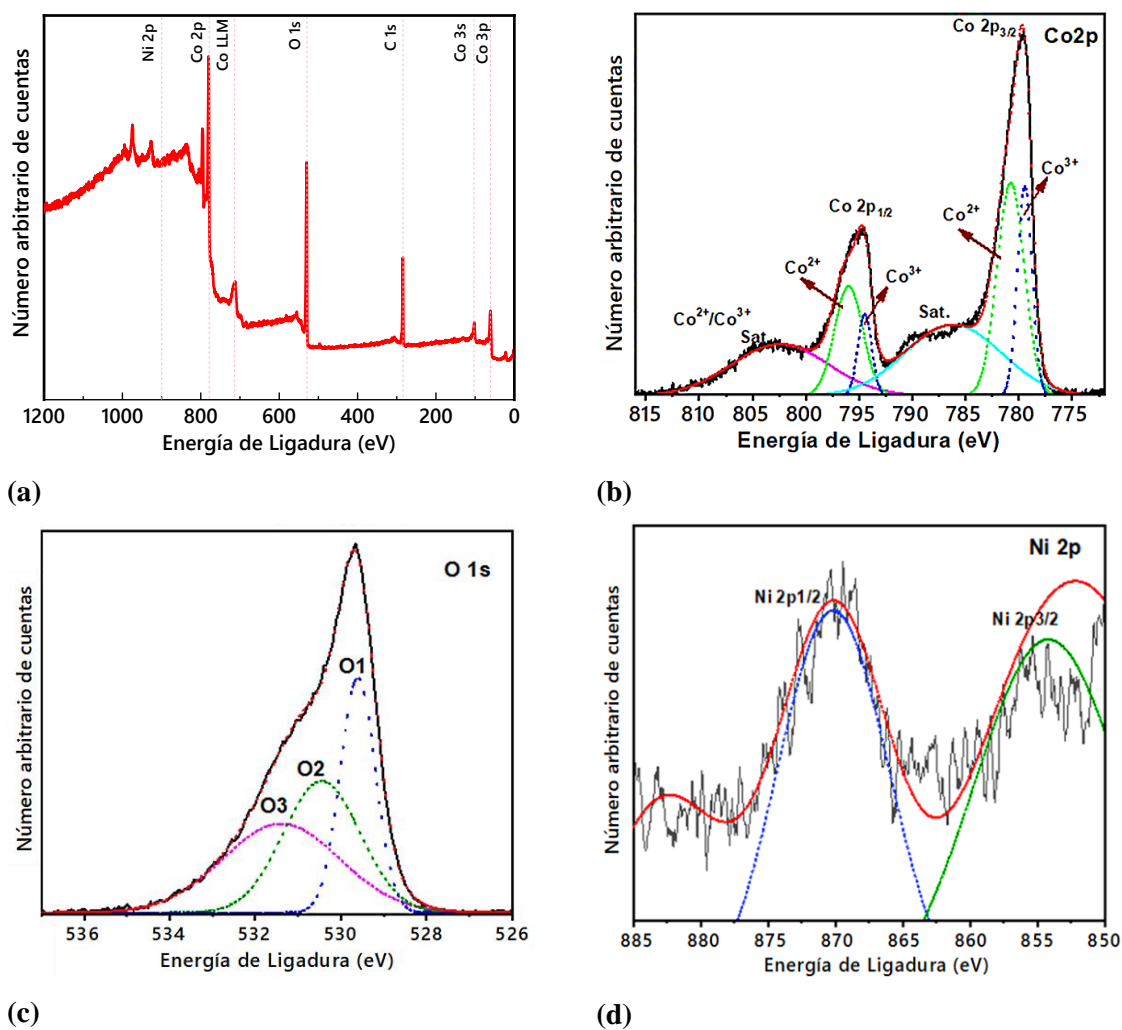
### Espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Con el fin de establecer la composición de los estados de oxidación del cobalto en los electrodos obtenidos mediante la técnica de anodización electroquímica, se realizó el análisis químico por medio de la técnica XPS para las tres principales condiciones (4, 5 y 6) en función de las muestras de anodizado. En la Figura 5-57 (a) se muestran los espectros correspondientes a la condición 4, donde se observa la presencia de cobalto, níquel, oxígeno y carbono. Las energías de enlace ubicadas en 780.6 eV ( $\text{Co } 2p_{3/2}$ ) y 794.1 eV ( $\text{Co } 2p_{1/2}$ ) pertenecen a un estado normal de  $\text{Co}^{3+}$  del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y se observan en la parte (b). El espectro  $\text{Co } 2p$  consta de dos dobletes con dos picos principales, revelando la existencia de cationes de  $\text{Co}(\text{II})$  y  $\text{Co}(\text{III})$ . De acuerdo con esto, la relación iónica de  $\text{Co}(\text{III})$  a  $\text{Co}(\text{II})$  es cercana a 2, lo cual es consecuente con la fórmula estequiométrica de la espinela cúbica de cobalto, donde los iones  $\text{Co}^{3+}$  generalmente funcionan como sitios activos en distintos procesos [262].



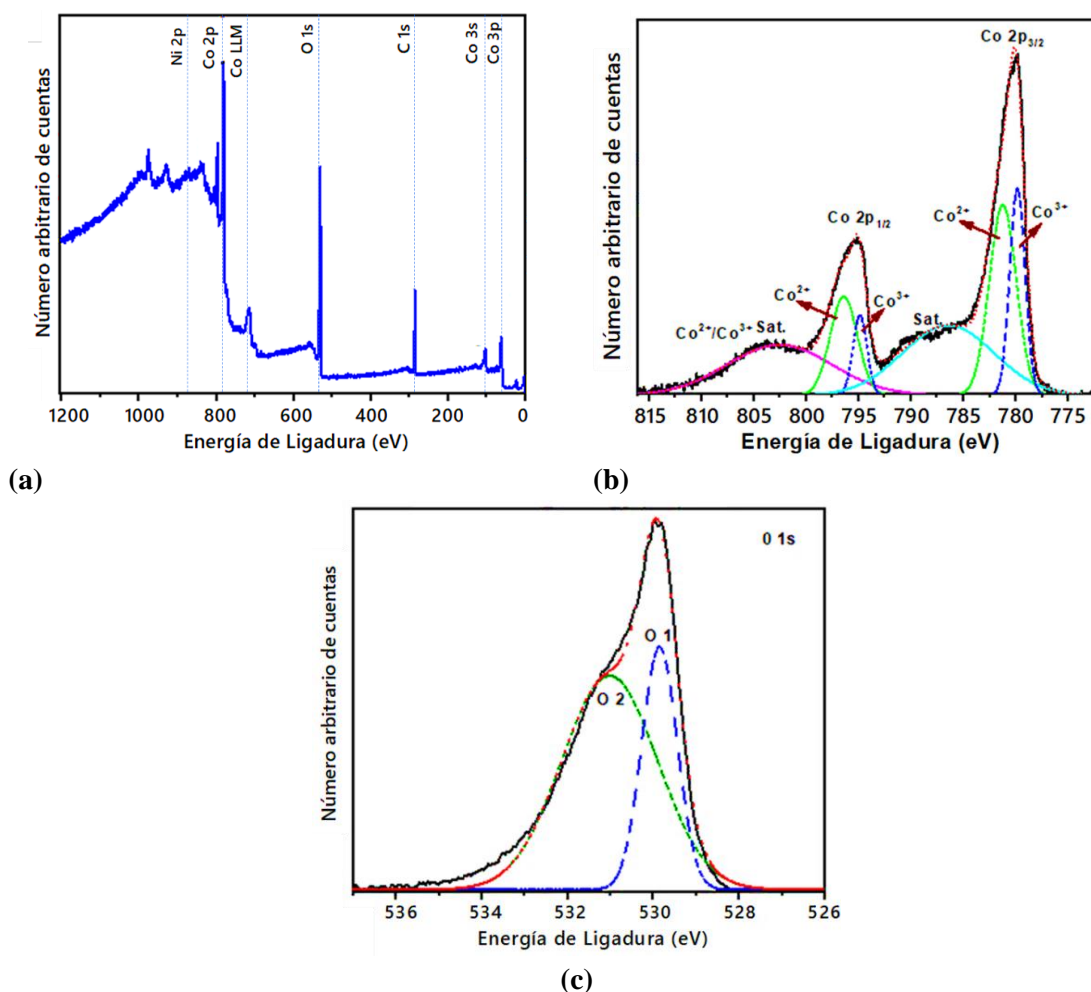
**Figura 5-57:** Espectros XPS (a) generales para las muestras obtenidas por anodización bajo la condición 4, (b)  $\text{Co}2p$ , (c)  $\text{O}1s$  y (d)  $\text{Ni } 2p \frac{1}{2}$ .

En la parte (c) se observa el espectro XPS de O1s, con picos asociados al parámetro de red del oxígeno, ubicado en 529.19 eV (oxígeno superficial), y al oxígeno adsorbido en 531.01 eV. La energía de enlace del oxígeno unido al cobalto,  $\text{CoOOH}$  y  $\text{Co(OH)}_2$  se produce en el rango mencionado anteriormente. Estos picos pueden atribuirse al enlace C-O y a las moléculas adsorbidas respectivamente [273]. El pico observado en el espectro Ni 2p se relaciona con la estructura de enlace químico del níquel, de acuerdo con la posición estándar de 873.05 eV asignada a Ni 2p<sub>1/2</sub>, tal como se observa en (d). En la Figura 5-58 se observan los espectros correspondientes a la condición 5, donde nuevamente se evidencia la presencia de Ni, Co, O y C. Las energías de enlace son similares a las anteriores, con un leve desplazamiento en la energía de ligadura, probablemente debido al voltaje empleado en el depósito, así como a la solución química empleada. En este caso, se observa una diferencia significativa en (d), donde se evidencian dos picos principales de energía de enlace de Ni 2p<sub>1/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>. De acuerdo con investigaciones previas, la separación de energía del espín que se produce es de 17.51 eV y es característica del estado de oxidación Ni<sup>2+</sup> [274].



**Figura 5-58:** Espectros XPS (a) generales para las muestras obtenidas por anodización bajo la condición 5 (b) Co2p, (c) O1s y (d) Ni 2p 1/2 y Ni 2p<sup>3/2</sup>.

En la Figura 5-59 se observan los espectros XPS correspondientes a la condición 6, con resultados similares a los obtenidos en las dos condiciones anteriores. Sin embargo, no se observan energías de enlace correspondientes al níquel en el análisis realizado. A su vez, el pico del espectro de O1s también puede resolverse en dos picos ubicados en 531.36 eV y 529.82 eV, que están posiblemente relacionados con la agitación del oxígeno quimiosorbido en los cristales formados durante el proceso de síntesis. Por lo tanto, se predicen reacciones electrocatalíticas en estas vacantes de oxígeno debido a sus sitios activos. El primer pico corresponde a la energía de enlace del  $\text{O}^{2-}$  para la fase del cobalto espinela, y el pico a 529.32 eV, al grupo funcional  $\text{C}\equiv\text{O}$ . Es posible indicar que el Co generalmente está en estado  $\text{Co}^{2+}$ , puesto que las vacantes densas de Co 2p se originan de orbitales de valencia 3d no apareados con alto espín  $\text{Co}^{2+}$  [275]. No fue posible tomar medidas de corriente eléctrica y detección de acetona debido a que la lámina de cobalto es conductiva y no fue viable separar el efecto de esta conductividad sobre el comportamiento eléctrico del óxido formado. Esto, además de la falta de uniformidad.

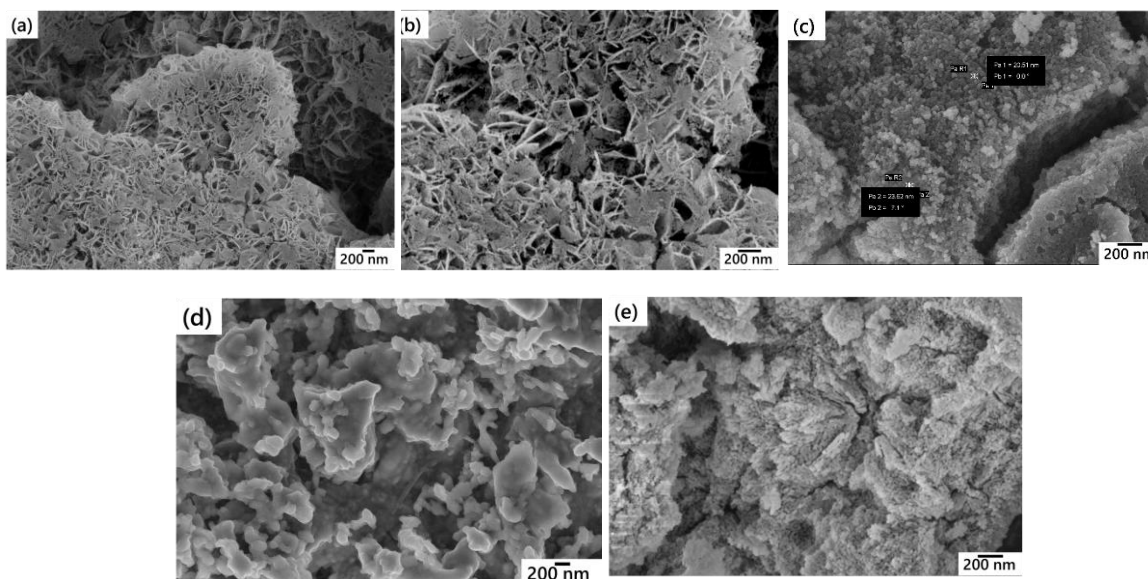
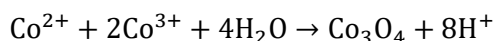
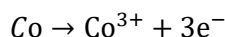
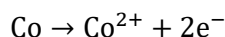


**Figura 5-59:** Espectros XPS (a) generales para las muestras obtenidas por anodización bajo la condición 6, (b) Co2p, (c) O1s y (d) Ni 2p 1/2 y Ni 2p 3/2.



### Microscopía Electrónica de Barrido FEG - SEM

A través de las condiciones electroquímicas empleadas, se logró la formación de capas microporosas de óxido de cobalto, que se verificaron por medio de FEGSEM. En la Figura 5-60 (a-e) se observan las imágenes para las condiciones 1, 3, 5 y 6. Esta técnica permite analizar a profundidad los resultados de SEM, donde se indicó, que con la condición 1 (a y b), la morfología característica corresponde a cavidades microtriangulares. Mediante FEGSEM se pueden observar cavidades formadas con orificios de distintas geometrías que forman una nanoestructura tridimensional altamente ordenada. Para la condición 3 (c), se observa una nanogrieta pronunciada de 295 nm aproximadamente, con paredes aledañas formadas por pequeñas nanopartículas de 38 nm. Para la condición 5 (d), se observan nanoestructuras aglomeradas con distribución aleatoria y formación entrecruzada. Se pueden observar distintas morfologías y relieve superficial en función de la solución empleada. Respecto a la condición 6, se puede apreciar la formación de microfibras interconectadas con pequeños cráteres en algunas zonas, con granos más pequeños que en las anteriores condiciones. Estas descripciones brindan una mejor aproximación a la morfología obtenida por SEM. En general, la reacción que experimenta la lámina de cobalto durante el proceso de anodización es:



**Figura 5-60:** Imágenes FEGSEM obtenidas por anodización electroquímica para las muestras bajo la (a y b) Cond. 1, (c) Cond. 3, (d) Cond. 5 y (e) Cond. 6.

## 6. Aplicaciones

### 6.1 Mecanismo de sensado de gas

#### 6.1.1 Método 1

Por lo general, los sensores de gas de óxido metálico de tipo resistivo son atractivos en diferentes campos de aplicación como análisis de aliento, detección de niveles de humedad, análisis de gases tóxicos [276], [277], pues presentan alta sensibilidad, bajo costo y operación simple. Sin embargo, tienen poca selectividad y se comportan mejor a altas temperaturas. A manera de resumen, se puede afirmar que el principio de funcionamiento de los sensores de gas se basa en cambios eléctricos y ópticos en el material usado para sensado [278].

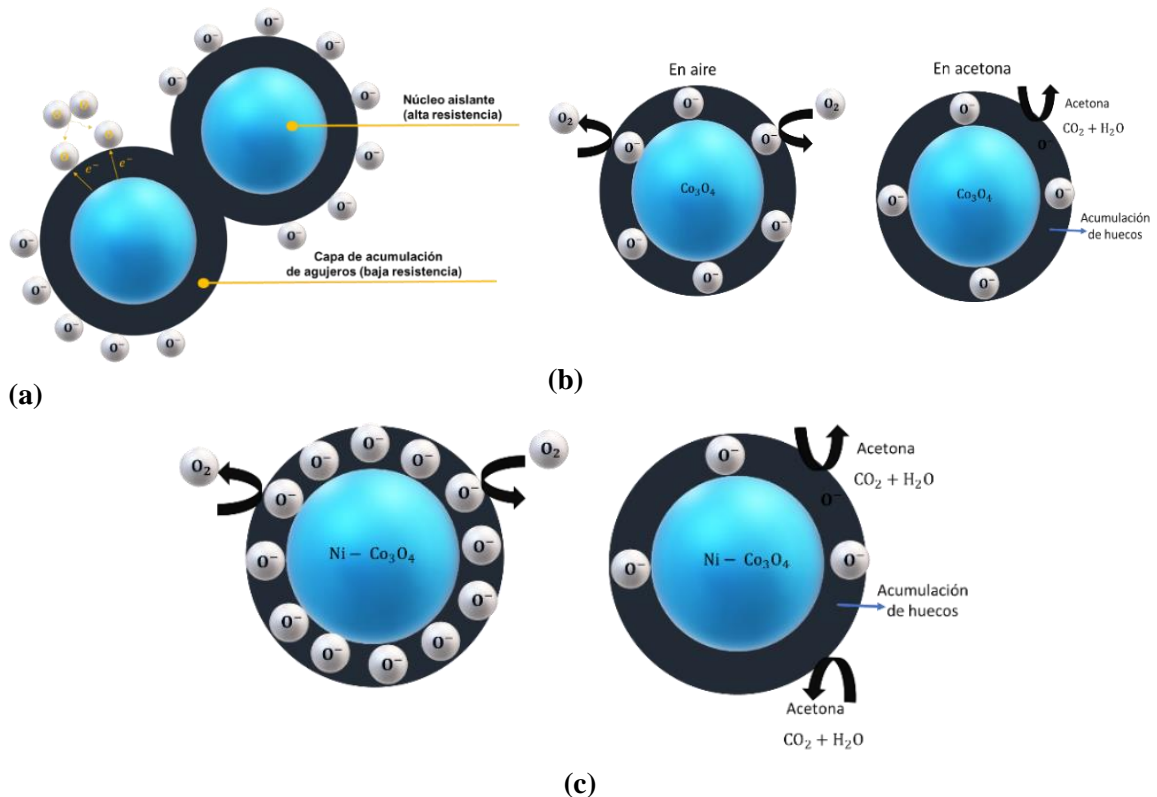
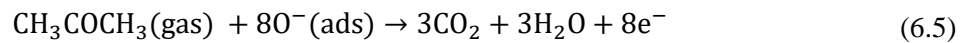
El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un semiconductor tipo P empleado en la detección de gases. Con este compuesto, los tiempos de respuesta normalmente son inferiores a 30 s [279], lo que los hace adecuados para un dispositivo que funciona a temperatura ambiente. Se sabe que, en estos materiales, los portadores mayoritarios son los huecos. La exposición de este material compuesto de gases oxidantes y reductores se refleja en una variación de resistencia, con valores mayores o menores según la disponibilidad de electrones libres [280].

El cambio de resistencias en óxidos metálicos, ocasionado por la interacción entre la molécula de gas y la superficie del semiconductor, implica un proceso de adsorción de gas, reacción superficial y desorción de gas [281]. Otro aspecto importante en los semiconductores óxidos metálicos es el límite del contorno de grano del material, ya que, en los semiconductores tipo P, este es un canal de baja resistencia para el movimiento de los huecos, lo cual beneficia su movilidad. Teniendo en cuenta que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un semiconductor en el que la concentración de huecos determina la conductividad eléctrica, en este tipo de semiconductor hay especies de oxígeno  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  adsorbido en la superficie de la espinela, las cuales se forman gracias a los electrones en la superficie del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que son capturados por el oxígeno absorbido, tal como se observa en las Ecuaciones 6.1 - 6.4. Puede haber acumulación de huecos en la superficie de la espinela de cobalto, como se observa en la Figura 6-1.





Otros autores informan que las especies de  $\text{O}^-$  ocupan una posición dominante en el proceso superficial de adsorción, especialmente a altas temperaturas [282], cuando el sensor a base de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , se expone a una atmosfera de acetona. El  $\text{O}^-$  adsorbido libera los electrones al reaccionar con las moléculas de acetona, de modo que los electrones liberados son neutralizados por los huecos del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , ocasionando una disminución en la concentración de huecos y un aumento en la resistencia en el material. Este proceso es explicado por la Ecuación 6.5. De acuerdo con las investigaciones realizadas, la respuesta de un sensor está estrechamente relacionada con la barrera de potencial en la región de carga espacial de las uniones. Para los semiconductores tipo P, el nivel de Fermi tiende a volverse más bajo que el potencial redox, y el campo eléctrico formado en la región de carga espacial resulta en una flexión de banda que actúa como una barrera para la recombinación de los portadores de carga. Por tanto, con el dopaje generalmente se mejora la flexión de la banda.



