

UNIVERSIDAD DE PANAMÁ

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y TECNOLOGÍA

ESCUELA DE QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE NANOPARTICULAS
DE FERRITAS DE COBRE TETRAGONALES

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE LICENCIATURA EN QUÍMICA

MEDIN DENVERS

ASESOR

DR. JUAN JAÉN

SEGUNDO SEMESTRE

2023

Dr. Juan A. Jaén O.

Asesor

Dra. Griselda Caballero de Sánchez

Coasesora

Profesor. Segundo Vásquez

Jurado

Dedicatoria

Muchas personas han contribuido a mi formación académica y personal. He tenido la dicha de contar con personas que me han motivado y apoyado a lograr mis metas. Pero, en especial quiero dedicarle este trabajo a mi abuelo y padre principales inspiraciones. A mi abuela, mi madre y hermana por todo su amor. A mi novia Tiffany y a mi mejor amiga Anabella que me siempre me han brindado todo su apoyo.

Agradecimientos

Quiero empezar agradeciéndole al Dr. Juan A. Jaén, asesor y la Dra. Griselda Caballero, por darme la oportunidad de trabajar, aprender y mejorar bajo su tutela. También a los profesores: MSc. Eduardo Chung, Dr. Abdiel Aponte y Lic. John Sanchez.

Agradecer a todas las personas que contribuyeron de manera directa e indirecta en mi formación en la Universidad de Panamá .Agradezco a la Vicerrectoría de Investigación y Postgrado (VIP): Convocatoria Universitaria a Fondos de Investigación (CUFI – 2021-P-CNET-040), proyecto seleccionado “Estudio electroquímico y estructural de óxidos de hierro modificados para aplicaciones energéticas” , al Grupo de Investigación de Materiales(GIM) y al Servicio de Investigación Unversitaria (SIU) – Universidad de Antioquia.

También quisiera agradecerle a mi escuela Panama Heights International Academy, que contribuyo en mi formación académica.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	10
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	12
1.1. Ferritas generalidades	13
1.1.1. Ferritas de cobre.....	13
1.1.2. Propiedades y Aplicaciones	15
1.1.2.1 Propiedades eléctricas	15
1.1.2.2 Propiedades electroquímicas.....	16
1.1.2.3 Aplicaciones	16
1.2. Caracterización estructural.....	19
1.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	19
1.2.2. Difracción de rayos X en polvo	19
1.2.3. Espectroscopia Mössbauer	20
1.3. Caracterización electroquímica.....	22
1.3.1. Voltamperometría Cíclica	23
CAPITULO 2.....	26
2.1. Objetivos Generales.....	27
2.2. Objetivos Específicos.....	27
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA	28
3.1. Reactivos.....	29
3.2. Materiales y Cristalería	29
3.3. Caracterización estructural.....	29
3.3.1. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	29
3.3.2. Caracterización Estructural Mediante DRX	30

