

## CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA Y ESTRUCTURAL DE ESFERAS HUECAS NANOESTRUCTURADAS DE FERRITAS DE COBALTO, ZINC, MANGANESO Y NÍQUEL SINTETIZADAS USANDO EL MÉTODO HIDROTÉRMICO

O. Alcalá<sup>1</sup>, A. Briceño<sup>1</sup>, E. Cañizales<sup>2</sup>, M. Peralta<sup>1</sup>, W. Brämer<sup>1</sup>, P. Silva<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, <sup>2</sup>Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo.

\*Autor de Correspondencia: email: [silva@ivic.gob.ve](mailto:silva@ivic.gob.ve). Carretera Panamericana Km 11, Altos de Pipe, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Física, Laboratorio de Física de la Materia Condensada. Tlf: 0212-5041547.

Recibido: Octubre 2012. Aprobado: Enero 2013.

Publicado: Enero 2013.

### RESUMEN

Esferas huecas nanoestructuradas de ferritas de Co, Zn, Mn y Ni fueron sintetizadas desde la impregnación metálica in situ durante la formación de esferas coloidales de carbón en el tratamiento hidrotérmico de una solución de glucosa a una temperatura de 160 °C por 24h y posteriormente calcinadas en aire a 550 °C por 2h. Los patrones de difracción de rayos X en muestras policristalinas revelan la formación de ferritas cristalinas tipo espinela  $MFe_2O_4$  como fases únicas, excepto la de Zn donde se observó la formación adicional de ZnO: La caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión muestra que los sólidos resultantes consisten en esferas huecas, con una distribución de diámetros externos  $0.4 \leq d_e \leq 8.1 \mu m$ . Tales esferas están conformadas por aglomerados de nanopartículas del óxido con tamaños promedio de 7.32 nm. La Resonancia Ferromagnética (RFM) muestra el comportamiento superparamagnético característico de las nanopartículas que conforman las microestructuras de las esferas de ferritas de Co, Mn y Ni. En el caso de  $ZnFe_2O_4$  se encontraron dos señales, la señal de bajo campo se atribuye al comportamiento superparamagnético y la de alto campo se corresponde con una transición ferromagnética atribuible al ZnO, en concordancia con lo observado por difracción de rayos X. Se obtuvo un ciclo de histéresis correspondiente a la muestra de  $CoFe_2O_4$  que indica un tipo de ordenamiento ferromagnético.

**Palabras Clave:** síntesis hidrotérmica, esferas huecas, nanoestructura, superparamagnetismo.

### MAGNETIC AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED HOLLOW SPHERES OF COBALT, ZINC, MANGANESE AND NICKEL FERRITES SYNTETIZED USING THE HYDROTHERMAL METHOD

#### ABSTRACT

Hollow nanostructured spheres of Co, Zn, Mn and Ni ferrites were synthesized from metallic impregnation in situ during the formation of colloidal carbon microspheres from hydrothermal treatment of a glucose solution at 160 °C for 24h and then calcinated in air at 550 °C for 2h. The X-ray diffraction powder patterns reveal the formation of spinel-like crystalline ferrites as single phase, except for Zn derivative, which is observed the formation of ZnO additionally. The characterization by Scanning Electronic Microscopy and Transmission Electronic Microscopy showed that resulting solids consist of well-defined hollow microspheres with a external diameter size distribution between  $0.4 \leq d_e \leq 8.1 \mu m$ . The Ferromagnetic Resonance (FMR) shows the characteristic Superparamagnetic behaviour of the nanoparticles that conform the microstructures of the spheres. In the  $ZnFe_2O_4$  sample there are two FMR signals, the low field signal is attributed to the Superparamagnetic behaviour and the high field signal belongs together with a ferromagnetic attributable transition to ZnO, in agreement with that observed by X-ray diffraction. The  $CoFe_2O_4$  shows a hysteresis loop characteristic of ferromagnetic order.