**Figura 6-1:** (a) Formación de estructuras electrónicas de núcleo-carcasa en semiconductores de óxido tipo P. (b) y (c) Mecanismo de detección de acetona para el sensor basado en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con Ni. Adaptado de [100].

De acuerdo con lo indicado en los parámetros experimentales, los sensores fabricados con  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$  sintetizados por medio de las técnicas sol-gel e hidrotermal por el método 1 fueron expuestos a vapor de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) y acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), con concentraciones de 10 ppm a 1000 ppm y a temperatura ambiente. Se obtuvieron respuestas muy similares, por lo cual se seleccionó la concentración de 1000 ppm, como se observa en la Figura 6-2 para las muestras obtenidas por la técnica sol-gel. Se pueden apreciar las variaciones de la resistencia eléctrica en función del tiempo para la detección del vapor de  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  con las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$ . En la gráfica se puede observar la variación de resistencia debido a la adsorción y la reacción de acetona. El sensor se expuso durante 10 segundos ante el vapor y se le permitió un tiempo de 10 segundos de recuperación. Las partes (a) y (c) de la Figura corresponden al cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo de exposición/recuperación. Asimismo, (b) y (d) muestran la ampliación de la zona inicial del proceso de sensado. La resistencia en el sensor se midió continuamente durante los ciclos de flujo de vapor. Esta se calculó aplicando la ley de Ohm ( $R = V/I$ ). La variación de la resistencia puede estar relacionada con la concentración de acetona y se puede resumir como se indica en la Ecuación 6-6:

$$\Delta R(\%) = (R_0 - R)/R_0 \times 100 \quad (6.6)$$

donde  $R_0$  es la resistencia eléctrica del sensor en aire y  $R$  es la resistencia medida en  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . La sensibilidad es un parámetro importante, y la relación anterior de resistencia se utiliza para definir la sensibilidad de los sensores de tipo P. Por lo tanto, la normalización de la resistencia corresponde al rendimiento de detección de  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  del sensor. El flujo del vapor se reguló cerrando y abriendo un conducto.

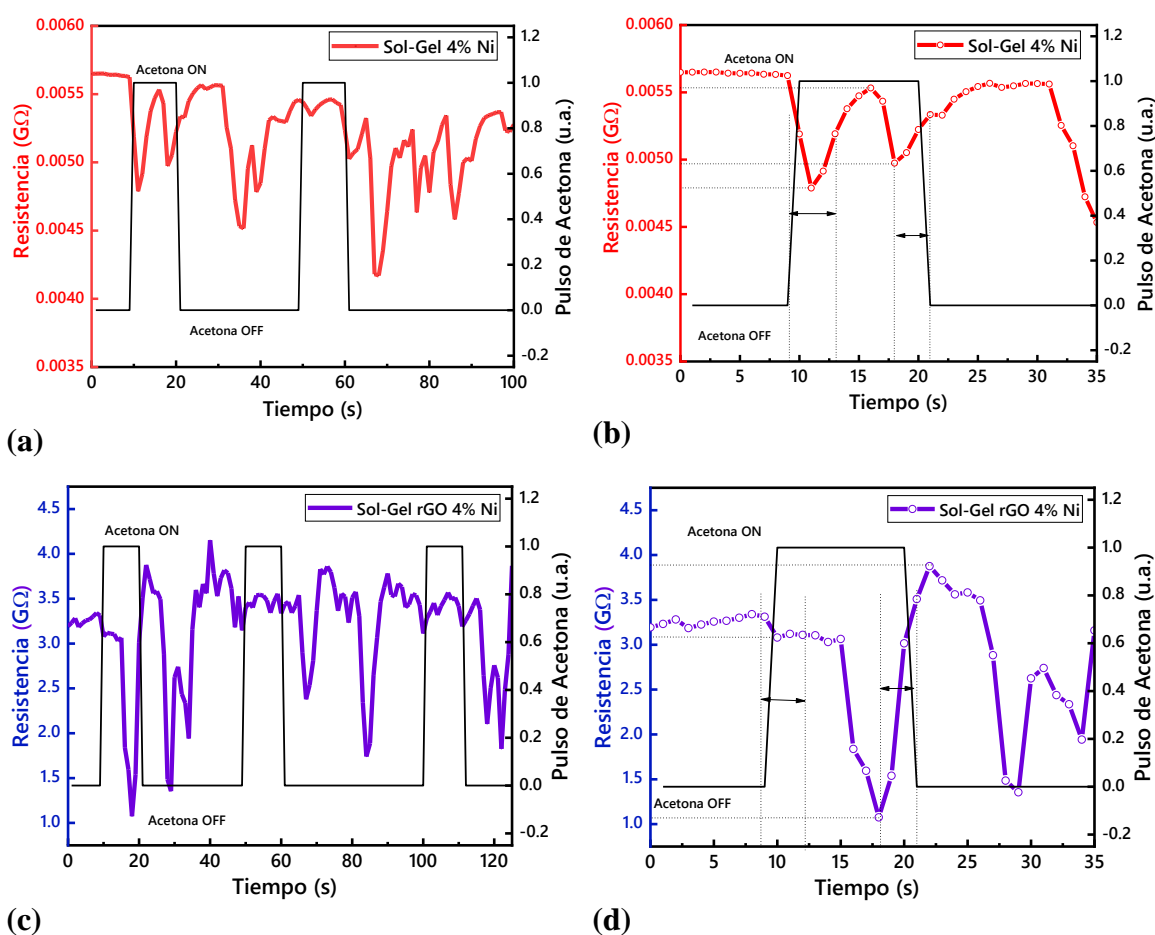
Es importante recordar que el mecanismo de detección de gases de un óxido de metal semiconductor está asociado al cambio de resistencia causado por la adsorción de gas y la reacción en la superficie. Adicionalmente, un factor relevante para mejorar la sensibilidad del material compuesto es la presencia de heterouniones. Para este caso, en el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopado con Ni, los electrones en el nivel de Fermi del níquel migrarán al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hasta alcanzar las condiciones de equilibrio.

El cambio de resistencia eléctrica en el momento de la interacción entre el vapor y la superficie para las dos muestras es evidente, siendo mayor para la muestra dopada con rGO, lo cual está posiblemente relacionado con los cambios en la resistividad eléctrica que modifica este material. Adicional a esto, a temperatura ambiente, el comportamiento del sensor no es el ideal, debido a que, a bajas temperaturas, los vapores no desorben con suficiente velocidad para darle cabida a nuevas moléculas de acetona en las siguientes inyecciones de vapor y uso del sensor.

Es por ello que se considera que las variaciones de resistividad no son tan grandes, debido a que, bajo estas condiciones de temperatura, la superficie del sensor se mantiene saturada de acetona. Al

observar la ampliación de la Figura 6-2, en (b) y (d) se puede encontrar que la resistencia no se mantuvo estable después de la introducción del vapor de acetona –y tampoco en el aire. Además, cuanto mayor es la concentración de acetona inyectada, es posible que se generen errores relacionados con una menor estabilidad del sistema de medición, ya que la inyección de vapor puede causar saturación en la superficie.

La respuesta del sensor de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO}$  muestra una mayor variación de resistencia, así como un mejor tiempo de respuesta (2.7 s) y un menor tiempo de recuperación (3.5 s) ante la exposición a acetona. El cambio en la respuesta en porcentaje ( $\Delta R\%$ ) también es mayor para la muestra con rGO, tal como se muestra en la Tabla 6-1, donde se compara el rendimiento de detección de los sensores a base de muestras obtenidas por la técnica sol-gel.



**Figura 6-2:** Cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo tras la exposición a  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  de un dispositivo sensor con  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$  (técnica sol-gel) ante exposición de vapor de acetona en el rango de 1000 ppm.

El comportamiento en la detección de acetona se puede atribuir a la actividad catalítica efectiva de iones de  $\text{Co}^{2+}$  en la estructura espinela. Diversos autores sugieren que estos iones en la superficie de las muestras de óxido de cobalto espinela derivan en mejoras en la detección de gases [283]. Según la literatura, la conductividad eléctrica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro es baja [284], lo cual limita el desarrollo de

sensores de gas con un mayor rendimiento. Al agregar rGO a las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , se esperaba que mejorara el rendimiento de detección, ya que la estructura del grafeno genera más sitios activos para la reacción de detección y, por lo tanto, disminuye el tiempo de respuesta. Sin embargo, a esta temperatura, el grafeno también permanece saturado de acetona durante más tiempo.

**Tabla 6-1:** Comparación de respuesta de detección de sensores expuestos a vapor acetona de las muestras obtenidas por el método sol-gel. Respuesta en tiempo y en porcentaje.

Método	Muestra	Respuesta en tiempo (s)	Respuesta (%)
Sol-gel	$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ x = 4 %	3.0	14.5
	$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ x = 4 % + rGO	2.7	48

En estado de equilibrio termodinámico, es posible que se formen heterouniones en la interface de ambos óxidos, permitiendo que la banda de la misma aumente y forme una capa de agotamiento de electrones y huecos entre el óxido de cobalto y el rGO [285]. La capa hace que el material compuesto tenga una alta resistencia en atmósfera de aire, y, una vez expuesto al vapor de acetona, las moléculas adsorbidas en la superficie del óxido disminuyen la resistencia. Con las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel y rGO, se pudo evaluar el efecto del óxido de grafeno en la detección de vapor de acetona. De acuerdo con el análisis realizado, el rGO tiene alta movilidad electrónica, mayor conducción y mayor cantidad de sitios activos, lo cual permite una mejora en la detección de acetona.

Las Figuras 6.3 (a) y (c) corresponden al cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo de muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % + rGO obtenidas por la técnica hidrotermal, así como la ampliación de la zona inicial en (b) y (d). Se observa que la resistencia eléctrica es mayor en comparación con las muestras obtenidas por el método sol-gel. Se observa una mayor estabilidad en la muestra con rGO; para la muestra sin rGO, la variación de la resistencia con el tiempo es muy inestable, llegando a mejorar un poco después de 60 s.

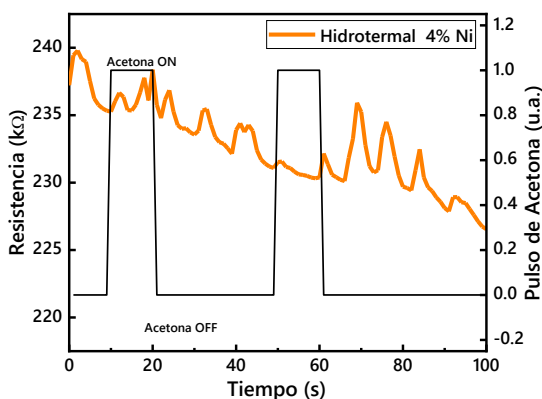
El tiempo de respuesta sigue siendo mejor para la muestra de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % + rGO. Sin embargo, la respuesta de sensado es baja. Estos resultados indican que hay una variación en el valor de las resistencias, siendo mayor para las muestras obtenidas mediante la técnica hidrotermal. En la Tabla 6-2 se observa el tiempo de detección de sensores, donde la respuesta es de 3.09 y 1.90 s para las muestras  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % + rGO respectivamente. En estudios futuros, se propone tomar medidas con variación de temperatura en las muestras, *i.e.*, desde temperatura ambiente hasta unos 280 °C, y variando la concentración de vapor para cada condición. El comportamiento de los óxidos de metal de transición en la detección de gases está directamente relacionado con la composición química, el estado de superficie, la valencia elemental y una mayor área superficial.

Es importante tener en cuenta que el efecto sinérgico mejorado de óxido de cobalto, níquel y óxido de grafeno reducido puede mejorar las conexiones interfaciales covalentes Ni-O-C y Co-O-C. Por tanto, la interacción entre los orbitales del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  y el óxido de grafeno reducido puede llegar a desplazar las parejas redox  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  al extremo  $\text{Ni}^{2+}$  en la superficie [274].

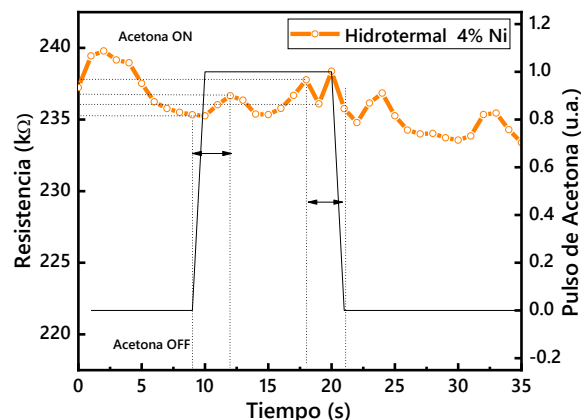
Es posible evidenciar un valor de resistencia relevante ( $239.4 \text{ k}\Omega$ ) para las muestras obtenidas por medio de la técnica hidrotermal.

**Tabla 6-2:** Comparación de respuesta de detección de sensores a vapor acetona de las muestras obtenidas por el método hidrotermal. Respuesta en tiempo y en porcentaje.

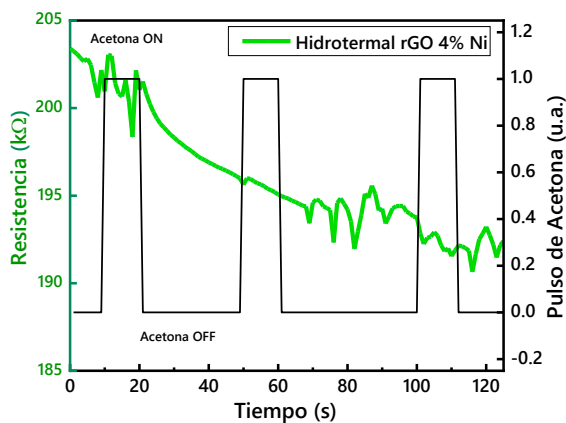
Método	Muestra	Respuesta en tiempo (s)	Respuesta (%)
Hidrotermal	$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4\%$	3.09	5
	$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 4\%$ +rGO	1.90	3



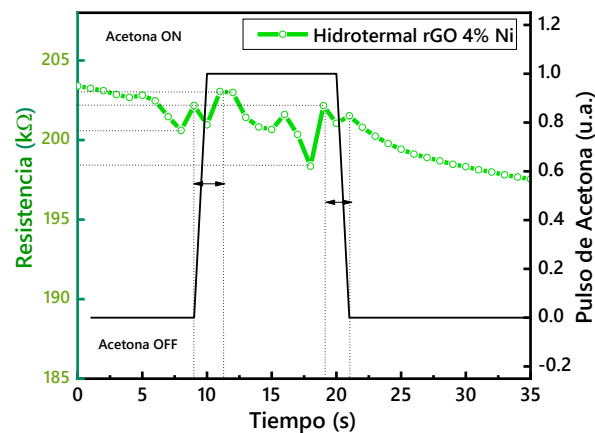
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 6-3:** Cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo de un dispositivo sensor con  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO ante la exposición al vapor de acetona en el rango de 1000 ppm obtenidos por la técnica hidrotermal.

En cuanto a detección de gases, el dopaje con níquel en la estructura espinela de cobalto permite una mejora en las propiedades de detección. Los iones  $\text{Ni}^{2+}$  actúan como sitios catalíticos, permitiendo la reacción de oxidación. Adicionalmente, la formación de uniones de dos óxidos p-p en la interface de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  aumentó el espesor de agotamiento de la carga, lo cual permite mejorar el cambio de resistencia en función del ambiente. El dopaje con  $\text{Ni}^{2+}$  influye en los estados de oxidación del Co, haciendo que más iones de  $\text{Co}^{3+}$  se convirtieran en  $\text{Co}^{2+}$ , con una mayor capacidad para catalizar especies gaseosas. De acuerdo con Lin *et al.* [286] el proceso de detección se produce en los diferentes sitios del material de detección y, por lo tanto, el rendimiento está relacionado con la morfología, lo que contribuye a aumentar los sitios activos de superficie, acelerar las velocidades de respuesta y mejorar la difusión de gases, se atribuye el mejor rendimiento de sensado en la muestra (c) posiblemente relacionado con la morfología obtenida tipo nanoflor.

### 6.1.2 Método 2

Con el fin de evaluar la respuesta sensible de las muestras con mejor área superficial y en una configuración distinta, se desarrollaron los sensores que se muestran en la Figura 6-4, el primero con superficie de vidrio y el segundo con cerámica de alúmina, con el fin de lograr tolerancia a altas temperaturas, como se indicó en los detalles experimentales. La respuesta de un sensor de gas depende de algunos parámetros clave como el área específica, el tamaño de las partículas, la temperatura de detección, los estados superficiales, la adsorción y su estructura. Por tanto, nuevamente se emplearon las muestras que obtuvieron los mejores resultados en cuanto al análisis de área superficial específica.

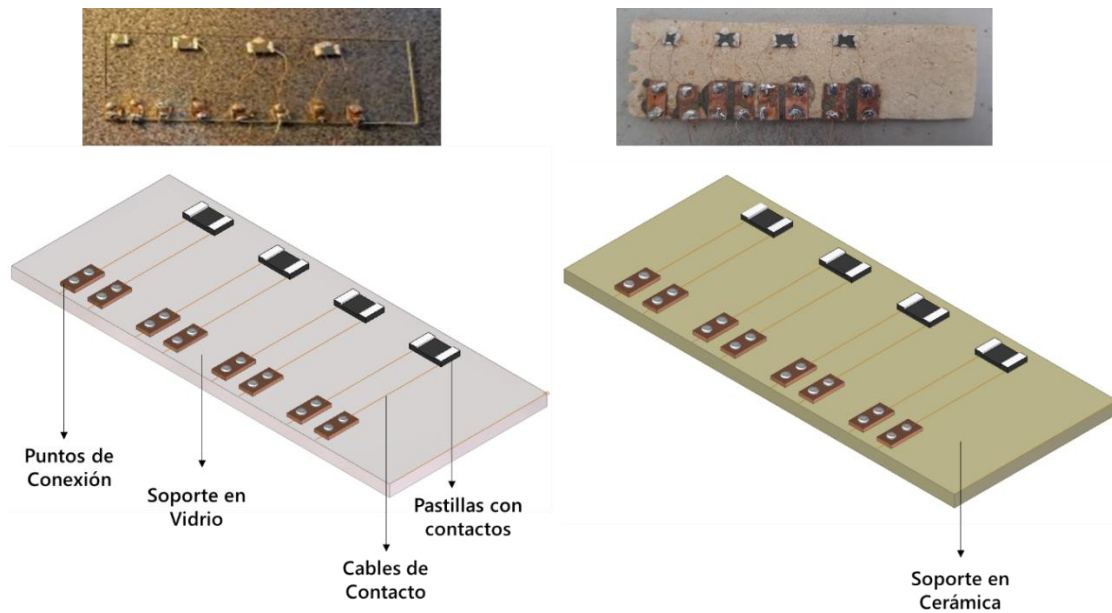


Figura 6-4: Desarrollo de sensores.



En la Figura 6-5 se observan las respuestas de detección de acetona a temperatura ambiente de los cuatro sensores sintetizados mediante las técnicas sol-gel en (a)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO y (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$ ; e hidrotérmico en (c)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO. La respuesta de detección aumentó para la muestra (a), que contiene rGO, posterior a la exposición a una concentración de aproximadamente 1000 ppm de acetona. Esto se evidenció en una variación en la resistencia de la superficie. En contraste, se observó una baja respuesta para el resto de los sensores, a pesar de que la concentración de vapor fue la misma, posiblemente relacionada con la ausencia de rGO en el caso de (b) y (c).