3.3.3. Caracterización estructural Espectroscopia Mössbauer.....	31
3.4. Caracterización electroquímica.....	31
3.4.1. Elaboración del electrodo de Pasta de Carbono.....	31
3.4.2. Condiciones para las Pruebas Electroquímicas.....	32
3.4.3. Equipos e instrumentación Electroquímica	33
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1. Caracterización estructural FTIR-ATR	35
4.2. Caracterización estructural DRX.....	36
4.3. Caracterización espectroscopia Mössbauer	40
4.4. Caracterización electroquímica.....	43
4.4.1. Estudio en medio ácido	43
4.4.2. Estudio Electroquímico en Medio básico	50
4.4.2.1. Estudio de la estabilidad de las muestras 298 y 498.....	53
4.4.2.2. Capacitancia específica.....	54
CONCLUSIONES	58
RECOMENDACIONES.....	59
REFERENCIAS.....	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Fases encontradas compatibles con la base de datos de X'pert HighScore.	37
Tabla 4.2. Fases encontradas para cada muestra acorde con X'Pert HighScore.	38
Tabla 4.3. Cuantificación de fases mediante análisis Rietveld.	40
Tabla 4.4. Parámetros Hiperfinos muestras sin molienda.	41
Tabla 4.5. Parámetros Hiperfinos muestras con 2 horas de molienda.	42
Tabla 4.6. Parámetros Hiperfinos muestras 4 horas de molienda.	42
Tabla 4.7. Composición y parámetros electroquímicos ferritas de cobre.	47
Tabla 4.8. Capacitancias específicas para ferritas de cobre muestras 298 1 M KOH electrodo de referencia Ag/AgCl.	55
Tabla 4.9. Capacitancias específicas para ferritas de cobre muestras 498 1 M KOH electrodo de referencia Ag/AgCl.	55
Tabla 4.10. Capacitancia específica de CuFe_2O_4 sintetizadas por distintos métodos	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación de la estructura de espinela. Fuente(Vedrtnam & Kalauni, et al., 2020)	13
Figura 1.2. Comparación entre fase cubica y tetragonal. Fuente (Kumari et al., 2021).	14
Figura 1.3. Ilustración de los tres tipos de mecanismos que dan lugar a la pseudocapacitancia según la definición de Conway sus voltamperogramas cíclicos correspondientes (Fuente. Fleischmann,2020).	17
Figura 1.4. Experimento de difracción de rayos X en polvo. Fuente (Chung, 2018).	20
Figura 1.5. Interacciones hiperfinas espectroscopia Mössbauer. Fuente (Libretexts, 2023).	21
Figura 1.6. Sistema de tres electrodos. Fuente (García-Miranda Ferrari, Alejandro ,2019).	23
Figura 1.7. a) barrido triangular b) voltamperograma que muestras picos de anódicos y catódicos. Fuente (Mirčeski et al., 2018).	24
Figura 1.8. Voltamperogramas cíclicos característicos de de materiales EDLC, pseudocapacitivos y tipo batería .Fuente (Bhoyate et al., 2020b)	25
Figura 3.1. ALPHA II espectrómetro FT-IR. Fuente (<i>ALPHA II Compact FT-IR Spectrometer</i> , n.d.)	30
Figura 3.2. XPert PANalytical Empyrean Serie II - Alpha1. Fuente (Empyrean Alpha 1, s. f)..	30
Figura 3.3. Espectroscopio Mössbauer de Iron analytics. Laboratorio de espectroscopia Mössbauer Universidad de Panamá.	31
Figura 3.4. a) Potenciostato-galvanostato PARSTAT 3000A y software VersaStudio b) Celda electroquímica de tres electrodos con electrodo de referencia Ag/AgCl saturado, contraelectrodo de platino y electrodo de pasta de carbón.	33
Figura 4.1. Espectro FTIR-ATR muestras 498, 492, 2912, 0912.	35
Figura 4.2. a) muestras sin moler (0912) b) molidas durante 2 horas (298) y c) 4 horas (498) , seguido de recocido a 900 °C , se muestran en la figura 13.	37
Figura 4.3. Análisis Rietveld mediante software GSAS-II. a) muestra 098 b) muestra 498.	39
Figura 4.4. Espectros Mössbauer a) 0912, b) 2912, c) 492 y d) 498	41
Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos del CPE y las ferritas sintetizada en electrolito HCl 0.10 M con velocidad de barrido de 10 mV/s, a) CPE b)298 c) 498 d) 2912 e) 0912.....	44
Figura 4.6 Voltamperogramas cíclicos realizados con 5 mg de muestras de ferrita de cobre 298 y 498 en HCl 0.1M para fines comparativos de reproducibilidad del electrodo.	46
Figura 4.7 Comparación de voltamperogramas cíclicos de ferritas de cobre 298 ,498, 2912 y 0912 en HCl 0.1M realizada a una velocidad de barrido de 10 mV/s	50
Figura 4.8 Voltamperogramas cíclicos de a) CPE a 100 mVs-1 b) 298 a diferentes velocidades de barrido c) 498 a distintas velocidades d) comparación de 498,298 y CPE a 100 mVs-1	52
Figura 4.9. Voltamperogramas cíclicos iniciando el barrido desde 0.80 V a -0.50 V a una velocidad de 50 mV/s en medio KOH 1.0M para las muestras (a) 298 y (b) 498. Se comparan los ciclos: 10, 50, 100, 150 y 200.	54