**Keywords:** hydrothermal synthesis, hollow spheres, nanostructure, superparamagnetism.

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha habido gran interés por la síntesis de microesferas huecas con paredes nanoestructuradas [1-5]. Debido a su baja densidad y área superficial específica

grande, éstas exhiben propiedades físicas y químicas diferentes de otros sistemas de partículas solidas. Las esferas huecas tienen aplicaciones potenciales en óptica,

electricidad, magnetismo, capsulas de liberación de medicamentos, liberación de fármacos de peso ligero, absorción selectiva y catálisis; por lo que se ha hecho énfasis en la preparación de estructuras huecas con diferentes composiciones [1-4]. En reportes previos, las esferas huecas con cascaras nanocristalinas o amorfas son preparadas a través de diferentes vías, incluyendo el método de nano o micromoldeo a partir de moldes suaves o duros.

En el proceso de moldes duros, se forma un primer revestimiento del núcleo por precipitación superficial controlada, luego el núcleo es removido por medios químicos o térmicos para formar las esferas huecas. Una variedad de partículas coloidales tales como, partículas de sílice, esferas de poliestireno y esferas de carbón han sido usadas como moldes duros para fabricar esferas huecas. El método de moldes duros tiene muchas ventajas en la fabricación de esferas huecas, se pueden lograr diferentes diámetros de las esferas huecas por el uso de partículas coloidales con distintos tamaños; además el grosor de las paredes y su composición pueden ser controlados por el ajuste de los parámetros de reacción [4].

En este contexto, los métodos hidrotérmicos representan una poderosa herramienta para la síntesis *one-pot* de una gran variedad de compositos del tipo corazón-cáscara con distintos nano/microdominios a partir de la carbonización directa de biomasa o carbohidratos en presencia de especies metálicas y bajo condiciones suaves de reacción [6,7]. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de esferas huecas de ferritas de *Co*, *Zn*, *Mn* y *Ni* obtenidas desde la impregnación metálica *in situ* durante la formación de esferas coloidales de carbón durante el tratamiento hidrotérmico de una solución de glucosa a una temperatura de 160 °C por 24h y posteriormente calcinadas en aire a 550 °C. Adicionalmente, en este trabajo evaluamos el efecto de la sustitución catiónica en las propiedades dinámicas de la

magnetización de las microesferas huecas de diferentes ferritas.

La caracterización de estos sistemas se puede dividir en dos partes, una caracterización estructural, para la cual se usan la Difracción de Rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés), y una caracterización magnética [8] para la que se usa un magnetómetro de muestra vibrante y resonancia magnética electrónica. En este trabajo evaluamos el efecto de la sustitución catiónica en las propiedades dinámicas de la magnetización de las microesferas huecas de diferentes ferritas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Síntesis*

Los precursores,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  y  $C_6H_{12}O_6$  se usaron para la síntesis de las esferas huecas de ferritas de cobalto. Se cambio el  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  por  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  para la síntesis de las esferas huecas de ferritas de zinc, por  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  para la síntesis de las esferas huecas de ferritas de manganeso y por  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  para la síntesis de las esferas huecas de ferritas de níquel. Estos fueron disueltos en agua destilada bajo agitación constante. La mezcla se colocó en un reactor bajo presión autógena a una temperatura de 160 °C por 24h, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se lavó con agua destilada y se secó en un horno a 60 °C durante 3h. Por último la muestra introdujo en una mufla, a una temperatura de 550°C por 2h.

A la temperatura de 160 °C se forman las esferas de carbón, las cuales quedan con grupos ácidos en la superficie como se observa en la etapa 1 de la figura 1, a su vez éstos se encargan de anclar los metales ( $M_1$  y  $M_2$ ) como se ve en la etapa 2, es decir, ambos metales se van a depositar en la superficie de las esferas, formándose así una capa bimetálica.

Las esferas de carbón son removidas con un proceso de calcinación a una temperatura aproximada de 550 °C por 2 h, como resultado se obtiene un cascarón esférico bimetalico nanoestructurado como se ve en la etapa 3, a la derecha en un corte transversal de la esfera y a la izquierda se observa la esfera completa.