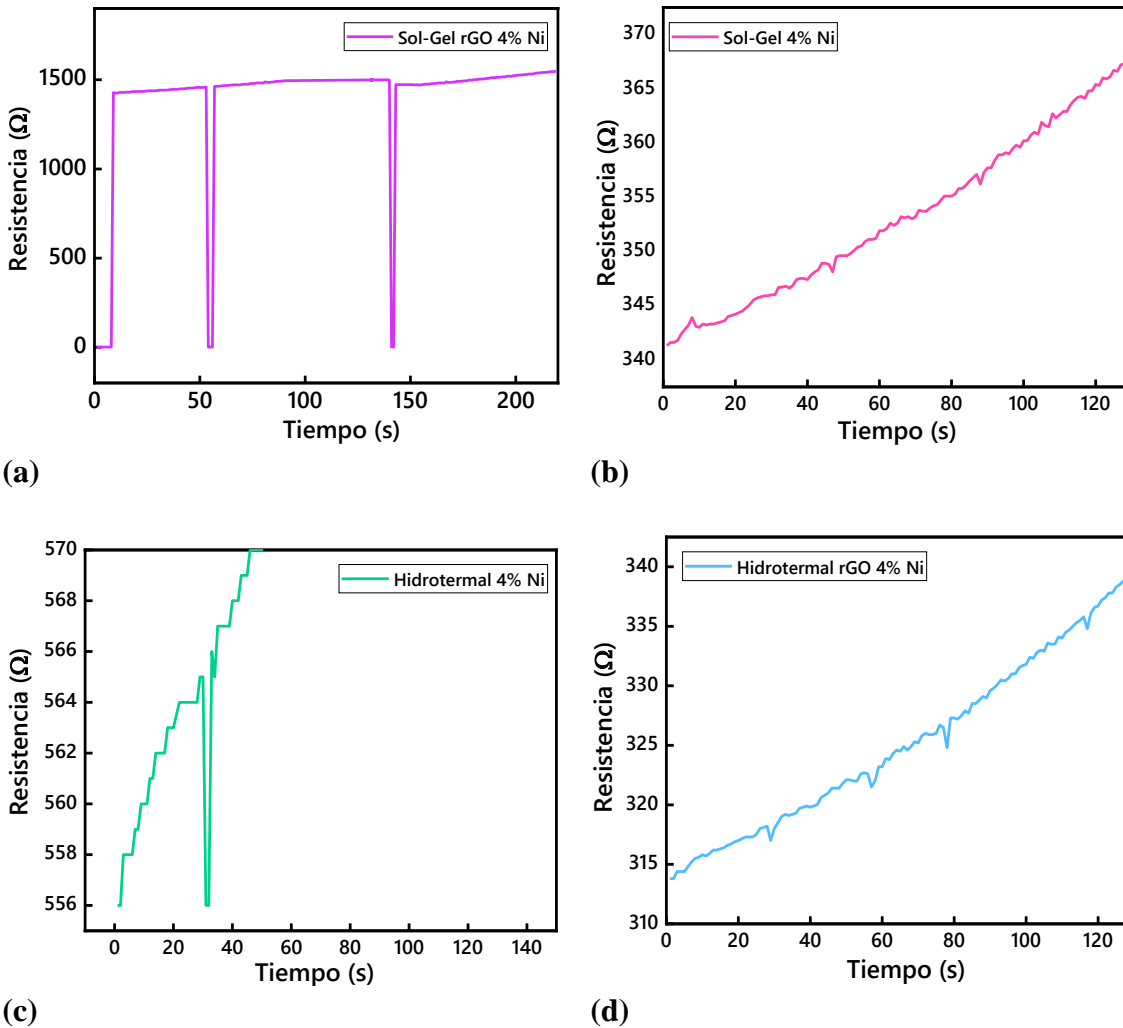
De acuerdo con los resultados obtenidos, este sensor, que contiene rGO obtenido por la técnica sol-gel, mostró el comportamiento más estable de respuesta/recuperación en comparación con los demás sensores elaborados. Algunos autores afirman que el grafeno mejora la porosidad y el área superficial de algunos óxidos de metal, lo cual puede mejorar el rendimiento del sensor. Además, este proporciona los canales para que las moléculas de gas se transporten [287]. La razón de esto corresponde a altos valores de conductividad eléctrica y concentración de portadores, gracias a la reducción de granos de óxido inducida por el rGO. es un posible comportamiento de los sensores mostrados en (a) y (d) Un aumento en la cantidad de grafeno reducido puede llegar a mejorar la conductividad notablemente (hasta 250 veces) [288].

El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tiene un estado de oxidación variable, lo cual genera una rica adsorción de oxígeno en la superficie a temperaturas relativamente bajas. Esto ayuda en el proceso de detección de gases. Adicionalmente, la inserción completa de iones de  $\text{Ni}^{2+}$  en la estructura del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y la posterior introducción de rGO permiten la formación de la heterounión p-p entre el óxido de grafeno reducido y la espinela de cobalto. A su vez, el nivel de Fermi de rGO es más alto que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , por lo que el rGO captura electrones de la espinela de cobalto y los huecos se transfieren en dirección opuesta. En consecuencia, el nivel de Fermi es igual, y se genera el contacto óhmico entre rGO y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [289], es posible que este comportamiento haya ocurrido para las muestras sintetizadas.

La introducción de rGO contribuye a reducir la resistencia del sensor en el aire. Mientras está en la atmósfera del gas reductor, el rGO es conductor, lo que permite aumentar su resistencia, por lo cual la respuesta mejora. En el caso de la muestra (d) ( $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO), la respuesta sensible también fue baja, a pesar de contar con grafeno reducido. Es posible que los precursores empleados y el método de síntesis no tuvieran el efecto esperado en la arquitectura jerárquica o la absorbancia en la superficie del material.

Es posible que el mecanismo de detección iniciara cuando el oxígeno se adsorbió en la superficie del óxido y las moléculas de oxígeno adsorbieron los electrones, sin generar una disminución en la conductividad del sensor. El gas que debió interactuar con los átomos de oxígeno adsorbidos, liberando electrones en el sensor, no produjo la interacción que se esperaba.

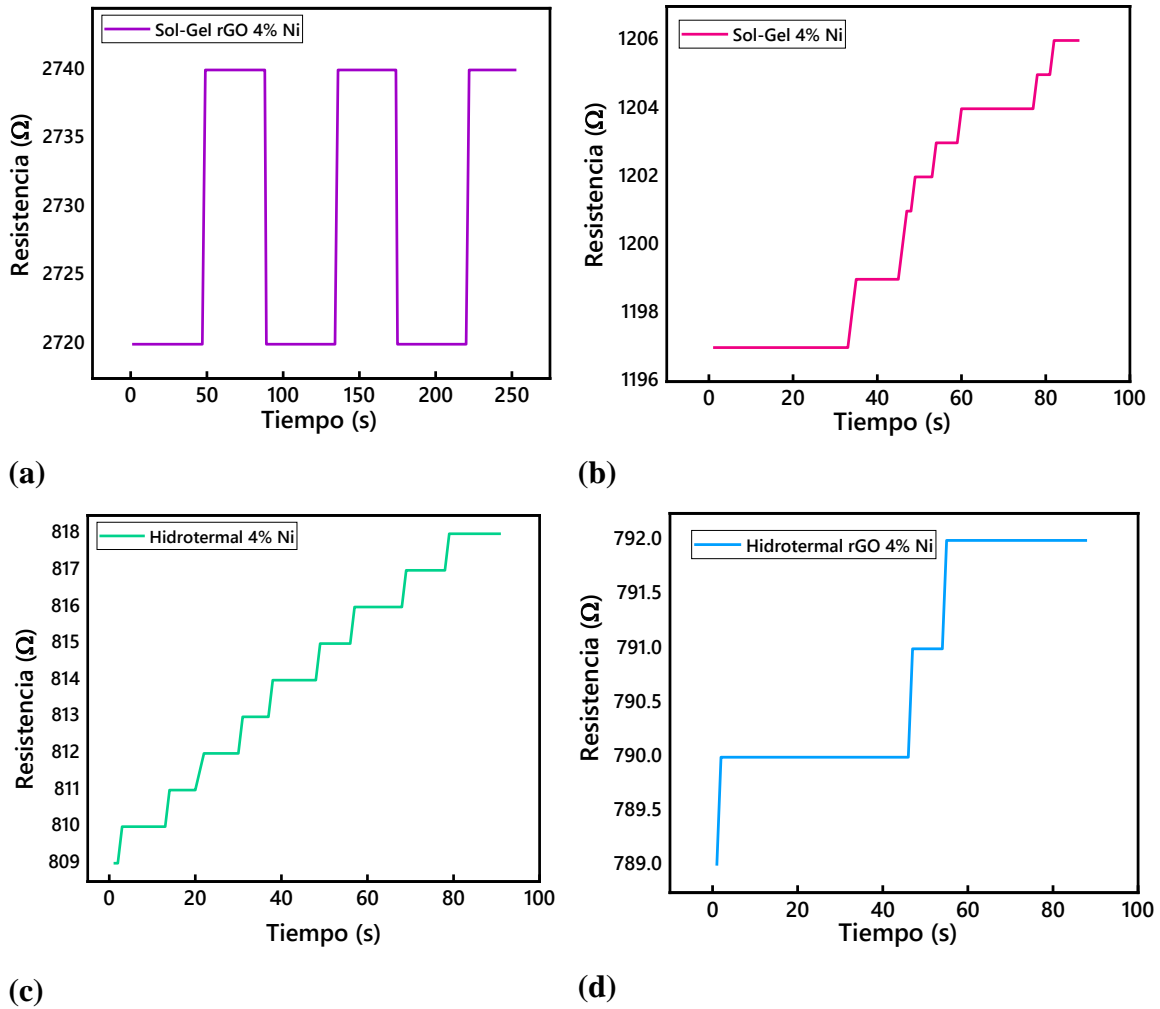
Cuando los compuestos cobalto/grafeno están en el aire, los electrones se transfieren al oxígeno químico adsorbido, dejando más agujeros en el material. Una vez que los compuestos son expuestos a las moléculas de vapor de acetona, el proceso de reacción conduce a un mayor aumento de la resistencia del material.



**Figura 6-5:** Cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo de un dispositivo sensor obtenido mediante la técnica sol-gel con (a)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO y (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y mediante la técnica hidrotermal con (c)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO ante la exposición al vapor de acetona en el rango de 1000 ppm a 200 °C.

Con el fin de evaluar el comportamiento de los sensores con la temperatura, se determinó el cambio de resistencia eléctrica en función del tiempo a 200 °C en una concentración de 1000 ppm de acetona (Figura 6-6) para muestras obtenidas mediante las técnicas sol-gel con (a)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO y (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$ ; e hidrotermal con (c)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO.

Las respuestas indican que, para (a), nuevamente el comportamiento del sensor tiene una tendencia uniforme en el cambio de la resistencia tras la exposición a acetona. A su vez, en el caso de (b), (c) y (d), la tendencia fue creciente a medida que avanzaba la prueba. En general, los sensores muestran alta sensibilidad a temperatura elevada, y algunos informes sugieren sensibilidad a temperatura ambiente [242].



**Figura 6-6:** Cambio en la resistencia eléctrica en función del tiempo de un dispositivo sensor obtenido mediante la técnica sol-gel con (a)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO y (b)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$ ; y mediante la técnica hidrotermal con (c)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y (d)  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO ante la exposición al vapor de acetona en el rango de 1000 ppm a una temperatura de 200 °C.

Es posible indicar que la temperatura influyó en las muestras, pues no fue homogénea en todos los casos. Sin embargo, se puede observar que cada pulso de acetona reflejó un cambio de resistencia creciente en función del tiempo.

## 6.2 Evaluación Bactericida

Respecto a los resultados de área superficial específica, se seleccionaron las muestras con mejores condiciones para sensado y se hicieron ensayos adicionales con el fin de determinar las propiedades bactericidas del óxido de cobalto dopado con níquel y óxido de grafeno reducido. Los valores para las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  son menores que los de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$ , lo que indica que la técnica sol-gel obtuvo la respuesta bactericida más alta y puede llegar a generar una reactividad superficial mayor.

Por medio de intercambios genéticos y mutaciones cromosómicas, las bacterias han logrado mecanismos eficientes para enfrentarse a los antibióticos [290]. Según el informe de la Organización Mundial de la Salud, las bacterias *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* han mostrado resistencia a varios antibióticos comunes en más del 50 % de los casos presentados [291]. Con el fin de desarrollar nuevos agentes antibacterianos, se han utilizado péptidos antimicrobianos, polímeros catiónicos y nanomateriales a base de carbono, metales y óxidos metálicos [292].

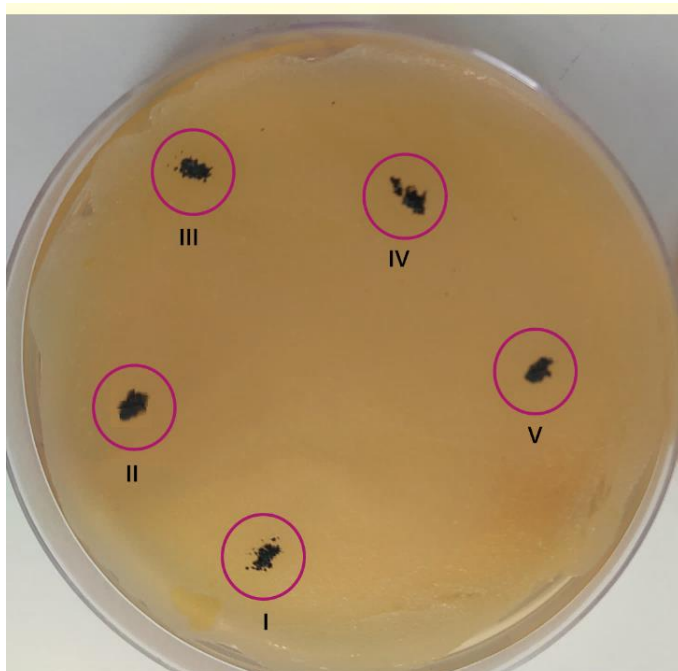
En el marco de un análisis de susceptibilidad antibiótica de las bacterias patógenas *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* mediante el método de difusión en disco de antibióticos, se observó que el 94 % de *Escherichia coli* eran resistentes a cefixima y solo 37 % a gentamicina. *Staphylococcus aureus* mostró resistencia a la azitromicina (100%) y a la amoxicilina-ácido clavulánico (49%) [293]. El objetivo de las investigaciones en la actualidad es encontrar nuevos materiales antimicrobianos capaces de penetrar las células bacterianas y reemplazar a los antibióticos tradicionales, una tarea para nada sencilla [294]. El óxido de cobalto se ha convertido en un compuesto viable para el análisis bactericida, especialmente cuando se sintetiza con otros elementos [295].

### **Escherichia coli (Gram negativa)**

*E. coli* es una bacteria capaz de sobrevivir durante períodos de tiempo variables en hábitats acuáticos y terrestres. Es responsable de causar enfermedades intestinales e intoxicación alimentaria, así como una enfermedad infecciosa de gran preocupación. Algunas investigaciones recientes han logrado la síntesis de nanomateriales para analizar la inactivación catalítica y la actividad bactericida de *E. coli* con diferentes materiales. Wang *et al.* [296] prepararon nanocubos de  $\text{CeO}_2$  dopados con plata ( $\text{Ag/CeO}_2$ ), indicando que, con un pequeño dopaje de Ag, la actividad bactericida aumentó considerablemente con el aumento de capacidad de oxidación.

A su vez, algunos estudios han reportado el desarrollo de una prueba visual semicuantitativa para *E. coli* en una columna de separación con una alta sensibilidad de detección [182]. Los nanocompuestos semiconductores de  $\text{ZnO-SnO}_2$  preparados mediante síntesis de sal de polímero muestran un alto efecto antibacteriano contra estas bacterias Gram negativas, el cual aumenta con el contenido de  $\text{SnO}_2$  y está relacionado con la disminución de los tamaños de los nanocristales de ZnO y un aumento

de área superficial específica [297]. Esta investigación analizó la actividad bactericida de micropartículas de gel  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  sintetizadas mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal, así como del gel  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$ . En la Figura 6-7 se observa la distribución de muestras esparcidas en la placa. Los ensayos indicaron que las mejores condiciones se obtienen de acuerdo con análisis de área superficial específica. I y II corresponden a las muestras obtenidas mediante la técnica sol-gel con  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$ . III a V representan las muestras obtenidas mediante la técnica hidrotermal, y la muestra IV corresponde a la repetición de la muestra III.



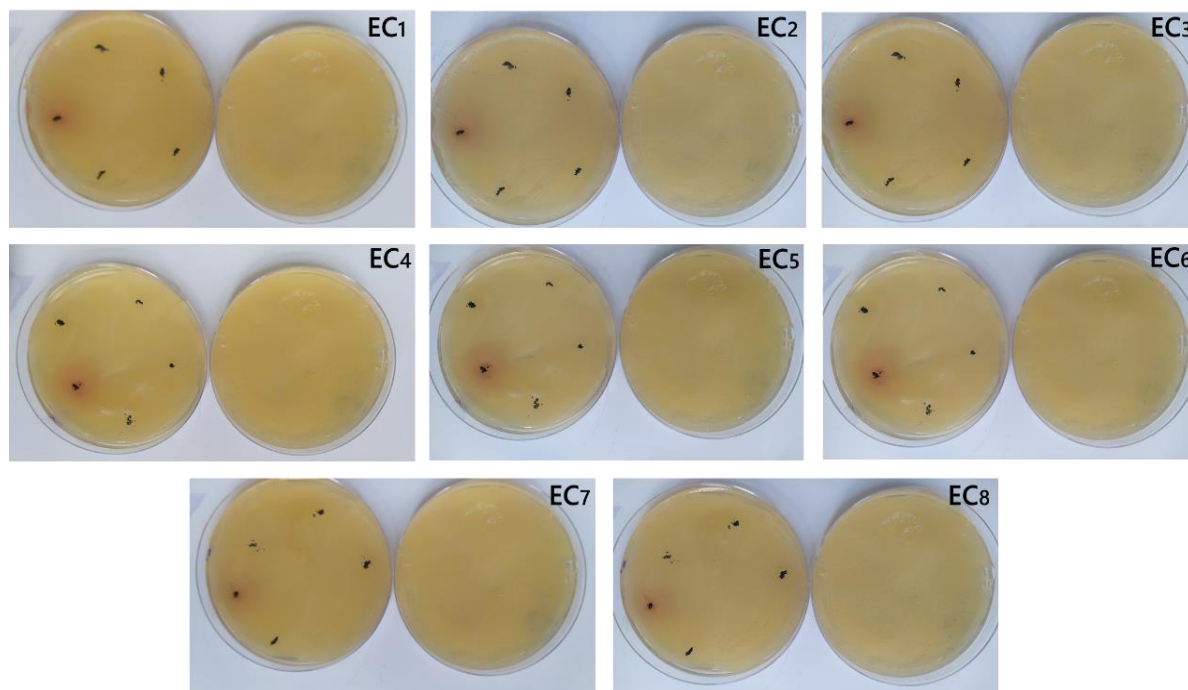
- I.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  – sol-gel**
- II.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$  – sol-gel**
- III.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  – hidrotermal**
- IV.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$   $\text{R}_1$  – hidrotermal**
- V.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$  – hidrotermal**

**Figura 6-7:** Distribución de muestras obtenidas mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal para análisis bactericida de *E. coli* Gram negativa.

La comparación de la respuesta bactericida ante *E. coli* de las muestras de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$  se llevó a cabo con el fin de verificar la efectividad del material. Se analizó la respuesta bactericida con tres pruebas simultáneas bajo las condiciones descritas de  $\text{EC}_1$  a  $\text{EC}_8$  en la Figura 6-4. La muestra  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\% + \text{rGO}$ , denotada con II, tuvo la mejor respuesta bactericida, evidenciada en la formación de un halo alrededor de la muestra. Este comportamiento antibacteriano se puede atribuir principalmente a la incorporación de rGO, un tamaño de partícula menor y una mayor área superficial.

Se puede diferenciar visualmente el halo de inhibición rojizo generado alrededor de la muestra óptima para actividad bactericida. Los cálculos del tamaño del halo de inhibición para la muestra II indican un diámetro que varía entre 0.43 y 0.55 cm, tal como se indica en la Tabla 6-3. Las muestras obtenidas por la técnica hidrotermal presentan un desempeño bactericida bajo, posiblemente relacionado con la aparición de fase secundaria de NiO debido a la segregación de níquel, así como

al tamaño de partícula y la relación superficie volumen diferentes en relación con la muestra obtenida mediante la técnica sol-gel.



**Figura 6-8:** Comparación del efecto bactericida ante *E. coli* de muestras obtenidas mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal.

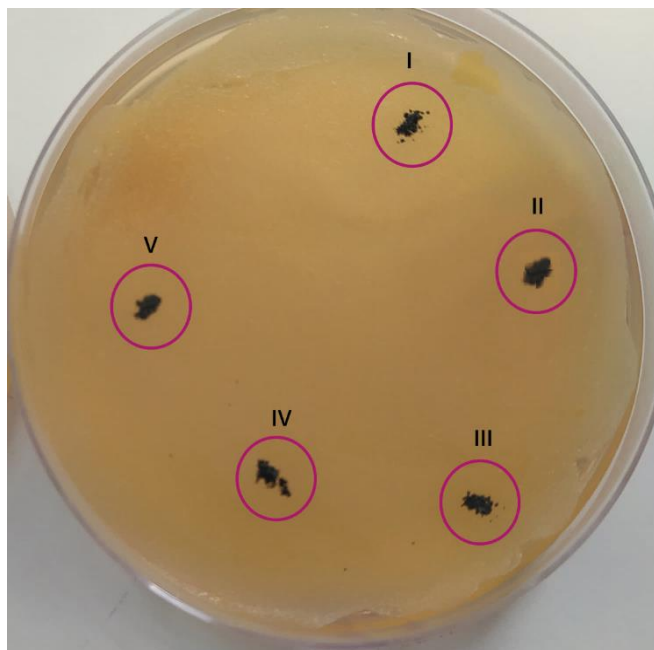
**Tabla 6-3:** Cálculo del diámetro del halo de inhibición de la muestra II de *E. coli*.