RESUMEN

Las ferritas de espinela son compuestos que tienen una fórmula química MFe_2O_4 , donde M es un catión divalente, típicamente un metal de transición. Los iones oxígeno (O^{2-}) forman una estructura cúbica centrada en las caras, los cationes Fe^{3+} y los iones M^{2+} ocupan los huecos octaédricos (hO) y huecos tetraédricos (hT) según tengan una estructura normal, inversa o mixta. Esta investigación está enfocada en la caracterización estructural y electroquímica de ferritas de cobre ($CuFe_2O_4$), que han sido estudiadas en las últimas décadas por sus propiedades electrónicas, magnéticas y catalíticas. Las ferritas de cobre presentadas en este estudio fueron preparadas mediante una técnica de estado sólido asistidas por un procedimiento de molienda de bolas de baja energía, a partir de óxido cuproso (CuO) y hematita ($\alpha-Fe_2O_3$). El material cristalino se estudió mediante análisis XRD en polvo, ATR-FTIR y la espectroscopía de Mössbauer a temperatura ambiente. Se obtuvo $CuFe_2O_4$ tetragonal de estructura de espinela inversa, con un tamaño de cristalito promedio de ~ 75 nm. Los estudios de voltametría cíclica se realizaron utilizando la técnica de voltametría de micropartículas inmovilizadas, con platino como contraelectrodo. $Ag/AgCl$ como referencia y NP de $CuFe_2O_4$ sobre pasta de carbón como electrodo de trabajo. Las ferritas de cobre puro exhiben dos picos anódicos y dos picos catódicos en una solución ácida. El comportamiento de un capacitor se presenta en electrolitos alcalinos. En este medio también se demostró un comportamiento capacitivo constante en el rango de potencial analizado, visto en este estudio hasta 200 ciclos de potencial. La capacitancia específica más alta entre las ferritas estudiadas se observó en la muestra pura identificada como 498 con un valor calculado a 10 mV/s de $0,462$ F/g, muy por debajo de los valores informados en la literatura para ferritas de cobre cúbicas.

INTRODUCCIÓN

Recientemente se han desarrollado métodos para la síntesis de nanomateriales clasificados como ferritas que son fácilmente reproducibles y efectivos. Un nanomaterial se define como el material que tiene un tamaño de aproximadamente 1 a 100 nanómetros (nm) o al menos una dimensión en el rango de nanómetros (Abdul Khalil et al., 2011). Se pueden lograr áreas superficiales excepcionalmente altas mediante el diseño racional de nanomateriales. Estos se pueden producir con excelentes propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, mecánicas y catalíticas; que son sustancialmente diferentes de sus correspondientes materiales en bulk (Baig et al., 2021). Se ha comprobado que los métodos de síntesis de nanopartículas juegan un importante papel en el control de sus dimensiones, forma, morfología, composición química, cristalización e interacción entre partículas, los cuales son factores determinantes en las propiedades de los sistemas nanoestructurados. En este estudio nos centramos en las nanopartículas de ferrita de cobre, que usualmente son sintetizadas por el método cerámico, y también por molienda a alta energía. Nano CuFe_2O_4 se han preparado utilizando diferentes métodos químicos, como las técnicas de coprecipitación (Kanagaraj et al., 2014 & Salavati-Niasari et al., 2012), sonoquímica (Lv et al., 2008 & Mir et al., 2012) o solvotermal (Kalam et al., 2018 & Kurian et al., 2018), sol-gel y combustión de gel (Zakiah et al., 2015 & Zinatloo-Ajabshir et al., 2017). La mayoría de estos métodos aseguran buenos resultados en términos de bajo tamaño de partícula y control de la morfología, pero la pureza es pobre, como se puede ver en el informe de Masunga et al. (2019). Sin embargo, se ha informado que la pureza aumenta hasta el 96% utilizando el método sol-gel (La Rosa & Segarra, 2020). En algunos casos no se reportan impurezas usando la técnica de coprecipitación (Rocha et al., 2019) y electrohilado (Kumari et al., 2021). Cabe destacar la formación de ambas fases, tetragonal y cúbica, dependiendo de las condiciones de síntesis (Masunga et al., 2019 & Prabhu et al., 2011). Las ferritas son óxidos de hierro conocidos ampliamente y definidas como cerámicas ferrimagnéticas. Dependiendo de su estructura cristalina van a tener diferentes propiedades y aplicaciones (Shirsath et al., 2017). Algunos artículos de revisión destacados han indicado que el uso de ferritas de espinela para aplicaciones biomédicas puede volverse indispensable debido a su alta biocompatibilidad y baja toxicidad. Otra propiedad es la alta resistencia de la ferrita hace que las pérdidas por corrientes de Foucault sean

extremadamente bajas a altas frecuencias. Por lo tanto, a diferencia de otros componentes magnéticos, la ferrita se puede utilizar a frecuencias considerablemente altas. Por eso se usa comúnmente en componentes eléctricos. También se ha demostrado que tienen propiedades especiales para la hipertermia magnética y la resonancia magnética (Soudani et al., 2023) y como una alternativa prometedora en catalizadores del área energética. Es importante conocer su estructura para poder entender el comportamiento de estos materiales y poder así proponer posibles aplicaciones. El objetivo principal de esta tesis es investigar la composición y estructura de una ferrita de cobre, mediante el uso de diferentes técnicas estructurales: Difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja, espectroscopia Mössbauer. Y mediante técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica) con electrodo de pasta de carbón (CPE) para obtener información valiosa acerca de los estados de oxidación y estabilidad de las especies presentes en la ferrita metálica. Estas técnicas también permiten analizar los procesos que rigen el almacenamiento de energía en diversas condiciones lo cual permite evaluar las posibles aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía (Aderyani et al., 2021).