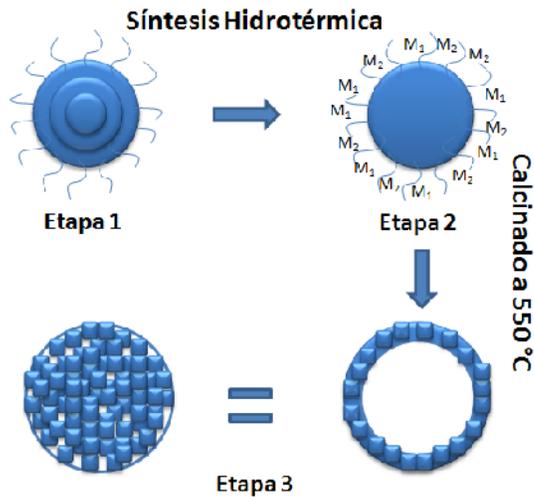


Fig. 1. Proceso para la síntesis de los compuestos.

### Caracterización

Para la obtención de los difractogramas de rayos X, se usó un Difractómetro de polvo marca Phillips con radiación Cu ( $K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ) con una velocidad de barrido de  $1^\circ/\text{min}$ . Para la obtención del tamaño promedio  $\tau$  de las partículas que componen la microestructura en estudio, se usa la ecuación de Scherrer.

$$\tau = \frac{\alpha\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1),$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\alpha$  es una constante numérica que tiene valor cercano a la unidad (0.89),  $\beta$  el ancho de media altura del pico más alto del difractograma y  $\theta$  el ángulo de dispersión[9].

Los análisis por microscopía electrónica de barrido se realizaron con un microscopio JEOL JSM 6400, la microscopía de transmisión fue realizada con un microscopio JEOL JEM 1220 equipado con un filamento de tungsteno y voltaje acelerador de 120 kV, mientras

que el estudio por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se llevó a cabo con un microscopio JEOL JEM 2100 con filamento de hexaboruro de lantano y un voltaje acelerador de 200 kV. Con la técnica de microscopía electrónica se estudió la forma [10,11] y el tamaño de las microesferas.

Se usó un espectrómetro de RPE BRUKER EMX de banda X para realizar las medidas de resonancia ferromagnética en función de la temperatura y en función de la composición de las muestras con la finalidad de conocer el comportamiento dinámico del momento magnético del sistema<sup>[12]</sup>. Se usó un magnetómetro de muestra vibrante construido en el Laboratorio para la medición del ciclo de histéresis, el cual nos permite saber el comportamiento de la magnetización de la muestra en función del campo magnético aplicado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Difracción de Rayos X

En la figura 2 se muestran los difractogramas obtenidos para las ferritas de zinc, cobalto, níquel y manganeso; éstos presentan el mismo número de picos y similares valores de  $2\theta$ , lo cual revela la naturaleza isoestructural de todas las fases obtenidas, excepto para el caso de la ferrita de manganeso donde sólo se aprecian los picos de mayor intensidad dado a la pobre relación señal ruido. Los difractogramas fueron indexados a una estructura cúbica tipo espinela con grupo espacial  $Fd3m$ , según diferentes bases de datos.

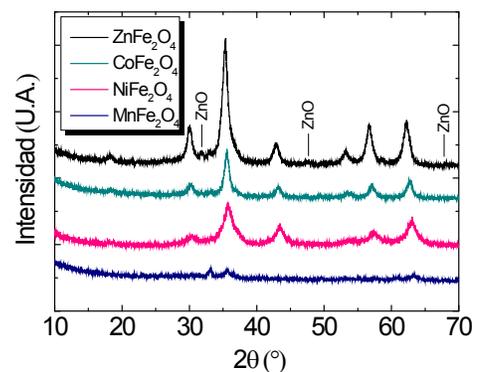


Fig. 2. Difractograma de cada compuesto.

En la tabla 1 se muestra los resultados correspondientes a cada una de las esferas huecas, encontrándose que el parámetro de red de la estructura crece de la misma manera en que crecen los radios covalente de los cationes. El difractograma correspondiente a las esferas huecas de  $MnFe_2O_4$  presenta muy poca intensidad en sus picos, por lo que fue imposible indexarlo. La naturaleza ancha de los diferentes máximos de difracción sugiere el carácter nanométrico de los sólidos. Un análisis a través de la ecuación de Scherrer confirma que el tamaño promedio de las partículas de cada fase se encuentra en el orden de los nanómetros en el intervalo de 4.58–7.50 nm (Ver Tabla 1).