Prueba	Diámetro (cm)	Error
1 <sup>a</sup> .	0.43	±0.10
2 <sup>a</sup> .	0.55	±0.16
3 <sup>a</sup> .	0.43	±0.17

Moradpoor *et al.* [290] realizaron una evaluación de las propiedades antibacterianas de nanopartículas de óxido de cobalto, indicando una reducción significativa en la formación de colonias de bacterias Gram positivas y negativas. El mecanismo de acción preciso de las nanopartículas de óxido de cobalto que elimina a las bacterias patógenas aún no es claro y se encuentra en fase de estudio. Sin embargo es posible que los mecanismos de acción de otras nanopartículas, que incluyen la liberación de iones metálicos tóxicos, el daño a la membrana celular y la inducción de estrés rotativo, puedan generar propiedades antimicrobianas en nanopartículas de óxido de cobalto [298].

### *Staphylococcus aureus* (Gram positiva)

La Figura 6-9 presenta la distribución de muestras para la evaluación de la capacidad bactericida ante *S. aureus* (Gram positiva) de las muestras con  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % y  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % + rGO. Nuevamente se indica la distribución de muestras en la placa, siendo la misma que en el caso de los análisis realizados con la bacteria *E. coli*. A su vez, para *S. aureus* se realizan tres pruebas simultáneas para establecer la evolución del cultivo, y las muestras se enumeran de SA<sub>1</sub> a SA<sub>8</sub>.

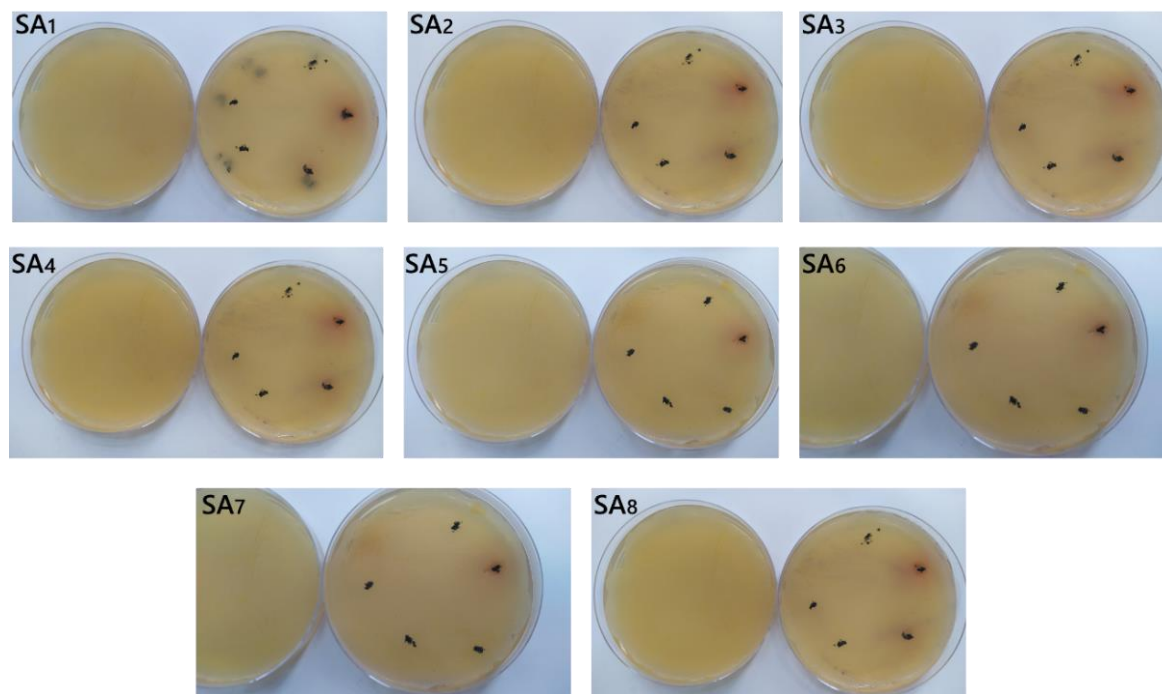


- I.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % – sol-gel
- II.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % + rGO – sol-gel
- III.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % – hidrotermal
- IV.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % R<sub>1</sub> – hidrotermal
- V.  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % + rGO – hidrotermal

**Figura 6-9:** Distribución de las muestras obtenidas mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal para el análisis bactericida de *S. aureus* (Gram positiva).

*Staphylococcus aureus* es una bacteria capaz de penetrar las capas epidérmicas de la piel, ingresando al torrente sanguíneo, los pulmones, las articulaciones e incluso los huesos, llegando a provocar la muerte [299]. Con gran capacidad de resistencia a efectos de antibióticos, es más fuerte que cualquier otro patógeno humano, y puede aclimatarse a los nuevos medicamentos antimicrobianos, con un mecanismo único de resistencia a nuevos antibióticos como la penicilina, la metilicina y la daptomicina, entre otros [300].

La Figura 6-10 muestra la comparación de los análisis bactericidas obtenidos, indicando nuevamente que la muestra correspondiente a  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % +rGO, denotada con II, tuvo una respuesta altamente efectiva contra *S. aureus*, con una zona aproximada de inhibición de 0.70 a 0.75 cm de diámetro, tal como se observa en la Tabla 6-4. Esto indica una excelente actividad antibacteriana. Nuevamente, la influencia del tamaño de partículas y el área superficial específica confirma la incidencia en la inhibición de la bacteria. Es posible que las nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  logren adherirse a la superficie bacteriana a través de interacciones electrostáticas de Van Der Waals, hidrófobas o de receptor-ligando [301].



**Figura 6-10:** Comparación del efecto bactericida ante *S. aureus* de las muestras obtenidas mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal.

**Tabla 6-4:** Cálculo del diámetro del halo de inhibición de la muestra II – *S. aureus*.

Prueba	Diámetro (cm)	Error
Primera	0.72	±0.14
Segunda	0.70	±0.13
Tercera	0.75	±0.16

En general, los óxidos metálicos tienen capacidad antibacteriana gracias a su ductilidad, estabilidad química y robustez durante períodos de tiempo más largos, lo cual es ideal para combatir agentes antimicrobianos. Asistidos por microondas, Alsharaeh *et al.* [302] sintetizaron nanocompuestos de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ , indicando una notable actividad antibacteriana contra *E. coli*, que no se observa de manera individual. El porcentaje de dopaje con óxido de grafeno reducido es de 8 %. Algunas nanopartículas destruyen las especies de oxígeno y provocan la muerte bacteriana. Por tanto, la composición del óxido tiene un papel importante en la inhibición del crecimiento bacteriano. Esto, debido a una fuerza electrostática de unión con el microorganismo, evidenciada en el diámetro de la zona de inhibición, que fue mayor en la tercera prueba (0.75 cm de diámetro), de acuerdo con la Tabla 6-4 [303]. En función de los resultados obtenidos, la muestra obtenida por la técnica sol-gel  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  +rGO tuvo el mayor efecto bactericida ante *E. Coli* y *S. aureus* posiblemente relacionado con la microestructura, la forma y el tamaño del compuesto.

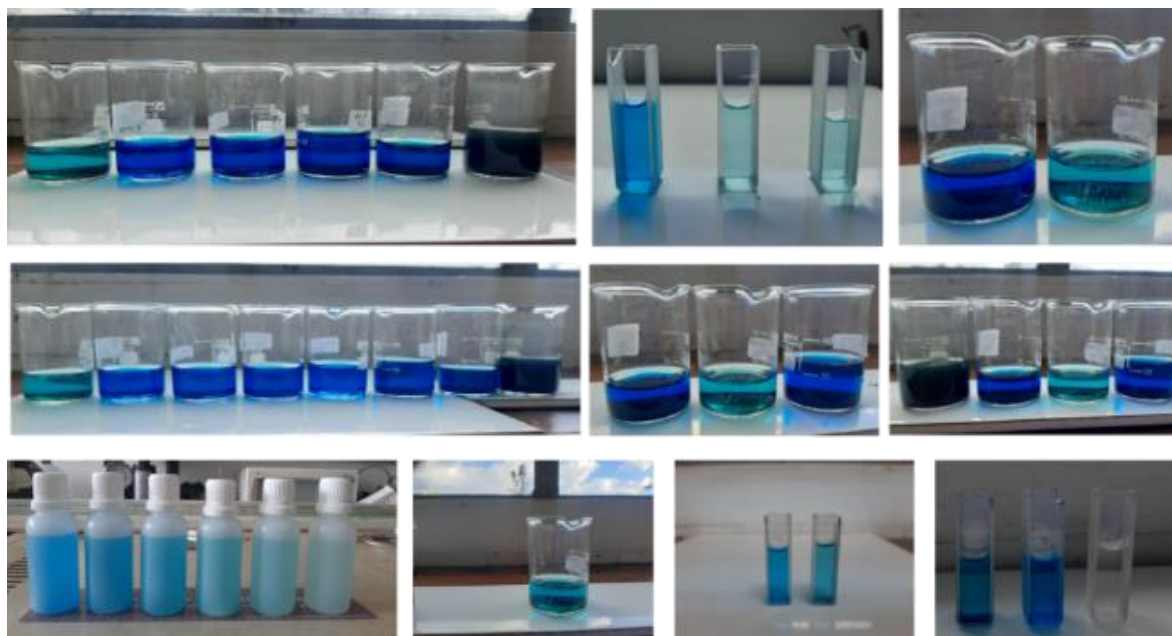


### 6.3 Absorción de Contaminantes

Los semiconductores emplean luz ultravioleta o luz visible para producir reacciones de reducción y oxidación a través de fotocatalisis heterogénea. Esto incluye la foto-descomposición de contaminantes orgánicos potencialmente riesgosos como los colorantes orgánicos, que tienen un efecto tóxico en diferentes medios. El uso de dopantes en semiconductores tiene un efecto mejorado en la actividad fotocatalítica para mitigar los efectos generados por los contaminantes [304].

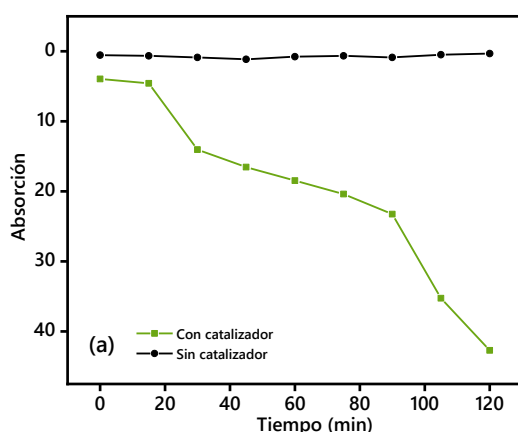
El óxido de grafeno reducido mejora significativamente en combinación con materiales semiconductores respecto a la absorción fotocatalítica de contaminantes objetivo. Esto, debido a huecos fotogenerados y a la disminución de recombinación de pares electrón-hueco, actuando como un soporte sólido mediador que disminuye la movilidad de electrones fotogenerados, llevando a una separación efectiva de portadores de carga fotoinducidos y generando un alto rendimiento fotocatalítico, mayor al que podría dar solo el óxido de cobalto con estructura espinela [305].

La reacción generada en fotocatalisis se lleva a cabo entre las moléculas adsorbidas y los pares electrón-hueco fotogenerados y excitados por fotones con igual o mayor energía que la banda prohibida del semiconductor. Esto produce radicales altamente oxidantes, por lo que las moléculas orgánicas presentes en la solución se oxidan con facilidad [306]. En la Figura 6-11 se observan las imágenes del proceso de absorción de azul de metileno (AM) para muestras con y sin catalizador obtenidas mediante las técnica sol-gel e hidrotermal.



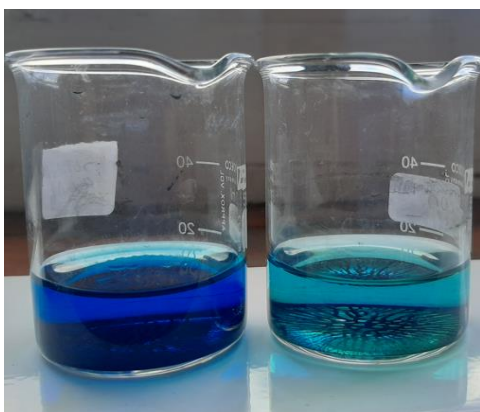
**Figura 6-11:** Imágenes del proceso de absorción fotocatalítica.

Las nanopartículas de óxido de cobalto son consideradas eficientes para la absorción fotocatalítica en colorantes a través del dopaje con otros compuestos. Un área superficial específica alta puede generar sitios de coordinación superficial más insaturados, incrementando así los sitios de reacción fotocatalítica. En la presente investigación se analizó el comportamiento del fotocatalizador de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  para la absorción del colorante azul de metileno, que actualmente se considera difícil de eliminar mediante el procesamiento convencional. Las Figuras 6-12 y 6-13 presentan las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4 - 4\% \text{ Ni} + \text{rGO}$  obtenidas por medio de las técnicas hidrotermal y sol-gel que se probaron bajo luz ultravioleta. En el caso de los colorantes de tipo orgánico, la absorción se da a partir de la formación de pares electrón-hueco en la superficie, lo que proporciona un alto número de sitios de adsorción para las moléculas de azul de metileno (AM) [33].



De acuerdo con la gráfica de la Figura 6-12 (a), la presencia de  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4\%$  + rGO mejoró la eficiencia en absorción fotocatalítica de azul de metileno (AM) bajo luz ultravioleta en las muestras con fotocatalizador de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni} + \text{rGO}$ , con resultados de 42.69 % para 120 minutos, lo cual está relacionado con la mayor área superficial BET del nanocompuesto sintetizado.

(a)



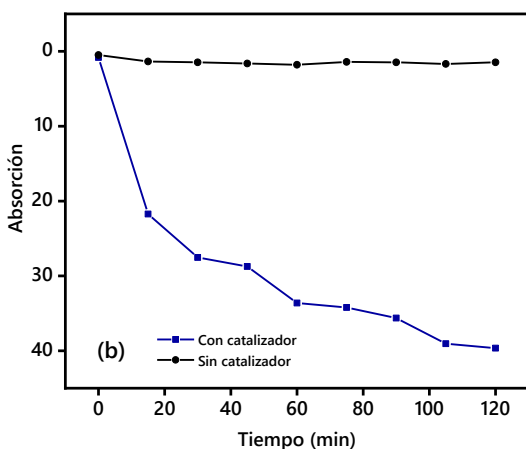
(b)

Según los resultados, es posible inferir que la sinergia de los compuestos basados en semiconductores de óxido de cobalto y níquel con óxido de grafeno reducido tiene un gran efecto en el rendimiento de la absorción fotocatalítica bajo luz ultravioleta. El AM en la solución se difunde en la superficie de las partículas del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4 - 4\% \text{ Ni} + \text{rGO}$  y se adsorbe en los sitios activos en el paso de adsorción, tal como se observa en la parte (b).

**Figura 6-12:** (a) Absorción de azul de metileno de las muestras con fotocatalizador de  $\text{Co}_3\text{O}_4 - 4\% \text{ Ni} + \text{rGO}$  hidrotermal. (b) Muestras obtenidas en la prueba.

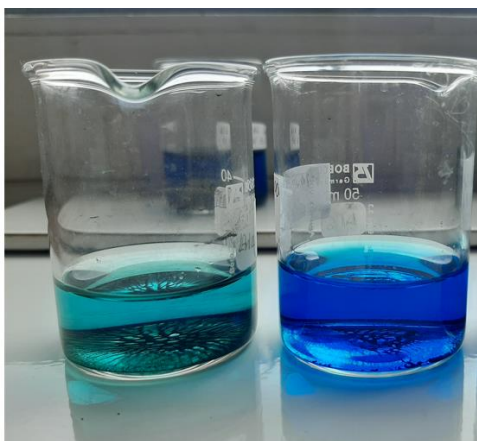
Según los resultados obtenidos, las muestras con dopaje de níquel son mesoporosas y favorecen la absorción previa a la oxidación en el proceso fotocatalítico. Por lo tanto, los cambios en el tamaño de poro y el área superficial son muy importantes en la absorción de AM.

El azul de metileno es una molécula grande y no puede difundirse en microporos pequeños, incluso si la muestra tiene un área de superficie alta. Por esta razón, es importante tener en cuenta la influencia del tamaño del poro en el rendimiento catalítico [307].



La Figura 6-13 (a) muestra el porcentaje de absorción de AM de las muestras con fotocatalizador de óxido de cobalto  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$   $x = 4$  % + rGO y sin fotocatalización bajo luz ultravioleta. Los resultados indican que, en 120 min, se degradó aproximadamente el 40 % del colorante AM.

(a)



(b)

La absorción de colorantes orgánicos se produce por los electrones y huecos que se generan en la superficie del fotocatalizador cuando este es irradiado con luz ultravioleta o visible, los cuales actúan como reductores y oxidantes de las especies colorantes. Por esto es importante que el material fotocatalizador tenga una buena área superficial que proporcione una elevada cantidad de sitios activos para la absorción de las moléculas de azul de metileno, tal como se observa en la parte (b).

**Figura 6-13:** (a) Absorción de azul de metileno de las muestras con fotocatalizador de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  4 % Ni + rGO mediante sol-gel. (b) Muestras obtenidas en la prueba.

## 7. Conclusiones

Se sintetizaron partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel en 1 %, 4 %, 10 % y 16 % mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal, obteniendo las mejores condiciones de depósito para las muestras con adición de níquel en un 4 %, de acuerdo con los resultados de sortometría.

Las muestras correspondientes a  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + \text{rGO } x = 4 \%$  por medio de ambas técnicas mostraron los mejores resultados de área superficial específica para el desarrollo de sensores en la detección de acetona y etanol. La adición de grafeno disminuyó la resistividad de los materiales sintetizados, como se verificó con las medidas realizadas.

Por difracción de rayos, se encontró que los materiales sintetizados por las rutas empleadas mediante las técnicas sol-gel con ácido cítrico o CTAB y el método hidrotermal poseen alta cristalinidad y estructura espínela  $Fd-3m \# 227$  si la temperatura de calcinación está entre 400 °C y 600 °C. Cuando se calcinaron las muestras a temperaturas superiores a 800 °C, se observó una fase secundaria de NiO con estructura cristalina cúbica  $Fm-3m \# 225$ . Cuando se incrementó la temperatura de calcinación por encima de 900 °C, se observó una transición de fase a CoO, así como un aumento en el tamaño de cristalito.

A través de espectroscopía Raman, se determinó que las bandas de las muestras sintetizadas por las técnicas sol-gel e hidrotermal con adición de níquel tienden a ensancharse a medida que incrementa el dopaje. Estos cambios pueden atribuirse al cambio del tamaño de grano de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a la formación de vacancias de oxígeno y cobalto y a defectos y distorsiones de la red cristalina. Las muestras a las que se adicionó óxido de grafeno reducido no evidenciaron cambios significativos en la estructura cristalina ni en los modos vibracionales cuando fueron analizadas por DRX y espectroscopía Raman respectivamente.

La caracterización morfológica por microscopía electrónica (SEM) indica que las muestras obtenidas por la técnica sol-gel presentaron aglomeración de partículas con morfología esférica y con superficies tipo piel de naranja. En cuanto a la técnica hidrotermal, se observaron partículas de forma prismática con menor grado de aglomeración. Se observó que, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, el tamaño de grano aumenta, así como el grado de sinterización. A medida que aumentó la concentración de níquel, las muestras indicaron un mayor tamaño y formas más irregulares. Por medio de TEM se corroboró la formación de heteroestructuras de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y CoO a través del análisis de los planos obtenidos para muestras calcinadas a 1000 °C empleando ácido cítrico mediante la técnica sol-gel.

En los análisis térmicos DSC y TGA, se observó una pérdida de masa a 800 °C, debido a la transición parcial de fase de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$ , lo que se corroboró con los resultados obtenidos por DRX alrededor de esta temperatura. Se evidencia una pérdida de masa de aproximadamente 6 % alrededor de 920 °C, que está relacionada con la pérdida de oxígeno debido a la transición de fase.

La disminución de masa a temperaturas menores a 400 °C para las muestras preparadas por el método sol-gel se debe a la pérdida de humedad y a los productos provenientes de la descomposición de ácido cítrico, CTAB y nitratos. Los resultados de adsorción permiten concluir que, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, disminuye el área específica BET de las muestras sintetizadas, en concordancia con los resultados por SEM y DRX; a medida que aumenta la temperatura de calcinación, se observa mayor grado de sinterización y de cristalinidad.

Se realizó anodización electroquímica sobre láminas de cobalto con diferentes concentraciones de solución y diferentes potenciales. En todos los casos, se depositó  $\text{Co}_3\text{O}_4$  grupo espacial *Fd-3m*. En las morfologías obtenidas, se observa que la presencia de glicerol favorece la formación de microcubos, y la ausencia de este permite la formación de cavidades microtriangulares corroboradas por FEGSEM. Por medio de XPS, se pudo corroborar la formación de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  estructura espinela en los óxidos formados sobre el cobalto por la relación iónica de Co (III) a Co (II), que es 2 en los electrodos obtenidos por anodización electroquímica.

El efecto sinérgico del dopaje con níquel y la adición de óxido de grafeno reducido al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  permitió la creación de sitios activos para absorción, la estructura mesoporosa y el cambio en el tamaño de poro y el área de superficie específica para las muestras por ambas vías, lo que permitió un mayor porcentaje de absorción. Se concluye que hay mayor eficiencia fotocatalítica en las muestras que tienen 1 % y 4 % de níquel y óxido de grafeno reducido.

Los sensores desarrollados para aplicación de detección de acetona y etanol por el método 1 mostraron un cambio de resistencia, especialmente para las muestras dopadas con óxido de grafeno reducido. Sin embargo, la tendencia es inestable en la medición registrada.

Las pruebas de detección de acetona por el método 2 indican que el sensor desarrollado a partir de la muestra  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % con rGO muestra una respuesta estable, evidenciado en una variación en la resistencia medida.

A partir de las respuestas de evaluación bactericida, se concluye que la muestra  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  x = 4 % con rGO tuvo una respuesta altamente efectiva contra *Staphylococcus Aureus* y *Escherichia Coli*.

## 7.1 Perspectivas

Esta investigación presentó un estudio de síntesis y caracterización para la obtención de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y el potencial del material sintetizado, se resaltan las siguientes perspectivas:

- Probar la mayor cantidad de muestras sintetizadas para analizar el efecto bactericida con otros patógenos.
- Mejorar el área superficial de los óxidos obtenidos probando otras concentraciones de ácido cítrico y CTAB para evaluar la respuesta sensible.
- Ajustar las condiciones adicionales de sensado respecto a la temperatura de trabajo, con la mayor cantidad de muestras para absorción fotocatalítica de contaminantes.
- Evaluar el efecto de la composición del grafeno en muestras adicionales para establecer el comportamiento en distintas aplicaciones.

## A. Anexo: Reconocimientos y becas obtenidas

### 1. 71th Lindau Nobel Laureate Meetings (2022) - Lindau, Alemania. Reconocimiento.



## 2. Beca de la Fundación Carolina – Secretaria General Iberoamericana SEGIB Estancia de Investigación Doctoral. Universidad De Barcelona, España. Grupo de Investigación Diopma.



Adjudicación beca

Estimado/a Leydi Julieta Cardenas:

Nos es grato comunicarle que, tras pasar el proceso de selección, se le ha concedido una beca del programa Estancias de investigación. SEGIB - Fundación Carolina. Debe notificarnos si acepta o rechaza la beca, para ello debe pulsar sobre la opción correspondiente:

[Acepto la beca](#)

[Rechazo la beca](#)

El contenido de esta comunicación estará disponible en la sección de "comunicados" de su cv entrando con sus claves de acceso.

Asimismo recibirá otra comunicación con los detalles más concretos del proceso de admisión de esta beca.

Aprovechamos la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Fundación Carolina

## 3. Beca asistente docente Universidad Nacional de Colombia – Campus Bogotá. Facultad de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica . Abril 2019- febrero 2022.



LA DIRECTORA DE PERSONAL DE LA SEDE BOGOTÁ

### CERTIFICA

Que la señora **LEYDI JULIETA CARDENAS FLECHAS**, identificada con la cédula de ciudadanía No. [REDACTED] expedida en Dajoná, ha estado vinculada en esta institución docente en los siguientes periodos:

- Mediante Resolución del Consejo de Sede No. 166 del 16 de febrero de 2021, fue vinculada en la modalidad de Beneficiaria de la Beca para Asistente de Docencia adscrita al Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería, por el periodo comprendido entre el 22 de febrero y el 21 de junio de 2021 apoyando la asignatura Ingeniería y Desarrollo Sostenible con dedicación de dos (2) horas semanales y la entrega de un producto académico definido como un informe de las actividades realizadas en la pasantía.
- Mediante Resolución del Consejo de Sede No. 292 del 18 de agosto de 2020, fue vinculada en la modalidad de Beneficiaria de la Beca para Asistente de Docencia adscrita al Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería, por el periodo comprendido entre el 23 de agosto y el 23 de diciembre de 2020 apoyando la asignatura Ingeniería y Desarrollo Sostenible con dedicación de ocho (8) horas semanales.
- Mediante Resolución del Consejo de Sede No. 051 del 04 de marzo de 2020, fue vinculada en la modalidad de Beneficiaria de la Beca para Asistente de Docencia adscrita al Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería, por el periodo comprendido entre el 04 de marzo y el 03 de julio de 2020 apoyando la asignatura Ingeniería y Desarrollo Sostenible con dedicación de ocho (8) horas semanales.
- Mediante Resolución del Consejo de Sede No. 277 del 26 de agosto de 2019, fue vinculada en la modalidad de Asistente Docente adscrita al Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería, por el periodo comprendido entre el 26 de agosto y el 25 de diciembre de 2019, apoyando la asignatura Ingeniería y Desarrollo Sostenible con dedicación de ocho (8) horas semanales.



## B. Artículos de Investigación, Ponencias y posters realizados.

Productos obtenidos de la investigación realizada en el presente trabajo:

### ARTÍCULOS

1. **Título:** Analysis and evaluation of structural properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microparticles obtained at low temperature. **Revista:** Cerâmica Journal **Ed:** Elsevier Science Bv. **Fecha:** 14 de marzo de 2022. **DOI:** <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853152>.


Articles • Cerâmica 68 (385) • Jan-Mar 2022 • <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853152> 

### Analysis and evaluation of structural properties of $\text{Co}_3\text{O}_4$ microparticles obtained at low temperature

L. J. Cardenas-Flechas J. J. Barba-Ortega M. R. Joya 

2. **Título:** Experimental comparison of the effect of temperature on the vibrational and morphological properties of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  nanostructures. **Revista:** Materials Letters **Ed:** Elsevier Science Bv. **Fecha:** 16 julio de 2021. **DOI:** <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130477>.

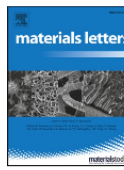
Materials Letters 303 (2021) 130477



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Materials Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matlet](http://www.elsevier.com/locate/matlet)



Experimental comparison of the effect of temperature on the vibrational and morphological properties of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  nanostructures

Leydi Julieta Cardenas Flechas<sup>a,\*</sup>, Elena Xuriguera Martín<sup>b</sup>, Jose Antonio Padilla Sanchez<sup>b</sup>, Josep Ma Chimenos Ribera<sup>b</sup>, Miryam Rincón Joya<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ingeniería-Departamento de Ingeniería mecánica y mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia-sede Bogotá, Colombia

<sup>b</sup> Departament de Ciència de Materials i Química Física, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia-sede Bogotá, Colombia

3. **Título:** Temperature-induced structural phase transformation in samples of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  for CoO. **Revista:** Materialia **Ed:** Elsevier Science Bv **Fecha:** 29 junio de 2021 **DOI:** <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.1011>





Contents lists available at ScienceDirect

Materialia

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mtla](http://www.elsevier.com/locate/mtla)



Full Length Article

## Temperature-induced structural phase transformation in samples of $\text{Co}_3\text{O}_4$ and $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ for CoO



L.J. Cardenas-Flechas<sup>a</sup>, P.T.C. Freire<sup>b</sup>, E.C. Paris<sup>c</sup>, L.C. Moreno<sup>d</sup>, M.R. Joya<sup>e,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, C.P. 111321, Calle 45 #30-03, Colombia

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O. Box 6030, Fortaleza, CE, 60455-900, Brazil

<sup>c</sup> Nanotechnology National Laboratory for Agriculture (LNNA), Embrapa Instrumentação, XV de Novembro St., 1452, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

<sup>d</sup> Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, C.P. 111321, Calle 45 #30-03, Colombia

<sup>e</sup> Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, C.P. 111321, Calle 45 #30-03, Colombia

**4. Título:** Effect of Calcination Temperature on the Behavior of the Agglomerated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticles Obtained Through the Sol–Gel Method **Revista:** Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. **Ed:** Springer-Nature Netherlands. **Fecha:** 31 julio de 2020. **DOI:** <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01685-5>.



Published: 31 July 2020

## Effect of Calcination Temperature on the Behavior of the Agglomerated $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanoparticles Obtained Through the Sol–Gel Method

[L. J. Cardenas-Flechas](#), [A. M. Raba](#), [J. Barba-Ortega](#), [L. C. Moreno](#) & [M. R. Joya](#)





*Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **31**, 121–128 (2021) | [Cite this article](#)

190 Accesses | 1 Citations | [Metrics](#)

**5. Título:** Evaluation of Ni-Doped Tricobalt Tetroxide with Reduced Graphene Oxide: Structural, Photocatalysis, and Antibacterial Response. **Revista:** Catalysts. **Ed:** Mdpi **Fecha:** 8 de septiembre de 2022 **DOI:** <https://doi.org/10.3390/catal12101199>.

Article

## Evaluation of Ni-Doped Tricobalt Tetroxide with Reduced Graphene Oxide: Structural, Photocatalysis, and Antibacterial Response

João Otávio Donizette Malafatti <sup>1</sup>, Ailton José Moreira <sup>2</sup>, Elaine Cristina Paris <sup>1</sup>,  
Leydi Julieta Cardenas Flechas <sup>3,4</sup>, Otávio Augusto Poli Pereira <sup>5</sup> and Miryam Rincón Joya <sup>6,\*</sup>

**6. Título:** Synthesis and evaluation of nickel doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  produced through hydrothermal technique. **Revista:** Dyna **Ed:** Instituto de Estudios Políticos y Relaciones Internacionales de la Universidad Nacional de Colombia. **Fecha:** 15 abril de 2020 **DOI:** <http://doi.org/10.15446/dyna.v87n213.84410>.



## Synthesis and evaluation of nickel doped $\text{Co}_3\text{O}_4$ produced through hydrothermal technique

Leydi Julieta Cardenas-Flechas <sup>a</sup> Angela Mercedes Raba <sup>b</sup> & Miryam Rincón-Joya <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. [lcardenasf@unal.edu.co](mailto:lcardenasf@unal.edu.co)

<sup>b</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia. [amrabap@gmail.com](mailto:amrabap@gmail.com)

<sup>c</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. [mrinconj@unal.edu.co](mailto:mrinconj@unal.edu.co)

Received: January 3<sup>rd</sup>, 2020. Received in revised form: April 3<sup>rd</sup>, 2020. Accepted: April 15<sup>th</sup>, 2020

Artículos en Revisión por pares:

**7. Título:** Effect of nickel and rGO on the photocatalytic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Artículos en Preparación:

**8. Título:** Optical and structural characterization of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles obtained by Sol Gel using citrate method.

**9. Título:** Design and development of  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 + r$  GO sensors for acetone detection.

Artículos transversales adicionales publicados durante el doctorado:

**10. Título:** Synthesis of nanostructured (Ti-Zr-Si)N coatings deposited on Ti6Al4V alloy. **Revista:** Raccéfyn **Ed:** Universidad Nacional De Colombia Sede Bogotá. **Fecha:** 17 junio de 2021 **DOI:** <https://doi.org/10.18257/raccéfyn.1198>.

Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat. 45(175):570-581, abril-junio de 2021  
doi: <https://doi.org/10.18257/raccéfyn.1198>

Physical Sciences

Original Article

**Synthesis of nanostructured (Ti-Zr-Si)N coatings deposited on Ti6Al4V alloy**

**Síntesis de recubrimientos nanoestructurados de (Ti-Zr-Si)N depositados sobre aleación de Ti6Al4V**

● Leydi Julieta-Cardenas Flechas<sup>1,\*</sup>, ● Claudia Patricia Mejía-Villagrán<sup>1,2</sup>,  
● Miryam Rincon-Joya<sup>3</sup>, ● Jhon Jairo Olaya-Florez<sup>1</sup>

**11. Título:** Copper and iron oxide films deposited in Titanium Nanotubes. **Revista:** UIS Ingenierías **Ed:** Cefac Universidad Industrial De Santander **Fecha:** 31 diciembre de 2019. **DOI:** <https://doi.org/10.18273/revuin.v19n1-2020016>.



Vol. 19, n.º 1, pp. 171-178, 2020  
Revista UIS Ingenierías  
Página de la revista: [revistas.uis.edu.co/index.php/revistaisingenierias](http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistaisingenierias)



**Películas de óxido de cobre y hierro depositadas en Nanotubos de Titanio**  
**Copper and iron oxide films deposited in Titanium Nanotubes**

Leydi J. Cardenas-Flechas<sup>1\*</sup>, José Barba-Ortega<sup>1b,2</sup>, Miryam R. Joya<sup>1c</sup>

**PONENCIAS.** Se realizaron las siguientes ponencias orales en eventos internacionales:

**1. Nombre del evento:** XI Congreso Internacional de Materiales (XI CIM 2022). **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 26 de octubre a 28 de octubre de 2022. **Lugar:** Santa Marta. **Colombia.** **Producto asociado:** Efecto del bromuro de cetiltrimetilamonio y ácido cítrico en la síntesis de espinela de óxido de cobalto dopada con níquel en la aplicación de degradación de colorantes.

**2. Nombre del evento:** International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences. **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 1 noviembre de 2021. **Lugar:** Konya Technical University. **Turquía.** **Producto Asociado:** Effect of temperature on the properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$  /  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  /  $\text{CoO}$  obtained using the sol gel technique.

**3. Nombre del evento:** XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 26 octubre 2021. **Lugar:** Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de materiales, Zacatecas, **México.** **Producto Asociado:** “Evaluation of the optical and structural properties of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained using the sol gel technique”

**4. Nombre del evento:** . VI Simposio de Investigación en Ciencia de los Materiales. **Tipo de evento:** Simposio. **Fecha:** 17 junio de 2021. **Lugar:** Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **México.** **Producto asociado:** Evaluation of the morphological and structural properties of Cobalt Oxide - Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by Rietveld refinement.

**5. Nombre del evento:** 6th International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (5+1 IMRMPT) **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 2 junio de 2021. **Lugar:** Medellín, **Colombia.** **Productos asociado:** Comparison and analysis of 4% Ni doping in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures obtained by Hydrothermal and Sol gel techniques using Raman spectroscopy.

**6. Nombre del evento:** 6th International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (5+1 IMRMPT) **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 2 junio de 2021. **Lugar:** Medellín, **Colombia.** **Productos asociado:** Influence of nickel addition in the vibrational, optical and morphological properties of spinel cobalt oxide nanoparticles.

**7. Nombre del evento:** 6th International Conference on Architecture, Materials and Construction. **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 27 octubre de 2020. **Lugar:** Universidad de Lisboa, **Portugal.** **Producto asociado:** Temperature-induced Structural Phase Transformation of Samples from Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> to CoO Produced by the Hydrothermal.

**8. Nombre del evento:** 7th International Week of Science, Technology and Innovation. **Tipo de evento:** Evento Investigación – congreso. **Fecha:** 6 octubre de 2020 **Lugar:** Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, **Colombia.** **Producto asociado:** Evaluation of structural properties of Cobalt Oxide (II,III) obtained by the sol gel technique.

**9. Nombre del evento:** Fifth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology. **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 28 mayo 2019 **Lugar:** Cúcuta, **Colombia.** **Producto asociado:** Effect of temperature on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> samples synthesized by the sol gel method.

**10. Nombre del evento:** Fifth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology. **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 28 mayo 2019 **Lugar:** Cúcuta, **Colombia.** **Producto asociado:** Topological superconductors: a brief description.

**11. Nombre del evento:** Fifth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology. **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 28 mayo 2019 **Lugar:** Cúcuta, **Colombia.** **Producto asociado:** Morphological study of titanium-based nanostructures.

**12 Nombre del evento:** 10th International Conference on Materials for advanced technologies. **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 23 junio de 2019 **Lugar:** Marina Bay Sands, Singapur. **Productos asociados:** a. Films of Cu and Fe Deposited on Ti Nanostructures. b. Antivortex Spontaneous Generation in A Mesoscopic Superconducting Heterostructure

**PÓSTER.** Se realizaron las siguientes presentaciones en modalidad póster en eventos nacional e internacional:

**1. Nombre del evento:** XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. **Tipo de evento:** Congreso. **Fecha:** 26 octubre 2021. **Lugar:** Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de materiales, Zacatecas, México. **Producto Asociado:** “Synergistic effect of Ni doping on cobalt oxide spinel nanostructures using the hydrothermal technique.””

**2. Nombre del evento:** 7° Coloquio Doctoral. **Fecha:** 1 marzo de 2019 **Lugar:** Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, Colombia. **Producto asociado:** Design of a prototype - electronic tongue to detect contaminants in water.

**3. Nombre del evento:** 8° Coloquio Doctoral. **Fecha:** 5 julio de 2019 **Lugar:** Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá. **Producto asociado:** Determination of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  doping characteristics with different nickel concentrations for sensing application in effluents.

## C.Anexo: Diseño de Experimentos

### Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos para las rutas empleadas en la síntesis sol-gel del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con dopaje de níquel tiene dos factores, un factor tratamiento y un factor bloque. El primero es la variación de la concentración de níquel en la síntesis del óxido de cobalto espinela -  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la cual posee 4 niveles: 1%, 4%, 10% y 16%. El factor bloque es la temperatura de tratamiento térmico final que tiene 4 niveles: 400 °C, 600 °C, 800 °C y 1000 °C. Se realiza un diseño de tipo factorial  $2^k$  consistente en cruzar los niveles de todos los factores tratamiento en las combinaciones posibles. Las unidades experimentales corresponden a los óxidos obtenidos empleando ácido cítrico - Ruta 1 y CTAB- Ruta 2. Los experimentos se realizaron con dos réplicas para cada caso. En la Tabla 7-1 se observa el diseño de experimentos realizado.

**Tabla 7-1:** Diseño de experimentos para determinar la mejor condición de área superficial específica por medio de la técnica sol-gel.

Porcentaje níquel (%)	Temperatura (°C)			
	400	600	800	1000
1	I1A	I2A	I3A	I4A
	I1B	I2B	I3B	I4B
4	I5A	I6A	I7A	I8A
	I5B	I6B	I7B	I8B
10	I9A	I10A	I11A	I12A
	I9B	I10B	I11B	I12B
16	I13A	I14A	I15A	I16A
	I13B	I14B	I15B	I16B

Convención: Intento1A=IA1

La mejor condición seleccionada de las 16 posibles para la Ruta 1 fue 4% de níquel a una temperatura de 400 °C en función de las pruebas de sortimetría. La mejor condición seleccionada de las 16 posibles para la Ruta 2 fue 4% de níquel a una temperatura de 400° C nuevamente en función de las pruebas de sortimetría. El diseño de experimentos para la síntesis del  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  con dopaje de níquel empleando la técnica hidrotermal, nuevamente tiene el factor tratamiento y el factor bloque. El primero está asociado al dopaje de níquel con 4 niveles: 1%, 4%, 10% y 16%. El factor bloque es la temperatura de tratamiento térmico final que tiene 2 niveles 400 °C y 600 °C. Las unidades experimentales corresponden a los óxidos obtenidos mediante la síntesis hidrotermal. Los experimentos se realizaron con dos réplicas para cada caso. En la Tabla 7-2 se observa el diseño de experimentos realizado.

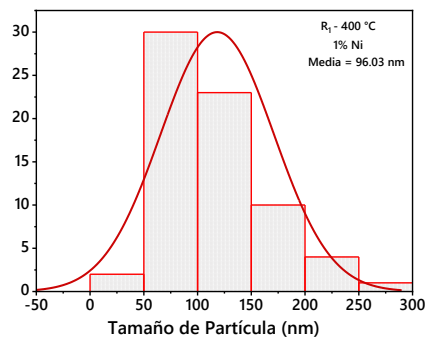
**Tabla 7-2:** Diseño de experimentos para determinar la mejor condición de área superficial específica por medio de la técnica hidrotermal.

Porcentaje níquel (%)	Temperatura (°C)		
	400	600	800
1	I1A	I2A	I3A
	I1B	I2B	I3B
4	I4A	I5A	I6A
	I4B	I5B	I6B
10	I7A	I8A	I9A
	I7B	I8B	I9B
16	I10A	I11A	I12A
	I10B	I11B	I12B

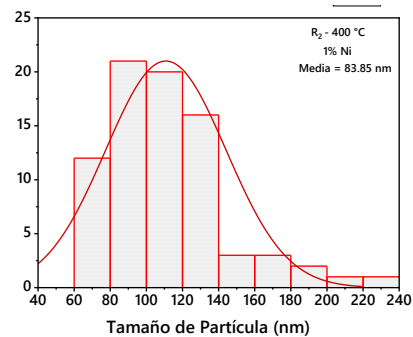
Convención: Intento1A=IA1

## D. Anexo: Cálculo de Tamaño de partícula

En la Figura 7-1 se observa el tamaño del diámetro de partícula para muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopadas con níquel (1, 4 y 10%) obtenidas por  $R_1$  (a, b, c, d) y  $R_2$  (e, f, g, h) con valores de 96.03 nm hasta 199.11 para 1% y 10% de níquel respectivamente por  $R_1$  y 83.85 nm hasta 89.84 nm por  $R_2$ . De acuerdo con los resultados obtenidos a medida que incrementa el dopaje con níquel se evidencia un aumento en el tamaño de partícula principalmente apreciado en el caso de la Ruta 1. Para la Ruta 2 es posible observar valores promedio de 83.53 nm. Es posible que el uso de precursores distintos hayan propiciado estas tendencias.