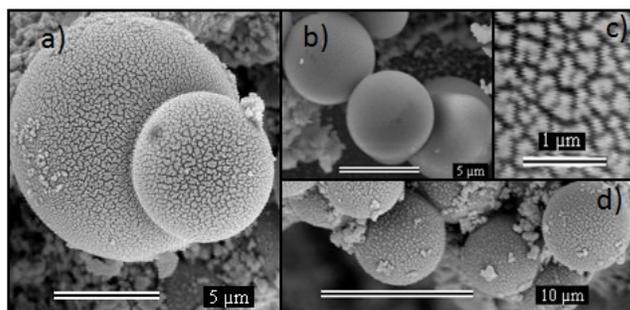
**Tabla 1.** Compuestos con su grupo espacial y parámetro de red.

Compuesto	$\tau$ (nm)	G. Esp.	$a \pm 0,02$ (Å)
$CoFe_2O_4$	7,50±0,04	Fd3m	8.38
$ZnFe_2O_4$		Fd3m	8.44
ZnO(2da fase)	6,87±0,03	Fm3m	
$NiFe_2O_4$	4,58±0,01	Fd3m	8.34

### Análisis por Microscopía Electrónica

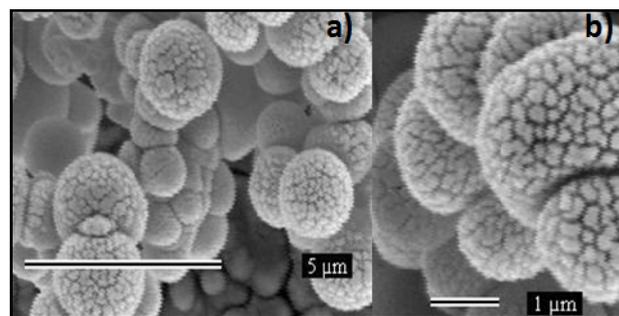
Las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de los materiales calcinados en aire revelan la preservación de la forma esférica en todos los casos moldeadas por la existencia inicial del centro de carbón (Figuras 3, 4 y 5)

En la figura 3 (a, b y d) se muestran las imágenes obtenida por MEB de las esferas huecas de las ferritas de manganeso  $MnFe_2O_4$  con un rango de tamaño entre 3.8-8.1  $\mu m$ . La fig. 7c muestra la presencia de una cáscara o corteza externa irregular formada por pequeños aglomerados de nanopartículas del óxido.

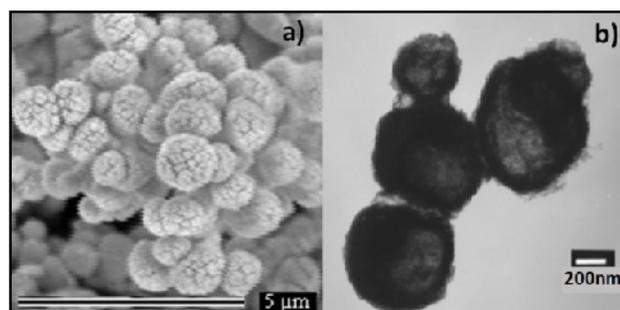


**Fig. 3.** Imágenes de MEB de las esferas huecas de  $MnFe_2O_4$ .

Las figuras 4(a, b) y 5a muestran las imágenes de MEB obtenidas para las muestras de  $NiFe_2O_4$ , y  $ZnFe_2O_4$ , respectivamente, donde se observa la presencia de esferas con una microestructura similar a la de las esferas huecas de  $MnFe_2O_4$  con una distribución de tamaños entre 1.7-2.7  $\mu m$  para la ferrita de Ni y 0.4-0.8  $\mu m$  para la ferrita de Zn. La micrografía obtenida por MET para la ferrita de Zinc revela la presencia de zonas claras en el centro de las esferas, indicando la ausencia de la esfera de carbón.