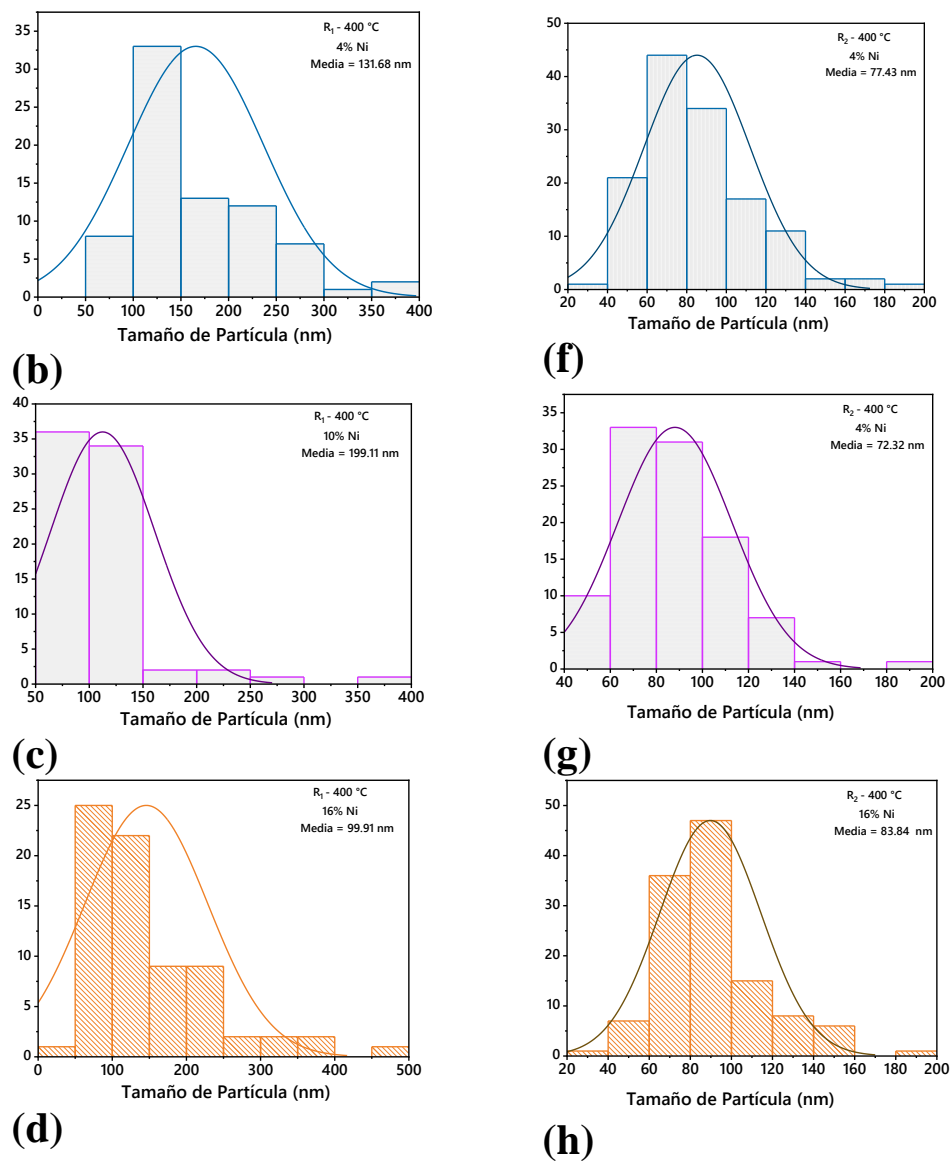


(a)



(e)





**Figura 7-1:** Tamaño de partícula de muestras obtenidas por la técnica sol-gel ruta 1 (a-d) e hidrotermal (e-h) con dopaje 1% a 16% de Ni.

## Bibliografía

- [1] S. Mehmood, "Synthesis and Characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  based nanocomposite for electrochemical sensor applications," University of Malaya, 2018.
- [2] V. Mini, K. Archana, S. Raghu, C. Sharanappa, and H. Devendrappa, "Nanostructured multifunctional core/shell ternary composite of polyaniline-chitosan-cobalt oxide: Preparation, electrical and optical properties," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 170, pp. 90–98, 2016.
- [3] M. Mehmood Shahid, P. Rameshkumar, W. Jeffrey Basirun, J. Joon Ching, and N. Ming Huang, "Cobalt oxide nanocubes interleaved reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium," *Electrochim. Acta*, vol. 237, pp. 61–68, 2017.
- [4] I. A. Abdel-Latif, M. M. Rahman, and S. B. Khan, "Neodymium cobalt oxide as a chemical sensor," *Results Phys.*, vol. 8, pp. 578–583, Mar. 2018.
- [5] W. Li *et al.*, "Evaluation of the physiochemical properties and catalytic performance of mixed metal oxides-carbon nanotubes nanohybrids containing carbon nanotubes with different diameters," *Appl. Clay Sci.*, vol. 135, pp. 95–102, 2017.
- [6] A. J. Cinthia, G. S. Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, and K. Iyakutti, "Structural, electronic and mechanical properties of alkaline earth metal oxides MO (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba)," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 79, pp. 23–42, 2015.
- [7] Y. Cho, N. S. Parmar, S. Nahm, and J. W. Choi, "Full range optical and electrical properties of Zn-doped  $\text{SnO}_2$  and oxide/metal/oxide multilayer thin films deposited on flexible PET substrate," *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 217–222, 2017.
- [8] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, A. Hafida, and K. Nabila, "Optoelectronic properties of  $\text{SnO}_2$  thin films sprayed at different deposition times," *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 4, 2016.
- [9] H. Palneedi *et al.*, "Laser Irradiation of Metal Oxide Films and Nanostructures: Applications and Advances," vol. 1705148, no. 30, pp. 1–38, 2018.
- [10] A. Srivastava, *Oxide nanostructures: Growth, microstructures, and properties*, 1st. Editi. New York: Jenny Stanford Publishing, 2014.
- [11] S. B. Ogale, T. V. Venkatesan, and M. G. Blamire, *Functional metal oxides: New science and novel applications*. John Wiley & Sons., 2013.
- [12] T. Nakajima, K. Shinoda, and T. Tsuchiya, "UV-assisted nucleation and growth of oxide films from chemical solutions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 7, pp. 2027–2041, 2014.
- [13] M. M. Rahman, J. Z. Wang, X. L. Deng, Y. Li, and H. K. Liu, "Hydrothermal synthesis of nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  materials under pulsed magnetic field and with an aging technique, and their electrochemical performance as anode for lithium-ion battery," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 2, pp. 504–510, 2009.
- [14] R. J. Aitken, M. Q. Chaudhry, A. B. A. Boxall, and M. Hull, "Manufacture and use of nanomaterials: Current status in the UK and global trends," *Occup. Med. (Chic. Ill.)*, vol. 56, no. 5, pp. 300–306, 2006.
- [15] Z. Gu, S. Zhu, L. Yan, F. Zhao, and Y. Zhao, "Graphene-Based Smart Platforms for Combined Cancer Therapy," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 9. Wiley-VCH Verlag, 2019.
- [16] S. Li, K. Wu, L. Li, L. Suo, and Y. Zhu, "An architecture of dandelion-type Ni-  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microspheres on carbon nanotube films toward an efficient catalyst for oxygen reduction in zinc-air batteries," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 481, pp. 40–51, 2019.
- [17] G. Shen, P.-C. Chen, K. Ryu, and C. Zhou, "Devices and chemical sensing applications of metal oxide nanowires," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 828–839, 2008.
- [18] D. J. Joe *et al.*, "Laser-Material Interactions for Flexible Applications," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 26, 2017.
- [19] K. Cvejic, M. Śliwa, L. Manjakkal, J. "Impedancemetric NO sensor based on YSZ/perovskite neodymium cobaltite operating at high temperatures," *Sens. Actuators, B*, vol. 228, pp. 612–624, 2016.
- [20] X. Zhang *et al.*, "Novel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystalline chain material as a high performance gas sensor at room temperature," *J. Alloys Compd.*, vol. 768, pp. 190–197, 2018.
- [21] Q. Zhou and W. Zeng, "Shape control of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  micro-structures for high-performance gas sensor," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 95, pp. 121–124, 2018.
- [22] A. Numan, N. Duraisamy, F. Saiha Omar, Y. K. Mahipal, K. Ramesh, and S. Ramesh, "Enhanced

- electrochemical performance of cobalt oxide nanocube intercalated reduced graphene oxide for supercapacitor application,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 41, pp. 34894–34902, 2016.
- [23] Y. Hakat, T. Kotbagi. “Silver supported on hierarchically porous SiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> monoliths: Efficient heterogeneous catalyst for oxidation of cyclohexene,” *J. Mol. Catal.*, vol. 411, pp. 61–71, 2016.
- [24] C. Han *et al.*, “Novel visible light induced Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts for efficient degradation of methyl orange,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 546–553, 2014.
- [25] M. M. Shahid *et al.*, “A cobalt oxide nanocubes interleaved reduced graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode for amperometric detection of serotonin,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 100, pp. 388–395, 2019.
- [26] J. M. Xu and J. P. Cheng, “The advances of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as gas sensing materials: A review,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 686, pp. 753–768, 2016.
- [27] J. Mei, Y. Zhang, T. Liao, Z. Sun, and S. X. Dou, “Strategies for improving the lithium-storage performance of 2D nanomaterials,” *National Science Review*, v. Oxford University Press, pp. 389–416, 2018.
- [28] J. Macak, H. Tsuchiya, S. Ghicov. “TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, 2007.
- [29] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, “TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, no. 13, American Chemical Society, pp. 2904–2939, 2011.
- [30] J. Mei, T. Liao, G. A. Ayoko, J. Bell, and Z. Sun, “Cobalt oxide-based nanoarchitectures for electrochemical energy applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 103, pp. 596–677, 2019.
- [31] M. G. Blamire, Edited by Satishchandra B. Ogale, Thirumalai V. Venkatesan, and Mark G. Blamire *Functional metal oxides: new science and novel applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [32] U. P. M. Ashik, S. Kudo, and J. Hayashi, *An Overview of Metal Oxide Nanostructures*. Elsevier, 2018.
- [33] Y. K. Gautam, K. Sharma, S. Tyagi, A. K. Ambedkar, M. Chaudhary, and B. Pal Singh, “Nanostructured metal oxide semiconductor-based sensors for greenhouse gas detection: Progress and challenges,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 8, no. 3, 2021.
- [34] G. Eranna, *Metal Oxide nanostructures as gas sensing devices*. India: Taylor & Francis, 2012.
- [35] J. Chen, M. Seki, M. S. Sarker, H. Yamahara, and H. Tabata, “Self-organized nanostructures in magnetic CoGa<sub>0.8</sub>Mn<sub>1.2</sub>O<sub>4</sub> thin films fabricated by pulsed laser deposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 563, no. January, p. 126103, 2021.
- [36] J. Cardenas, J. Leon, and J. J. Olaya, “Synthesis and high-temperature corrosion resistance of Ti-Zr-Si-N coatings deposited by means of sputtering,” *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 3, pp. 233–240, 2019.
- [37] L.J. Cardenas Flechas, “Resistencia a la corrosión de recubrimientos nanoestructurados de Ti-Zr-Si-N,” Universidad Nacional de Colombia, 2018.
- [38] M. Kang *et al.*, “Low-Temperature and High-Quality Growth of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se Layered Semiconductors via Cracking Metal-Organic Chemical Vapor Deposition,” *ACS Nano*, vol. 15, no. 5, pp. 8715–8723, 2021.
- [39] M. Farahmandjou and P. Khalili, “ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method; Morphology and optoelectronic study,” *Asian J. Chem.*, vol. 5, pp. 219–226, 2021.
- [40] K. Adib, E. Sohoul, M. Ghalkhani, H. R. Naderi, Z. Rezvani, and M. Rahimi-Nasrabadi, “Sonochemical synthesis of Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/RGO-based nanocomposite as a potential material for supercapacitors electrodes,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 10, pp. 14075–14086, 2021.
- [41] L.J. Cardenas Flechas, C.P Mejía Villagrán, M. Rincón Joya, J.J Olaya Florez, "Synthesis of nanostructured (Ti-Zr-Si) N coatings deposited on Ti6Al4V alloy" *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 45 no. 175, pp. 570-581, 2021.
- [42] P. N. Shanbhag, R. K. Biswas, S. K. Pati, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao, “Elusive Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Combined Experimental and Theoretical Study,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 45, pp. 29009–29016, 2020.
- [43] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, and M. A. Langell, “Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(1 0 0), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1 1 0) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1 1 1) with oxygen and water,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 49–58, 2008.
- [44] A. El Abed, S. E. Elqebbaj, M. Zakhour, M. Champeaux, J. M. Perez-Mato, and J. Darriet, “Crystal structure of a modulated composite structure with two subsystems: Ba<sub>1.1064</sub>CoO<sub>3</sub>,” *J. Solid State Chem.*, vol. 161, no. 2, pp. 300–306, 2001.
- [45] S. Saito, Nakahigashi, K., Shimomura, Y. X-ray diffraction study on CoO. *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 21, pp. 850–860, 1966.
- [46] J. M. Tarascon *et al.*, “In Situ Structural and Electrochemical Study of Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Metastable Oxides Prepared by Soft Chemistry,” *J. Solid State Chem.*, vol. 147, no. 1, pp. 410–420, 1999.

- [47] L. J. Cardenas-Flechas, P. T. C. Freire, E. C. Paris, L. C. Moreno, and M. R. Joya, "Temperature-induced structural phase transformation in samples of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  for  $\text{CoO}$ ," *Materialia*, vol. 18, no. March, p. 101155, 2021.
- [48] Z. Chang *et al.*, " $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoneedle arrays as a multifunctional 'super-reservoir' electrode for long cycle life Li-S batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 1, pp. 250–257, 2017.
- [49] K. Wang *et al.*, "N-doped carbon encapsulated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction in acidic media," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 10, pp. 3875–3882, 2015.
- [50] J. Wang *et al.*, "Recent advances in solid sorbents for  $\text{CO}_2$  capture and new development trends," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 7, pp. 3478–3518, 2014.
- [51] L. Bao *et al.*, "3D Graphene Frameworks/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Composites Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection," *Small*, vol. 13, no. 5, 2017.
- [52] X. H. Xia, J. P. Tu, Y. J. Mai, X. L. Wang, C. D. Gu, and X. B. Zhao, "Self-supported hydrothermal synthesized hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire arrays with high supercapacitor capacitance," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 25, pp. 9319–9325, 2011.
- [53] Y. P. Zhu, T. Y. Ma, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, "Self-Templating Synthesis of Hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Microtube Arrays for Highly Efficient Water Electrolysis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 5, pp. 1324–1328, 2017.
- [54] L. Li, M. Liu, S. He, and W. Chen, "Freestanding 3D mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  @carbon foam nanostructures for ethanol gas sensing," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 15, pp. 7996–8002, 2014.
- [55] J. Wang *et al.*, "Recent advances in solid sorbents for  $\text{CO}_2$  capture and new development trends," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 3478–3518, 2014.
- [56] M. Zhou *et al.*, "Enhancing Catalytic CO Oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanowires by Substituting  $\text{Co}^{2+}$  with  $\text{Cu}^{2+}$ ," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 8, pp. 4485–4491, 2015.
- [57] B. Varghese *et al.*, " $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures with different morphologies and their field-emission properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 1932–1939, 2007.
- [58] K. Il Choi, H. R. Kim, K. M. Kim, D. Liu, G. Cao, and J. H. Lee, " $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  sensing characteristics of various  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures prepared by solvothermal reaction," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 146, no. 1, pp. 183–189, 2010.
- [59] G. Bai *et al.*, "Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires and nanorods: Highly active catalysts for the combustion of toluene," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 450, pp. 42–49, 2013.
- [60] W. B. and T. T. Lin Liu, "Isothermal Compressions of a Spinel Phase of  $\text{CoSiO}_4$  and Magnesian Ilmenite," *J. Geophys. Res.*, vol. 79, no. 8, pp. 1171–1174, 1974.
- [61] I. P. Muthuselvam and R. N. Bhowmik, "Structural phase stability and magnetism in  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$  spinel oxide," *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 719–725, 2009.
- [62] C. Mu *et al.*, "Rational Design of Spinel Cobalt Vanadate Oxide  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  for Superior Electrocatalysis," *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 10, pp. 1–8, 2020.
- [63] X. Wang, W. Tian, T. Zhai, Y. B.-J. of M. Zhi, and U. 2012, "Cobalt (II, III) oxide hollow structures: fabrication, properties and applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 44, 2012.
- [64] Q. Tang and R. Dieckmann, "Floating-zone growth and characterization of single crystals of cobalt orthosilicate,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ," *J. Cryst. Growth*, vol. 317, no. 1, pp. 119–127, 2011.
- [65] D. Bauer *et al.*, "Continuous Hydrothermal Synthesis of Metal Germanates ( $\text{M}_2\text{GeO}_4$ ;  $\text{M} \frac{1}{4} \text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ) for High-Capacity Negative Electrodes in Li-Ion Batteries," *Energy Technol.*, vol. 1900692, pp. 1–11, 2019.
- [66] Y. Feng *et al.*, "Efficient degradation of sulfamethazine with  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation," *Chem. Eng. J.*, vol. 280, pp. 514–524, 2015.
- [67] N. H. Perry *et al.*, "Journal of Solid State Chemistry  $\text{Co}_3\text{O}_4$  –  $\text{Co}_2\text{ZnO}_4$  spinels : The case for a solid solution," *J. Solid State Chem.*, vol. 190, pp. 143–149, 2012.
- [68] O. Lico, O. Co, D. Mohanty, and H. Gabrisch, "Comparison of magnetic properties in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  and its decomposition products," *Solid State Ionics*, vol. 194, no. 1, pp. 41–45, 2011.
- [69] J. Xiong *et al.*, "d-Promoted  $\text{Co}_2\text{NiO}_4$  with lattice  $\text{CoONi}$  and interfacial  $\text{PdO}$  activation for highly efficient methane oxidation" *Applied Catal. A, Gen.*, p. 117571, 2020.
- [70] A. Zakutayev *et al.*, "Cation off-stoichiometry leads to high p-type conductivity and enhanced transparency in  $\text{Co}_2\text{ZnO}_4$  and  $\text{Co}_2\text{NiO}_4$  thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 085204, pp. 1–8, 2012.

- [71] J. M. Xu and J. P. Cheng, "The advances of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as gas sensing materials : A review," vol. 686, 2016.
- [72] V. E. H. and P. A. Cox, "The Surface Science of Metal Oxides," *Cambridge Univ. Press*, vol. 191, no. Part\_1, pp. 138–138, 1995.
- [73] N. Li, Y. Li, Q. Li, Y. Zhao, C. Sen Liu, and H. Pang, "NiO nanoparticles decorated hexagonal Nickel-based metal-organic framework: Self-template synthesis and its application in electrochemical energy storage," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 581, pp. 709–718, 2021.
- [74] M. Sethi, U. S. Shenoy, and D. K. Bhat, "Hassle-free solvothermal synthesis of NiO nanoflakes for supercapacitor application," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 611, pp. 1–7, 2021.
- [75] H. A. Ariyanta, T. A. Ivandini, and Y. Yulizar, "Novel NiO nanoparticles via phytosynthesis method: Structural, morphological and optical properties," *J. Mol. Struct.*, vol. 1227, p. 129543, 2021.
- [76] L. Lin, T. Liu, B. Miao, and W. Zeng, "Synthesis of NiO nanostructures from 1D to 3D and researches of their gas-sensing properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 2, pp. 449–454, 2013.
- [77] L. E. F. Foa Torres, S. Roche, and J.-C. Charlier, *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials*. 2020.
- [78] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, "Approaching ballistic transport in suspended graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 8, pp. 491–495, 2008.
- [79] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science (80-. )*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [80] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," in *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, World Scientific Publishing Co., pp. 11–19, 2009.
- [81] W. Yuan and G. Shi, "Graphene-based gas sensors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 35, p. 10078, 2013.
- [82] S. P. Jovanović *et al.*, "Modification of Structural and Luminescence Properties of Graphene Quantum Dots by Gamma Irradiation and Their Application in a Photodynamic Therapy," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 46, pp. 25865–25874, 2015.
- [83] H. Zhou *et al.*, "Surface deposition of graphene layer for bioactivity improvement of biomedical 316 stainless steel," *Mater. Lett.*, vol. 192, pp. 123–127, 2017.
- [84] S. Luo *et al.*, "Tunable-Sensitivity flexible pressure sensor based on graphene transparent electrode," *Solid. State. Electron.*, vol. 145, pp. 29–33, 2018.
- [85] R. Ding *et al.*, "A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 764, pp. 1039–1055, 2018.
- [86] H. Wu *et al.*, "A multidimensional and nitrogen-doped graphene/hierarchical porous carbon as a sulfur scaffold for high performance lithium sulfur batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 278, pp. 83–92, 2018.
- [87] Q. Xie, Y. Zhang, and P. Zhao, "Facile fabrication of honeycomb-like restacking-inhibited graphene architecture with superior electrochemical performance for energy storage," *Mater. Lett.*, vol. 225, pp. 93–96, 2018.
- [88] H. P. Bei *et al.*, "Graphene-based nanocomposites for neural tissue engineering," *Molecules*, vol. 24, no. 4, 2019.
- [89] C. F. Windisch, K. F. Ferris, G. J. Exarhos, and S. K. Sharma, "Conducting spinel oxide films with infrared transparency," *Thin Solid Films*, vol. 420–421, pp. 89–99, 2002.
- [90] Z. S. Wu, G. Zhou, L. C. Yin, W. Ren, F. Li, and H. M. Cheng, "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage," *Nano Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 107–131, 2012.
- [91] A. M. Dimiev, L. B. Alemany, and J. M. Tour, "Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model," *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 576–588, Jan. 2013.
- [92] D. C. Marcano *et al.*, "Improved synthesis of graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010.
- [93] M. Sun and J. Li, "Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications," *Nano Today*, vol. 20, pp. 121–137, 2018.
- [94] F. Savazzi, F. Risplendi, G. Mallia, N. M. Harrison, and G. Cicero, "Unravelling Some of the Structure-Property Relationships in Graphene Oxide at Low Degree of Oxidation," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 1746–1749, 2018.
- [95] M. M. Stylianakis *et al.*, "Updating the role of reduced graphene oxide ink on field emission devices in synergy with charge transfer materials," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, pp. 1–15, 2019.
- [96] S. M. Majhi, A. Mirzaei, H. W. Kim, and S. S. Kim, "Nanofiber Gas Sensors : An Overview," *Sensors*, vol. 21, no. 1352, pp. 4–19, 2021.
- [97] B. Renganathan, D. Sastikumar, G. Gobi, N. Rajeswari Yogamalar, and A. Chandra Bose, "Nanocrystalline ZnO coated fiber optic sensor for ammonia gas detection," *Opt. Laser Technol.*, vol.