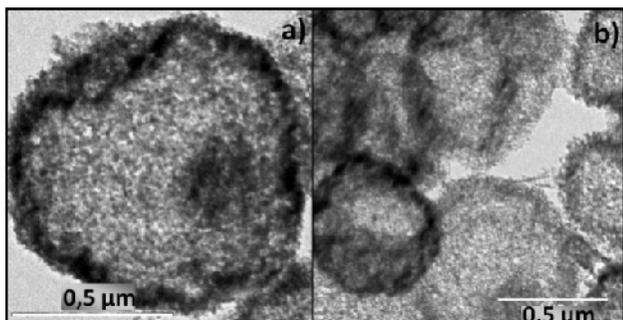


**Fig. 4.** Imágenes de MEB de las esferas huecas de  $NiFe_2O_4$ .



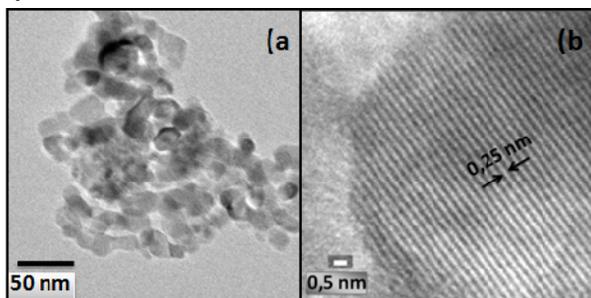
**Fig. 5.** Imágenes obtenidas por MEB (a) y MET (b) de las esferas huecas de  $ZnFe_2O_4$ .

Con la idea de verificar la ausencia del carbón se llevo a cabo un análisis por HRTEM de las esferas huecas de  $CoFe_2O_4$ . En la figura 6 (a, b) se muestran las micrografías donde se observa que efectivamente las mismas tienen una forma aproximadamente esférica conformada por pequeñas nanopartículas con una distribución de tamaños entre 0.4-1.1  $\mu\text{m}$ , con un tamaño promedio de 640 nm y un espesor del cascaron alrededor de 100 nm.



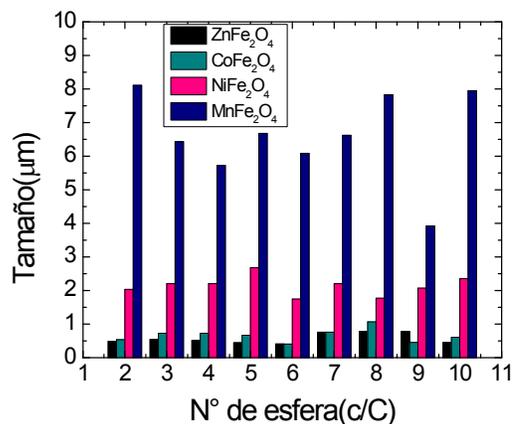
**Fig. 6.** Imágenes por microscopía electrónica de transmisión de las esferas huecas de  $CoFe_2O_4$ .

En la figura 7(a) se observa una pequeña porción de una esfera donde se puede apreciar el conglomerado poroso de nanopartículas pseudoesféricas que componen la microestructura de la esfera hueca de la ferrita de cobalto de 7.32 nm, el cual está en buen acuerdo con los resultados obtenidos de DRX. La figura 7(b) muestra la familia de planos de la estructura cristalográfica de las esferas huecas de  $CoFe_2O_4$ , la distancia interplanar observada es igual a 0.25 nm correspondiente al máximo de difracción de mayor intensidad correspondiente a la familia de planos (3 1 1) observado en la difracción de rayos X.



**Fig. 7.** Imágenes de Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de las esferas.

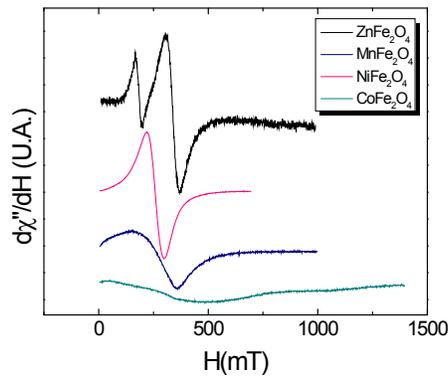
En la figura 8 se muestra el grafico de barras con la comparación de los tamaños de las microesferas correspondientes a cada compuesto, se puede observar que las ferritas de manganeso poseen el mayor tamaño, con un diámetro promedio de 6.5 $\mu\text{m}$ , seguida de las ferritas de níquel con un diámetro promedio de 2.17  $\mu\text{m}$ , posteriormente las ferritas de cobalto con un diámetro promedio de 0.64  $\mu\text{m}$  y por último las de menor tamaño, las ferritas de Zinc con un diámetro promedio de 0.46 $\mu\text{m}$ .



**Fig. 8.** Comparación de los tamaños de las microesferas de ferritas de Zn, Co, Ni y Mn.

### **Resonancia Ferromagnética**

Se obtuvieron espectros de FMR para las esferas huecas de ferritas de hierro con cobalto, zinc, manganeso y níquel en el rango de temperatura 90  $T$  700 K. Todos los espectros a excepción del de las esferas huecas de ferritas de zinc, muestran en todo el rango de temperaturas estudiado, una única señal asimétrica de FMR con absorción de campo cero, típico de sistemas magnéticamente ordenados. En la figura 9 se muestran los espectros de FMR a temperatura ambiente para cada tipo de esferas. El espectro correspondiente a las esferas huecas de ferritas de zinc muestra dos señales en todo el rango de temperaturas estudiado sin absorción de campo cero, en este caso las señales muestran una alta simetría en comparación con las otras muestras estudiadas.



**Fig. 9.** Espectros de FMR para cada compuesto a temperatura ambiente.

En las figura 10 y 11 se presenta el comportamiento del campo de resonancia y del ancho de línea pico-pico como función de la temperatura, respectivamente, para cada compuesto.

El comportamiento del campo de resonancia ( $H_R$ ) para la señal de alto campo de la muestra de ferrita de zinc es aproximadamente constante en todo el rango de temperaturas, correspondiéndose con un comportamiento paramagnético; sin embargo, el ancho de línea muestra un descenso al aumentar la temperatura, típico de sistemas con un incremento en su campo interno, el cual podría estar relacionado con un incremento en el campo de intercambio y/o con un incremento en el campo anisotrópico, ambos comportamientos son típicos de sistemas con ordenamiento ferromagnético, pero esta aparente contradicción se puede salvar ya que la fracción paramagnética de este sistema se encuentra influenciada por la presencia de un campo cristalino débil asociado con la señal de bajo campo; de esta manera, la señal de alto campo se asocia a la presencia de  $ZnO$  intersticial<sup>[13]</sup> en perfecto acuerdo con los resultados de DRX. Por otro lado, el comportamiento del Campo de Resonancia para la señal de bajo campo en esta muestra es típico de un sistema ferrimagnético, en el que el mismo se incrementa al aumentar la temperatura debido a la competencia entre la energía térmica y los campos internos de la muestra, los cuales disminuyen cuando se sube la temperatura

hasta que el sistema pasa a su estado paramagnético, el ancho de línea asociado con esta señal disminuye al aumentar la temperatura de acuerdo con una disminución en el bloqueo de los espines, este comportamiento es típico de sistemas que poseen transición superparamagnética y la temperatura de bloqueo por FMR es muy alta, como se puede observar en la tabla 2.

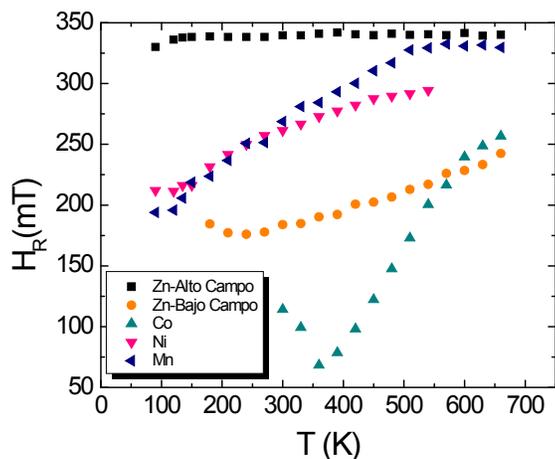
El campo de Resonancia para las esferas huecas de  $CoFe_2O_4$  tiene un comportamiento que podemos interpretar en dos etapas; al subir la temperatura desde  $360\text{ K}$  el Campo de Resonancia incrementa hasta alcanzar un valor de saturación, este incremento en  $H_R$  es consistente con la desaparición de los campos internos en la muestra, por lo que el campo externo aumenta para producir la resonancia. Aún cuando no se pudo realizar medidas por encima de  $660\text{ K}$  se observa que la muestra trata de alcanzar la temperatura de bloque de FMR alrededor de  $600\text{ K}$ . Este comportamiento típico de sistemas superparamagnéticos es de esperarse dado que el tamaño promedio de las nanoestructuras que conforman las microesferas es de  $7.5\text{ nm}$ , tamaño que en principio estaría por debajo del límite superparamagnético aceptado de  $10\text{ nm}$ . Para  $T < 360$  se observa un aumento del campo de resonancia, este comportamiento podría estar relacionado con un cambio de ocupación catiónica debido a efectos de temperatura o a efectos de formación de aglomerados de nanopartículas en la superficie de la microestructura, produciéndose una modificación del campo interno en el sistema. Los resultados para el ancho de línea  $\Delta H_{pp}$  son consistentes con un comportamiento superparamagnético de las nanopartículas de ferritas de cobalto.