- 43, no. 8, pp. 1398–1404, 2011.
- [98] G. Zhang and M. Liu, “Effect of particle size and dopant on properties of  $\text{SnO}_2$ -based gas sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 69, no. 1, pp. 144–152, 2000.
- [99] J. M. Walker, S. A. Akbar, and P. A. Morris, “Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 286, pp. 624–640, 2019.
- [100] H. Kim and J. Lee, “Sensors and Actuators B : Chemical Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors : Overview,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 192, pp. 607–627, 2014.
- [101] H. R. Kim, A. Haensch, I. D. Kim, N. Barsan, U. Weimar, and J. H. Lee, “The role of NiO doping in reducing the impact of humidity on the performance of  $\text{SnO}_2$ -based gas sensors: Synthesis strategies, and phenomenological and spectroscopic studies,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 23, pp. 4456–4463, 2011.
- [102] H. R. Kim, K. Il Choi, K. M. Kim, I. D. Kim, G. Cao, and J. H. Lee, “Ultra-fast responding and recovering  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  sensors using  $\text{SnO}_2$  hollow spheres prepared and activated by Ni templates,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 28, pp. 5061–5063, 2010.
- [103] T. C. Chou, T. R. Ling, M. C. Yang, and C. C. Liu, “Micro and nano scale metal oxide hollow particles produced by spray precipitation in a liquid-liquid system,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 359, no. 1–2, pp. 24–30, 2003.
- [104] S. W. Oh, H. J. Bang, Y. C. Bae, and Y. K. Sun, “Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ , and  $\text{NiO}$ ) prepared via ultrasonic spray pyrolysis,” *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 502–509, 2007.
- [105] C. Yan and D. Xue, “Solution growth of nano- to microscopic  $\text{ZnO}$  on  $\text{Zn}$ ,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 7–9, pp. 1836–1840, 2008.
- [106] A. K. Srivastava, S. Pandey, K. N. Sood, S. K. Halder, and R. Kishore, “Novel growth morphologies of nano- and micro-structured cadmium oxide,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 4–5, pp. 727–730, 2008.
- [107] X. P. Shen, S. K. Wu, H. Zhao, and Q. Liu, “Synthesis of single-crystalline  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanowires by atmospheric pressure chemical vapor deposition approach,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 39, no. 1, pp. 133–136, 2007.
- [108] G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, and C. A. Grimes, “A room-temperature  $\text{TiO}_2$ -nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 628–634, 2004.
- [109] S. H. Wang, T. C. Chou, and C. C. Liu, “Nano-crystalline tungsten oxide  $\text{NO}_2$  sensor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 94, no. 3, pp. 343–351, 2003.
- [110] K. Li *et al.*, “Bimetallic metal–organic frameworks derived hierarchical flower-like Zn-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for enhanced acetone sensing properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 565, p. 150520, 2021.
- [111] D. Liu *et al.*, “Theoretical study on W-  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) surface: Acetone adsorption and sensing mechanism,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 566, p. 150642, 2021.
- [112] S. Li, X. Wei, S. Zhu, Q. Zhou, and Y. Gui, “Low temperature carbon monoxide gas sensor based on  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  nanocomposites: Theoretical and experimental analysis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 882, 2021.
- [113] S. P. Keerthana, R. Yuvakkumar, P. S. Kumar, G. Ravi, D. V. N. Vo, and D. Velauthapillai, “Influence of tin (Sn) doping on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for enhanced photocatalytic dye degradation,” *Chemosphere*, vol. 277, 2021.
- [114] J. M. Xu and J. P. Cheng, “The advances of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as gas sensing materials: A review,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 686, pp. 753–768, 2016.
- [115] U. S. Choi, G. Sakai, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, “Sensing properties of Au-loaded  $\text{SnO}_2$ -  $\text{Co}_3\text{O}_4$  composites to CO and  $\text{H}_2$ ,” in *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 107, pp. 397–401, 2005.
- [116] S. Bai, H. Liu, R. Luo, and A. Chen, “ $\text{SnO}_2@ \text{Co}_3\text{O}_4$  p–n heterostructures fabricated by electrospinning and mechanism analysis enhanced acetone sensing,” *pubs.rsc.org*, pp. 3–5, 2014.
- [117] L. Wang, Z. Lou, R. Zhang, T. Zhou, J. Deng, and T. Zhang, “Hybrid  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$  Core-Shell Nanospheres as Real-Time Rapid-Response Sensors for Ammonia Gas,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 10, pp. 6539–6545, 2016.
- [118] U. S. Choi, G. Sakai, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, “Sensing properties of Au-loaded  $\text{SnO}_2$ -  $\text{Co}_3\text{O}_4$  composites to CO and  $\text{H}_2$ ,” in *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 107, no. 1 SPEC. ISS., pp. 397–401, 2005.

- [119] C. Na, H. Woo, I. Kim, J. L.-C. Communications, and U. 2011, "Selective detection of NO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH using a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-decorated ZnO nanowire network sensor," *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 5148–5150, 2011.
- [120] D. Bekermann *et al.*, "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposites: From plasma synthesis to gas sensing applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 928–934, 2012.
- [121] Y. Liu *et al.*, "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposites for gas-sensing applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 265, pp. 379–384, 2013.
- [122] L. Zhang, X. Jing, J. Liu, J. Wang, and Y. Sun, "Facile synthesis of mesoporous ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres with enhanced gas-sensing for ethanol," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 221, pp. 1492–1498, 2015.
- [123] S. Park, S. Kim, H. Kheel, and C. Lee, "Oxidizing gas sensing properties of the n-ZnO/p-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanoparticle network sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 222, pp. 1193–1200, 2016.
- [124] L. Wang, J. Deng, Z. Lou, and T. Zhang, "Cross-linked p-type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> octahedral nanoparticles in 1D n-type TiO<sub>2</sub> nanofibers for high-performance sensing devices," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 26, pp. 10022–10028, 2014.
- [125] L. Zhang *et al.*, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> decorated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> acicular nanowire arrays and their application as an ethanol sensor," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 6, pp. 2794–2801, 2015.
- [126] Y. Li and N. Chopra, "Structural evolution of cobalt oxide-tungsten oxide nanowire heterostructures for photocatalysis," *J. Catal.*, vol. 329, pp. 514–521, 2015.
- [127] S. Park, G. J. Sun, H. Kheel, S. K. Hyun, C. Jin, and C. Lee, "Hydrogen gas sensing of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Decorated WO<sub>3</sub> nanowires," *Met. Mater. Int.*, vol. 22, no. 1, pp. 156–162, 2016.
- [128] L. W. and T. Z. Jing Cao, Ziyang Wang, Rui Wang, Sen Liu, Teng Fei, "Core-shell Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure nanofibers with enhanced gas sensing properties," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 36340–36346, 2015.
- [129] F. Qu *et al.*, "Hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell microspheres: Preparation and acetone sensing properties," *Sensors Actuators B*, vol. 199, pp. 346–353, 2014.
- [130] J. Wang *et al.*, "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires supported on 3D N-doped carbon foam as an electrochemical sensing platform for efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 11769–11776, 2014.
- [131] Y. Deng, *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing*. 2019.
- [132] A. Dey, "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 229, pp. 206–217, 2018.
- [133] G. J. Owens *et al.*, "Sol-gel based materials for biomedical applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 77, pp. 1–79, 2016.
- [134] Q. Nawaz *et al.*, "Crystallization study of sol-gel derived 13-93 bioactive glass powder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 2, pp. 1695–1706, 2021.
- [135] N. T. Nolan, "Sol-Gel Synthesis and Characterisation of Novel Metal Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications," School of Chemical and Pharmaceutical Sciences, 2010.
- [136] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, and B. D. Stojanović, "History and challenges of barium titanate: Part I," *Sci. Sinter.*, vol. 40, no. 2, pp. 155–165, 2008.
- [137] A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*. Springer Science Bus, 1998.
- [138] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, 2009.
- [139] G. N. Barry Carter, "Ceramic Materials," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2019.
- [140] S. Esposito, "'Traditional' sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 4, pp. 1–25, 2019.
- [141] A. K. Mishra, *Sol-gel based nanoceramic materials: Preparation, properties and applications*. 2017.
- [142] Rosero, N., "Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras," Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
- [143] L. Alferez, "Sintetizar y caracterizar de la resistencia a la corrosión de recubrimientos cerámicos de (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) producidos mediante la técnica sol-gel y depositados sobre las aleaciones de acero inoxidable AISI 316L y de titanio Ti6Al4V.," Unversidad Nacional de Colombia, 2017.
- [144] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol Gel Science*. Elsevier B.V, 1990.
- [145] M. T. Makhlof and T. H. Mansoure, "Applied Surface Science Effect of calcination temperature on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition activity of nano-crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prepared by combustion method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 274, pp. 45–52, 2013.
- [146] K. Byrappa, M. Yoshimura, and K. B. and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*. 2001.
- [147] T. Mathimani and N. Mallick, "A review on the hydrothermal processing of microalgal biomass to

- bio-oil - Knowledge gaps and recent advances,” *J. Clean. Prod.*, vol. 217, pp. 69–84, 2019.
- [148] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Hydrothermal Technology—Principles and Applications*. Noyes Publications, 2001.
- [149] G. D. Sulka, *Introduction to anodization of metals*. Elsevier Inc., 2020.
- [150] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R. M. Fernández-Domene, and J. García-Antón, “Iron oxide nanostructures for photoelectrochemical applications: Effect of applied potential during Fe anodization,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 70, pp. 234–242, 2019.
- [151] A. Ivanov, *Silicon Anodization as a Structuring Technique*. Germany: Springer Vieweg, 2017.
- [152] L. J. Cardenas-Flechas, J. Barba-Ortega, and M. R. Joya, “Películas de óxido de cobre y hierro depositadas en Nanotubos de Titanio,” *Rev. UIS Ing.*, vol. 19, no. 1, pp. 171–178, 2020.
- [153] W. Jiang, J. He, J. Zhong, J. Lu, S. Yuan, and B. Liang, “Preparation and photocatalytic performance of  $\text{ZrO}_2$  nanotubes fabricated with anodization process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 407–413, 2014.
- [154] W. Lee, “The anodization of aluminum for nanotechnology applications,” *Jom*, vol. 62, no. 6, pp. 57–63, 2010.
- [155] A. Amiri, “Solid-phase microextraction-based sol-gel technique,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 75, pp. 57–74, 2016.
- [156] M. Yoshimura and K. Byrappa, “Hydrothermal processing of materials: Past, present and future,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 7, pp. 2085–2103, 2008.
- [157] X. C. Dai, S. Hou, M. H. Huang, Y. B. Li, T. Li, and F. X. Xiao, “Electrochemically anodized one-dimensional semiconductors: A fruitful platform for solar energy conversion,” *JPhys Energy*, vol. 1, no. 2, 2019.
- [158] M. Lee., *X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications*. CRC Press, vol. 42, no. 02. 2017.
- [159] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Third Edit. Oxford Science Publications, 2009.
- [160] J. Greenberg, “X-Ray Diffraction Imaging Technology and Applications,” vol. 148, pp. 148–162, 2018.
- [161] K. S. Yoshio Waseda, Eichiro Matsubara, *X-Ray Diffraction Crystallography*, vol. 46, no. 1. Springer Science Bus, 2016.
- [162] Suryanarayana M. G. Norton, C. S., *Practical Aspects of X-Ray Diffraction*. Springer Boston, 1998.
- [163] PANalytical, “X’Pert Powder Let materials work for you Advancing materials research,” 2014.
- [164] V. Grant, “Tuberous sclerosis (Bourneville’s disease).,” *Journal of ophthalmic nursing & technology*, vol. 8, no. 4, pp. 143–147, 1989.
- [165] G. Will, *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer, 2006.
- [166] B. H. Toby and R. B. Von Dreele, “GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 46, no. 2, pp. 544–549, 2013.
- [167] B. M. Weckhuysen, “Ultraviolet-Visible Spectroscopy,” *In-situ Spectrosc. Catal.*, pp. 255–270, 2004.
- [168] F. Hinderer, *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie*. Springer Spektrum, 2020.
- [169] M. Picollo, M. Aceto, and T. Vitorino, “UV-Vis spectroscopy,” *Phys. Sci. Rev.*, vol. 4, no. 4, pp. 1–14, 2019.
- [170] B. de Carvalho, “Raman Spectroscopy in  $\text{MoS}_2$ -Type Transition-Metal Dichalcogenides,” Universidade Federal de Minas de Gerais, 2017.
- [171] A. Chaichi, A. Prasad, and M. Ranjan Gartia, “Raman spectroscopy and microscopy applications in cardiovascular diseases: From molecules to organs,” *Biosensors*, vol. 8, no. 4, pp. 1–19, 2018.
- [172] U. K. Sur, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy,” pp. 154–164, 2010.
- [173] R. G. Burgess, “Series Editor’ S Preface,” *Patterns Soc. Inequal. Essays Richard Brown*, pp. vii–vii, 2014.
- [174] B. C. Smith, *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy, second edition*. 2011.
- [175] S. J. . Reed., *Electron Micropobe analysis an scanning electron microscopy in geology*, Second edition, vol. 148. Cambridge University Press, 2005.
- [176] A. Mohammed and A. Abdullah, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,” *Int. Conf. Hydraul. Pneum.*, vol. 7, pp. 1–9, 2018.
- [177] K. M. and R. M. Peter Klobes, “Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials,” *Nursing (Lond.)*, vol. 14, no. 11, pp. 89–93, 1984.



- [178] F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis, and I. P. Parkin, "Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs," *Small Methods*, vol. 2, no. 11, pp. 1–17, 2018.
- [179] C. P. Landee and M. M. Turnbull, "Review: A gentle introduction to magnetism: Units, fields, theory, and experiment," *J. Coord. Chem.*, vol. 67, no. 3, pp. 375–439, 2014.
- [180] J. Cuervo, "Producción y propiedades físicas de nuevas perovskitas complejas del tipo  $\text{RAMO}_x$  ( R = La , Nd , Sm , Eu ; A = Sr , Bi ; Producción y propiedades físicas de nuevas perovskitas complejas del M = Ti , Mn , Fe )," 2021.
- [181] H. M. Pinzón, "Cinética del crecimiento de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  mediante procesos de anodización usando EG: Estudio de la Estructura y Estabilidad Térmica.," Universidad Nacional de Colombia, 2017.
- [182] J. Wang, Y. Wang, D. Zhang, and C. Chen, "Intrinsic Oxidase-like Nanoenzyme  $\text{Co}_4\text{S}_3/\text{Co}(\text{OH})_2$  Hybrid Nanotubes with Broad-Spectrum Antibacterial Activity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 26, pp. 29614–29624, 2020.
- [183] P. Yang, F. Wu, L. Wang, X. Chen, and J. Xie, "Nanostructuring  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to Tune Capacitive Behaviors: From Low to High Dimensions," *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 12, pp. 3638–3643, 2020.
- [184] J. Cao, S. Wang, X. Zhao, Y. Xing, J. Li, and D. Li, "Facile synthesis and enhanced toluene gas sensing performances of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow nanosheets," *Mater. Lett.*, vol. 263, p. 127215, 2020.
- [185] R. Gao *et al.*, "Enhancing the Catalytic Activity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for Li-O<sub>2</sub> Batteries through the Synergy of Surface/Interface/Doping Engineering," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 3, pp. 1955–1963, 2018.
- [186] M. Y. Nassar, "Size-controlled synthesis of  $\text{CoCO}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles by free-surfactant hydrothermal method," *Mater. Lett.*, vol. 94, pp. 112–115, 2013.
- [187] L. L. Jing Jiang, "Synthesis of sphere-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals via a simple polyol route," *Mater. Lett.*, no. 27, pp. 4894–4896, 2007.
- [188] S. Shadrokh, M. Farahmandjou, and T. P. Firozabadi, "Fabrication and characterization of nanoporous Co oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) prepared by simple sol-gel synthesis," *Phys. Chem. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 153–160, 2016.
- [189] K. M. Ginell, C. Horn, R. B. Von Dreele, and B. H. Toby, "Materials for learning use of GSAS-II," *Powder Diffr.*, vol. 34, no. 2, pp. 184–188, 2019.
- [190] T. C. Chang *et al.*, "The Effect of Degrees of Inversion on the Electronic Structure of Spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ : A Density Functional Theory Study," *ACS Omega*, vol. 6, no. 14, pp. 9692–9699, 2021.
- [191] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, "Structure of spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292, 1999.
- [192] S. Hirai and W. L. Mao, "Novel pressure-induced phase transitions in  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 4, pp. 4–8, 2013.
- [193] A. F. Lima, "Interpretation of the optical absorption spectrum of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with normal spinel structure from first principles calculations," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, no. 1, pp. 148–152, 2014.
- [194] L. J. Cardenas-Flechas, J. J. Barba-Ortega, and M. R. Joya, "Analysis and evaluation of structural properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microparticles obtained at low temperature," *Ceramica*, vol. 68, no. 385, pp. 52–59, 2022.
- [195] B. Liu, X. Zhang, H. Shioyama, T. Mukai, T. Sakai, and Q. Xu, "Converting cobalt oxide subunits in cobalt metal-organic framework into agglomerated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles as an electrode material for lithium ion battery," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 3, pp. 857–861, 2010.
- [196] A. Umar *et al.*, "Perforated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets as high-performing supercapacitor material," *Electrochim. Acta*, vol. 389, p. 138661, 2021.
- [197] I. Lorite, J. J. Romero, and J. F. Fernández, "Effects of the agglomeration state on the Raman properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 10, pp. 1443–1448, 2012.
- [198] A. Diallo, A. C. Beye, T. B. Doyle, E. Park, and M. Maaza, "Green synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles via *Aspalathus linearis*: Physical properties," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 8, no. 3–4. Taylor and Francis Ltd., pp. 30–36, 2015.
- [199] W. Shi *et al.*, "Carbon dots anchored on octahedral CoO as a stable visible-light-responsive composite photocatalyst for overall water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 37, pp. 19800–19807, 2017.
- [200] G. George and S. Anandhan, "A comparative study on the physico-chemical properties of sol-gel electrospun cobalt oxide nanofibres from two different polymeric binders," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 99, pp. 81429–81437, 2015.
- [201] V. Singh, M. Kosa, K. Majhi, and D. T. Major, "Putting DFT to the test: A first-principles study of electronic, magnetic, and optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, no. 1, pp. 64–72, 2015.
- [202] Y. Li *et al.*, "Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared

- Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 8, pp. 4511–4516, 2016.
- [203] R. Drasovean and S. Condurache-Bota, “Structural characterization and optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and CoO films,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 12, pp. 2141–2144, 2009.
- [204] C. M. Jiang, L. R. Baker, J. M. Lucas, J. Vura-Weis, A. P. Alivisatos, and S. R. Leone, “Characterization of photo-induced charge transfer and hot carrier relaxation pathways in spinel cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 39, pp. 22774–22784, 2014.
- [205] A. K. Sarfraz and S. K. Hasanain, “Size dependence of magnetic and optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 125, no. 1, pp. 139–144, 2014.
- [206] J. Pal and P. Chauhan, “Study of physical properties of cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanocrystals,” *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 5, pp. 575–579, 2010.
- [207] H. Zhang, W. Tian, L. Zhou, H. Sun, M. Tade, and S. Wang, “Monodisperse  $\text{Co}_3\text{O}_4$  quantum dots on porous carbon nitride nanosheets for enhanced visible-light-driven water oxidation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 223, pp. 2–9, 2018.
- [208] R. Tummala, R. K. Guduru, and P. S. Mohanty, “Nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrodes for supercapacitor applications from plasma spray technique,” *J. Power Sources*, vol. 209, pp. 44–51, 2012.
- [209] L. J. Cardenas Flechas, E. Xuriguera Martín, J. A. Padilla Sanchez, J. M. Chimenos Ribera, and M. Rincón Joya, “Experimental comparison of the effect of temperature on the vibrational and morphological properties of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  nanostructures,” *Mater. Lett.*, vol. 303, pp. 14–17, 2021.
- [210] C. ache A. Lakehal, B.h Bedhiaf, A. Bouaza, H. Benhebal, A. Ammari, “Structural, optical and electrical properties of Ni-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared via Sol-Gel technique,” *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, vol. 21(3), no. 2, pp. 74–80, 2018.
- [211] B. M. Abu-Zied, S. A. Soliman, and S. E. Abdellah, “Pure and Ni-substituted  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel catalysts for direct  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 7, pp. 1105–1112, 2014.
- [212] A. Iribarren, E. Hernández-Rodríguez, and L. Maqueira, “Structural, chemical and optical evaluation of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by an aqueous solution method,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 60, pp. 376–381, 2014.
- [213] S. Zawar *et al.*, “Ni-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spheres decorated on CNTs nest-like conductive framework as efficiently stable hybrid anode for Na-ion batteries,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 19, pp. 27854–27862, 2021.
- [214] J. F. Marco *et al.*, “Cation distribution and magnetic structure of the ferrimagnetic spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 3087–3093, 2001.
- [215] D. Lim, H. Kong, C. Lim, N. Kim, S. E. Shim, and S. H. Baeck, “Spinel-type  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  with abundant oxygen vacancies as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 42, pp. 23775–23783, 2019.
- [216] Q. Zhao *et al.*, “Nanoclay-modulated oxygen vacancies of metal oxide,” *Commun. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–10, 2019.
- [217] A. Singhal, A. Bisht, and S. Irusta, “Enhanced oxygen evolution activity of  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  compared to  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by low Ni doping,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 823, no. February, pp. 482–491, 2018.
- [218] I. A. Fernandes de Medeiros, A. L. Lopes-Moriyama, and C. P. de Souza, “Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 5, pp. 3962–3969, 2017.
- [219] G. Anandha Babu, G. Ravi, Y. Hayakawa, and M. Kumaresavanji, “Synthesis and calcinations effects on size analysis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanospheres and their superparamagnetic behaviors,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 375, pp. 184–193, 2015.
- [220] J. Gupta and A. S. Ahmed, “Interfacial exchange coupling and defects driven magnetic and optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -NiO nanocomposites,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 599, p. 412383, 2020.
- [221] F. Majid *et al.*, “Cationic distribution of nickel doped  $\text{Ni}_x\text{Co}_{x-1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by hydrothermal approach: Effect of doping on dielectric properties,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 264, no. March, p. 124451, 2021.
- [222] M. Adibi, S. M. Mirkazemi, and S. Alamolhoda, “The influence of citric acid on the microstructure and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by hydrothermal method,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 127, no. 7, pp. 1–8, 2021.
- [223] L. Yu and A. Sun, “Influence of different complexing agents on structural, morphological, and magnetic properties of Mg–Co ferrites synthesized by sol–gel auto-combustion method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 8, pp. 10549–10563, 2021.

- [224] F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, and W. E. Buhro, "Kinetics and mechanisms of aggregative nanocrystal growth," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 5–21, 2014.
- [225] S. Mo *et al.*, "Macroporous Ni foam-supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanobrush and nanomace hybrid arrays for high-efficiency CO oxidation Hybrid arrays Macroporous Ni foam," 2018.
- [226] W. Zhang, P. Anguita, D. Javier, C. Descorme, J. L. Valverde, and A. Giroir-fendler, "Comparison of Different Metal Doping Effects on and Propane," pp. 1–14, 2020.
- [227] A. Sivakumar, S. Soundarya, S. S. Jude Dhas, K. K. Bharathi, and S. A. M. B. Dhas, "Shock Wave Driven Solid State Phase Transformation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to CoO Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, 2020.
- [228] Y. Zhang *et al.*, "MOF-derived porous NiO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for high performance ultrafast pulse generation," *Opt. Laser Technol.*, vol. 155, p. 108358, 2022.
- [229] M. Shkir, Z. R. Khan, A. Khan, K. V. Chandekar, M. A. Sayed, and S. AlFaify, "A comprehensive study on structure, opto-nonlinear and photoluminescence properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructured thin films: An effect of Gd doping concentrations," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 10, pp. 14550–14559, 2022.
- [230] F. Chen, Y. Chi, H. Zhang, F. Ma, and F. Qin, "Band-gap shrunked NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotubes as high-performance supercapacitor electrodes," *J. Alloys Compd.*, vol. 888, p. 161463, 2021.
- [231] S. Kalasina, K. Kongsawatvoragul, N. Phattharasupakun, and M. Sawangphruk, "Thin-Film Photoelectrode of p-Type Ni-Doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosheets for a Single Hybrid Energy Conversion and Storage Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 12, pp. A2444–A2452, 2019.
- [232] D. K. Pathak, A. Chaudhary, M. Tanwar, U. K. Goutam, P. Mondal, and R. Kumar, "Nickel Cobalt Oxide Nanoneedles for Electrochromic Glucose Sensors," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 2143–2152, 2021.
- [233] K. Agilandeswari and A. Rubankumar, "Synthesis, Characterization, Optical, and Magnetic Properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles by Quick Precipitation," *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 46, no. 4, pp. 502–506, Apr. 2016.
- [234] G. Rajeshkhanna and G. Ranga Rao, "Micro and nano-architectures of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Ni foam for electro-oxidation of methanol," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 9, pp. 4706–4715, 2018.
- [235] L. F. Oton *et al.*, "Catalytic acetalization of glycerol to biofuel additives over NiO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported oxide catalysts: experimental results and theoretical calculations," *Mol. Catal.*, vol. 496, 2020.
- [236] P. Cheng *et al.*, "Gas sensor towards n-butanol at low temperature detection: Hierarchical flower-like Ni-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based on solvent-dependent synthesis," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 328, pp. 1–12, 2021.
- [237] H. Lee, M. Hong, S. Bae, H. Lee, E. Park, and K. Kim, "A novel approach to preparing nano-size Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 10, pp. 2626–2632, 2003.
- [238] L. Zhuo, J. Ge, L. Cao, and B. Tang, "A new nanobiosensor for glucose with high sensitivity and selectivity in serum based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) between CdTe quantum dots and Au nanoparticles," vol. 9, no. 1, pp. 5–10, 2009.
- [239] M. Salavati-Niasari, N. Mir, and F. Davar, "Synthesis and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 5, pp. 847–852, 2009.
- [240] S. R. Gawali *et al.*, "Role of cobalt cations in short range antiferromagnetic Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: A thermal treatment approach to affecting phonon and magnetic properties," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, 2018.
- [241] B. B. Zhang *et al.*, "Interfaces exchange bias and magnetic properties of ordered CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 531–535, 2015.
- [242] S. Fareed, R. Medwal, J. V. Vas, I. A. Khan, R. S. Rawat, and M. A. Rafiq, "Tailoring oxygen sensing characteristics of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures through Gd doping," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 7, pp. 9498–9506, 2020.
- [243] M. Haneef, I. H. Gul, M. Hussain, and I. Hassan, "Investigation of Magnetic and Dielectric Properties of Cobalt Cubic Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized by CTAB-Assisted Co-precipitation Method," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 34, no. 5, pp. 1467–1476, 2021.
- [244] W. Yu, S. Zhan, Z. Shen, and Q. Zhou, "A newly synthesized Au/GO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite effectively inhibits the replication of tetracycline resistance gene in water," *Chem. Eng. J.*, vol. 345, no. December 2017, pp. 462–470, 2018.
- [245] S. Thota, A. Kumar, and J. Kumar, "Optical, electrical and magnetic properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 164, no. 1, pp. 30–37, 2009.
- [246] S. S. Li *et al.*, "Engineering Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> redox activity of Ni-mediated porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets for superior Hg(II) electrochemical sensing: Insight into the effect of valence change cycle and oxygen

- vacancy on electroanalysis,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 354, no. 131095, pp. 1–11, 2022.
- [247] F. Zhan, B. Geng, and Y. Guo, “Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets with extraordinarily high discharge capacity for lithium batteries,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 15, no. 25, pp. 6169–6174, 2009.
- [248] M. V. Zdorovets, A. E. Shumskaya, and A. L. Kozlovskiy, “Investigation of the effect of phase transformations on the magnetic and electrical properties of Co/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 497, 2020.
- [249] R. Rakshit *et al.*, “Surface Electronic States Induced High Terahertz Conductivity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Microhollow Structure,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 22, pp. 19189–19196, 2018.
- [250] E. Thimsen, S. Biswas, C. S. Lo, and P. Biswas, “Predicting the band structure of mixed transition metal oxides: Theory and experiment,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 5, pp. 2014–2021, 2009.
- [251] E. L. Salabaş, A. Rumpelcker, F. Kleitz, F. Radu, and F. Schuth, “Exchange anisotropy in nanocasted  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2977–2981, 2006.
- [252] G. A. El-Shobaky, M. A. Shouman, and S. M. El-Khouly, “Effect of silver oxide doping on surface and catalytic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  system,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 184–190, 2004.
- [253] H. Du, W. Pu, and C. Yang, “Morphology control of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with nickel incorporation for highly efficient oxygen evolution reaction,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 541, p. 148221, 2021.
- [254] B. Lu, D. Cao, P. Wang, G. Wang, and Y. Gao, “Oxygen evolution reaction on Ni-substituted  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire array electrodes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 72–78, 2010.
- [255] L. Jin *et al.*, “Hydrothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with different morphologies towards efficient Li-ion storage,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 12, pp. 6083–6089, 2014.
- [256] L. J. Cardenas-Flechas, A. M. Raba, and M. Rincón-Joya, “Synthesis and evaluation of nickel doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  produced through hydrothermal technique,” *DYNA*, vol. 87, no. 213, pp. 184–191, 2020.
- [257] V. Modafferi *et al.*, “Transition metal oxides on reduced graphene oxide nanocomposites: Evaluation of physicochemical properties,” *J. Nanomater.*, vol. 2019, 2019.
- [258] S. Min, C. Zhao, G. Chen, and X. Qian, “One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)<sub>2</sub> films on nickel foam for high performance supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 115, pp. 155–164, 2014.
- [259] Z. Tong *et al.*, “Fabrication of flower-like surface Ni@  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires anchored on RGO nanosheets for high-performance microwave absorption,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 565, p. 150483, 2021.
- [260] P. Sennu, H. S. Park, K. U. Park, V. Aravindan, K. S. Nahm, and Y. S. Lee, “Formation of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> rods over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets as efficient catalyst for Li–O<sub>2</sub> batteries and water splitting,” *J. Catal.*, vol. 349, pp. 175–182, 2017.
- [261] S. Mo *et al.*, “Rich surface Co(III) ions-enhanced Co nanocatalyst benzene/toluene oxidation performance derived from CoII/CoIII layered double hydroxide,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 34, pp. 15763–15773, 2016.
- [262] Y. Gao *et al.*, “Microwave-assisted synthesis of hierarchically porous  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  nanocomposite for low-temperature acetone detection,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 594, pp. 690–701, 2021.
- [263] A. Mishra, “Effect of surface potential and charge transfer mechanism in reduced graphene oxide and magnetic nanocomposites,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 108, no. June, pp. 207–213, 2018.
- [264] G. Anandhababu and G. Ravi, “Facile synthesis of quantum sized  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures and their magnetic properties,” *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 15, pp. 1–9, 2018.
- [265] C. Yao *et al.*, “Au nanoparticles introduced to spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films: Switching enhancement and magnetization modulation,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 493, p. 165702, 2020.
- [266] N. Bahlawane, P. H. T. Ngamou, V. Vannier, T. Kottke, J. Heberle, and K. Kohse-Höinghaus, “Tailoring the properties and the reactivity of the spinel cobalt oxide,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 40, pp. 9224–9232, 2009.
- [267] Y. Liu, J. W. Fergus, and C. Dela Cruz, “Electrical properties, cation distributions, and thermal expansion of manganese cobalt chromite spinel oxides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 6, pp. 1841–1846, 2013.
- [268] S. Iranshahi and S. Mosivand, “Cobalt/graphene oxide nanocomposites: Electro-synthesis, structural, magnetic, and electrical properties,” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 9, pp. 12240–12254, 2022.
- [269] C. Y. Lee, K. Lee, and P. Schmuki, “Anodic formation of self-organized cobalt oxide nanoporous layers,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 7, pp. 2077–2081, 2013.
- [270] J. F. Mir, S. Rubab, and M. A. Shah, “Photo-electrochemical ability of iron oxide nanoflowers fabricated via electrochemical anodization,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 741, p. 137088, 2020.

- [271] M. Wang, Y. Liu, and H. Yang, "A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures," *Electrochim. Acta*, vol. 62, pp. 424–432, 2012.
- [272] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, and A. Iglic, "Influence of anodization parameters on morphology of TiO<sub>2</sub> nanostructured surfaces," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 23–28, 2016.
- [273] C. Ni *et al.*, "Microplasma-assisted electrochemical synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in absolute ethanol for energy applications," *Green Chem.*, vol. 20, no. 9, pp. 2101–2109, 2018.
- [274] S. Li, K. Wu, L. Li, L. Suo, and Y. Zhu, "An architecture of dandelion-type Ni-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres on carbon nanotube films toward an efficient catalyst for oxygen reduction in zinc-air batteries," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 481, pp. 40–51, 2019.
- [275] G. Bozkurt, A. Özer, and A. B. Yurtcan, "Hydrogen generation from sodium borohydride with Ni and Co based catalysts supported on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 49, pp. 22205–22214, 2018.
- [276] A. Staerz, U. Weimar, and N. Barsan, "Current state of knowledge on the metal oxide based gas sensing mechanism," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 358, pp. 131531, 2022.
- [277] A. Shakeel, K. Rizwan, U. Farooq, S. Iqbal, and A. A. Altaf, "Advanced polymeric/inorganic nanohybrids: An integrated platform for gas sensing applications," *Chemosphere*, vol. 294, pp. 133772, 2022.
- [278] D. Lee *et al.*, "Multimodal Gas Sensor Detecting Hydroxyl Groups with Phase Transition Based on Eco-Friendly Lead-Free Metal Halides," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 28, pp. 22022, 2022.
- [279] R. Zhang, S. Gao, T. Zhou, J. Tu, and T. Zhang, "Facile preparation of hierarchical structure based on p-type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as toluene detecting sensor," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 503, pp. 144167, 2020.
- [280] S. Ahmed and S. K. Sinha, "Studies on nanomaterial-based p-type semiconductor gas sensors," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, no. 0123456789, 2022.
- [281] N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano, "Oxide semiconductor gas sensors," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 7, no. 1, pp. 63–75, 2003.
- [282] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, "Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring," *Sensors*, vol. 10, no. 6, pp. 5469–5502, 2010.
- [283] W. Liu *et al.*, "Facile synthesis of three-dimensional hierarchical NiO microflowers for efficient room temperature H<sub>2</sub>S gas sensor," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 6, pp. 4624–4631, 2018.
- [284] S. Faculty and N. Singh, "2010 - Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes - Unknown.pdf," *Int. J. Electrochem. Sci. Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 5, pp. 556–577, 2010.
- [285] L. Sun *et al.*, "rGO functionalized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heterojunction for NO<sub>2</sub> detection," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 354, no. 2, pp. 131194, 2022.
- [286] T. Lin, X. Lv, S. Li, and Q. Wang, "The morphologies of the semiconductor oxides and their gas-sensing properties," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 12, pp. 1–30, 2017.
- [287] S. Rathinavel, G. Balaji, and S. Vadivel, "High performance ethanol and acetone gas sensing behavior of FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene hybrid sensors prepared by facile hydrothermal route," *Optik (Stuttg.)*, vol. 223, pp. 165571, 2020.
- [288] P. Dey, S. S. Jana, F. Anjum, T. Bhattacharya, and T. Maiti, "Effect of semiconductor to metal transition on thermoelectric performance in oxide nanocomposites of SrTi<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub> with graphene oxide," *Appl. Mater. Today*, vol. 21, pp. 100869, 2020.
- [289] X. Liu *et al.*, "Template-free synthesis of rGO decorated hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano/microspheres for ethanol gas sensor," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 17, pp. 21091–21098, 2018.
- [290] H. Moradpoor *et al.*, "Optimisation of cobalt oxide nanoparticles synthesis as bactericidal agents," *Open Access Maced. J. Med. Sci.*, vol. 7, no. 17, pp. 2757–2762, 2019.
- [291] S. Harbarth *et al.*, "Global Priority List of Antibiotic-Resistant Bacteria To Guide Research, Discovery, and Development of," 2015.
- [292] Z. Song, H. Wang, Y. Wu, J. Gu, S. Li, and H. Han, "Fabrication of Bis-Quaternary Ammonium Salt as an Efficient Bactericidal Weapon Against Escherichia coli and Staphylococcus aureus," *ACS Omega*, vol. 3, no. 10, pp. 14517–14525, 2018.
- [293] M. Golam Sakline *et al.*, "Antibiotic Resistance Pattern of Clinical Isolates -Escherichia coli, Enterobacter, Pseudomonas and Staphylococcus aureus in the Western of Bangladesh," *Front. Environ. Microbiol.*, vol. 7, no. 2, pp. 69, 2021.
- [294] L. Ferreira and A. Zumbuehl, "Non-leaching surfaces capable of killing microorganisms on contact," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 42, pp. 7796–7806, 2009.
- [295] Malafatti, J. O. D., Moreira, A. J., Paris, E. C., Cardenas Flechas, L. J., Pereira, O. A. P., & Rincón Joya, M., "Evaluation of Ni-Doped Tricobalt Tetroxide with Reduced Graphene Oxide: Structural, Photocatalysis, and Antibacterial Response," *Catalysts*, 12(10), pp. 1199, 2022.

- [296] L. Wang *et al.*, “Morphology-dependent bactericidal activities of Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts against *Escherichia coli*,” *J. Inorg. Biochem.*, vol. 135, pp. 45–53, 2014.
- [297] S. K. Evstropiev *et al.*, “Bactericidal properties of ZnO-SnO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by polymer-salt method,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 264, no. September 2020, p. 114877, 2021.
- [298] M. Safaei, M. Taran, and M. M. Imani, “Preparation, structural characterization, thermal properties and antifungal activity of alginate-CuO bionanocomposite,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 101, no. March, pp. 323–329, 2019.
- [299] A. B. Rajendra Santosh, O. E. Ogle, D. Williams, and E. F. Woodbine, “Epidemiology of Oral and Maxillofacial Infections,” *Dent. Clin. North Am.*, vol. 61, no. 2, pp. 217–233, 2017.
- [300] V. Dogra, G. Kaur, S. Jindal, R. Kumar, S. Kumar, and N. K. Singhal, “Bactericidal effects of metallosurfactants based cobalt oxide/hydroxide nanoparticles against *Staphylococcus aureus*,” *Sci. Total Environ.*, vol. 681, pp. 350–364, 2019.
- [301] T. Kavitha, S. Haider, T. Kamal, and M. Ul-Islam, “Thermal decomposition of metal complex precursor as route to the synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles: Antibacterial activity and mechanism,” *J. Alloys Compd.*, vol. 704, pp. 296–302, 2017.
- [302] E. Alsharaeh, Y. Mussa, F. Ahmed, Y. Aldawsari, M. Al-Hindawi, and G. K. Sing, “Novel route for the preparation of cobalt oxide nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites and their antibacterial activities,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 3407–3410, 2016.
- [303] A. Mobeen Amanulla *et al.*, “Antibacterial, magnetic, optical and humidity sensor studies of  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> -  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocomposites and its synthesis and characterization,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 183, no. April, pp. 233–241, 2018.
- [304] M. R. Al-Mamun, S. Kader, M. S. Islam, and M. Z. H. Khan, “Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, 2019.
- [305] O. M. Bankole, S. E. Olaseni, M. A. Adeyemo, and A. S. Ogunlaja, “Microwave-assisted synthesis of cobalt oxide/reduced graphene oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ -RGO) composite and its sulfite enhanced photocatalytic degradation of organic dyes,” *Zeitschrift fur Phys. Chemie*, vol. 234, no. 10, pp. 1681–1708, 2020.
- [306] R. Ranjith, V. Renganathan, S. M. Chen, N. S. Selvan, and P. S. Rajam, “Green synthesis of reduced graphene oxide supported TiO<sub>2</sub> /  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 10, pp. 12926–12933, 2019.
- [307] L. J. Cardenas Flechas, A.M. Raba, J. Barba Ortega, L.C. Moreno, and M. R. Joya, “Effect of Calcination Temperature on the Behavior of the Agglomerated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticles Obtained Through the Sol–Gel Method”, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, vol. 31 no. 1, pp. 121-128, 2021.