El comportamiento de  $H_R$  para las esferas huecas hechas de ferritas de manganeso y Níquel muestra un mismo comportamiento, sólo que el valor del campo de  $H_R$  para las ferritas de manganeso es más alto en todo el rango de temperaturas, consistentemente con el mayor número de magnetones de Bohr asociados a la magnetización del manganeso. En ambos casos se observa tanto para el  $H_R$

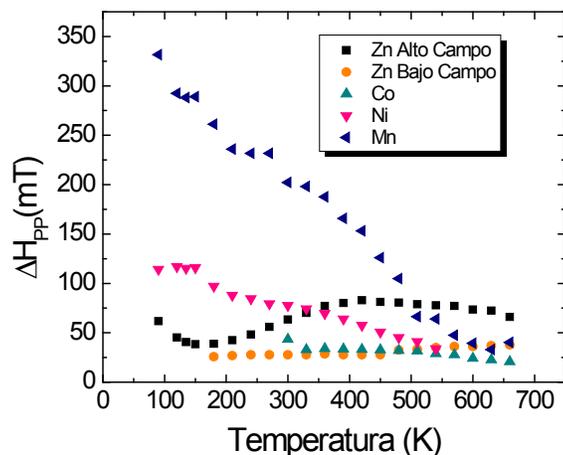
como para el  $\square H_{pp}$  un comportamiento consistente con un estado superparamagnético de las nanopartículas, resultado este que está en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos por DRX. En la tabla 2 se muestra las temperaturas de bloqueo de FMR para todos los sistemas en estudio.

**Tabla 2.** Temperatura de bloqueo de cada compuesto.

Compuesto	$T_B(K)$
$CoFe_2O_4$	660
$ZnFe_2O_4$	$\geq 660$
$MnFe_2O_4$	510
$NiFe_2O_4$	570



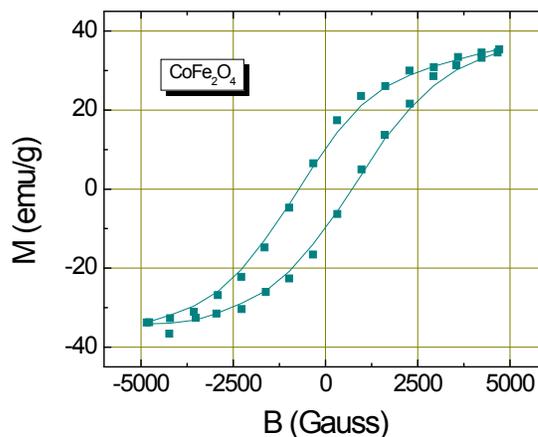
**Fig. 10.** Campo de resonancia en función de la temperatura para las esferas huecas.



**Fig. 11.** Anchos de línea pico-pico en función de la temperatura de las esferas huecas.

**Magnetometría de Masa Vibrante**

En la figura 12 se muestra el ciclo de histéresis obtenido para las esferas huecas de  $CoFe_2O_4$  a temperatura ambiente. Es importante aclarar que el campo máximo aplicado del equipo no es suficiente para alcanzar la magnetización de saturación, por lo que no se observa el ciclo de histéresis máximo, sino uno menor. El campo coercitivo ( $H_C$ ) observado es 752 G, esto confirma que las esferas huecas de ferritas de hierro con cobalto poseen ordenamiento ferromagnético. También se puede ver que la muestra alcanza una magnetización máxima de 35.26 emu/g y una magnetización de remanencia de 10.10 emu/g.



**Fig. 12.** Ciclo de Histéresis de las esferas huecas de  $CoFe_2O_4$ .

**CONCLUSIONES**

Se sintetizaron, usando el método hidrotérmico, microesferas huecas nanoestructuradas de ferritas de  $Co$ ,  $Zn$ ,  $Mn$  y  $Ni$ .

Las esferas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  presentan una sola fase cristalina con estructura cúbica de tipo espinela. Muestran un comportamiento superparamagnético con temperatura de bloqueo FMR de 660 K para las de ferritas de cobalto y 570 K para las de de Níquel.

La curva de magnetización obtenida para el sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  muestra el ordenamiento ferromagnético de la microestructura.

Las esferas huecas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  presentan dos fases cristalinas, una correspondiente a la estructura de tipo espinela (Franklinita) y otra correspondiente a la fase del  $\text{ZnO}$ . La FMR mostró dos comportamientos, uno a bajo campo correspondiente a la fase de la ferrita de zinc, con una temperatura de bloqueo FMR de 660 K, y uno a alto campo atribuido al óxido de zinc que se comporta paramagnéticamente.

El sistema  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  no se pudo indexar a ningún patrón de la base de datos, ya que presenta muy poca intensidad en sus picos. Se observó un comportamiento superparamagnético con una temperatura de bloqueo de 510 K.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ing. Carlos Avendaño por su colaboración en la preparación de las muestras. Este proyecto fue desarrollado totalmente con fondos del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

## REFERENCIAS

[1] Hai-Sheng Qian, Yong Hu, Zheng- Quan Li, Xing-Yun Yang, Liang-Chao Li, Xiang-Ting Zhang and Rong Xu (2010) “ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Fluorescent Bifunctional Hollow Nanospheres: Synthesis, Characterization and Their Optical/Magnetic Properties” *J. Phys. Chem. C* 114(41):17455-17459.

[2] Nitesh Kumar, Dinesh Jagadeesan, Premlal B. Pillai, Melby Chacko, M. Eswaramoorthy, A. Sundaresan (2011) “Ferromagnetism in thin-walled hollow

spheres of non-magnetic inorganic materials” *Chemical Physics Letters* 504:189–192.

- [3] Quan-Lin Ye, Hirofumi Yoshikawa and Kunio Awaga (2010) “Magnetic and Optical Properties of Submicron-Size Hollow Spheres” *Materials*, 3: 1244-1268
- [4] Meng Y., Chen D., Jiao X. (2008) “Synthesis and Characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Hollow Spheres” *Eur. J. Inorg. Chem.* 25:4019-4023.
- [5] Zhang Y., Huang Z., Tang F., Ren J. (2006) “Ferrite hollow spheres with tunable magnetic properties” *Thin Solid Films* 515(4):2555-2561.
- [6] M.-M. Titirici, M. Antonietti and A. Thomas (2006) “A Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrothermal Approach” *Chem. Mater.*, 18(16):3808-3812.
- [7] B. Hu, S.-H. Yu, K. Wang, L. Liu and X.-W. Xu (2008) “Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process” *Dalton Trans.*, 40:5414-5423.
- [8] Zheng M., Wu X., Zou B., Wang Y. (1998) “Magnetic properties of nanosized  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  particles” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 183(1):152-156.
- [9] Esteve V. (2006) *El Método de Rietveld*, Castelló de la Plana, Universitat Jaume I, pp 84-86.
- [10] G. Vázquez Nin (2000) *Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas*, México, Universidad Nacional Autónoma de México, pp 16-17.
- [11] José L. Ojeda Sahagún (1997) *Métodos de microscopia electrónica de barrido en biología*, España, Universidad de Cantabria, pp 43-50.
- [12] Charles Kittel (1975) *Introducción a la física del estado sólido*, Barcelona, Reverté, pp 551-590.
- [13] Xu Q., Zhou S., Schmidt H. (2009) “Magnetic properties of ZnO nanopowders” *Journal of Alloys and Compounds*, 487:665-667.