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

1.1. Ferritas: generalidades

Una ferrita es un material cerámico que se obtiene mezclando, a determinadas condiciones, óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) con uno o más elementos metálicos adicionales, como estroncio, bario, manganeso, níquel, cobre o zinc (Carter & Norton, 2007). Son ferrimagnéticos, lo que significa que son atraídos por campos magnéticos y pueden magnetizarse para convertirse en imanes permanentes. Como la mayoría de las otras cerámicas, las ferritas son duras, quebradizas y malas conductoras de la electricidad. Las ferritas tienen variedad de estructuras cristalinas. De acuerdo a este criterio, las ferritas se pueden clasificar en cuatro tipos: ferritas hexagonales (hexaferritas) como $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, ferritas espinela MFe_2O_4 , ferritas granates $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ y perovskitas MFeO_3 . Las ferritas han atraído una atención considerable debido a su amplia aplicabilidad, como en imanes permanentes, grabación magnética y aplicaciones de RF y microondas (Salih & Mahmood, 2023).

1.1.1. Ferritas de cobre

Por su estructura cristalina, las ferritas de cobre se clasifican como como espinelas. La celda unitaria de la espinela comprende 16 iones trivalentes, 32 aniones oxígeno y 8 iones metálicos divalentes. Los aniones están empaquetados en un arreglo cúbica centrada en las caras (FCC), dejando dos tipos de espacios entre aniones: sitios coordinados tetraédricamente (A), rodeados por los cuatro átomos de oxígeno más cercanos, y sitios coordinados octaédricamente (B), rodeados por los seis átomos de oxígeno vecinos más cercanos. La celda unitaria de la estructura de la espinela consta de dos grupos de octantes (cuatro cubos) como se muestra en la Figura 1.1. Hay 64 posiciones tetraédricas y 32 octaédricas. (Vedrtnam & Kalauni, et al., 2020).

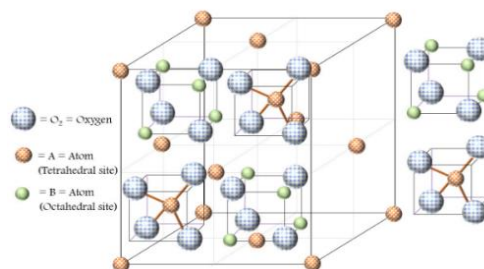


Figura 1.1. Representación de la estructura de espinela. Fuente(Vedrtnam & Kalauni, et al., 2020)

Las ferritas de cobre se representan generalmente mediante la fórmula $(\text{Cu}^{2+})_{1-x}(\text{Fe}^{3+})_x [(\text{Cu}^{2+})_x (\text{Fe}^{3+})_{2-x}]\text{O}_4^{2-}$ donde los iones metálicos fuera del corchete ocupan los sitios A mientras que los iones dentro del corchete ocupan el sitio B y los iones de oxígeno se colocan en la cara de la celda unitaria con estructura cúbica centrada en las caras. La x representa el grado de inversión. (Masunga et al., 2019). Con base en la distribución de cationes en sitios tetraédricos y octaédricos, las espinelas pueden ser clasificados como espinela normal, espinela inversa y espinela mixta. En una espinela normal, los sitios tetraédricos A están ocupados por cationes divalentes y los sitios octaédricos B por cationes trivalentes. En una espinela inversa ($x=1$), los cationes trivalentes están distribuidos equitativamente entre los sitios A y B mientras que los cationes divalentes están en sitios octaédricos (Saikova, S., Pavlikov, et al). Muchas espinelas tienen una estructura de espinela mixta (parcialmente inversa) cuando la distribución de cationes es mixta y tanto los cationes divalentes como los trivalentes están presentes en sitios octaédricos y tetraédricos (Dojčinović et al., 2021). En general, se pueden proponer dos hipótesis para justificar la preferencia de las ferritas por adoptar la espinela inversa o normal: el efecto del tamaño del ion y la energía de estabilización de campo cristalino (CFSE).

A pesar de que en teoría la espinela consiste en una estructura cúbica, se conoce que CuFe_2O_4 puede presentarse en dos estructuras diferentes, como se observa en la figura (**Figura 1.2**): (i) tetragonal (grupo espacial $I4_1/amd$) que es estable a bajas temperaturas, y (ii) cúbico (grupo espacial $Fd3m$) que aparece por encima de 700K (427°C).

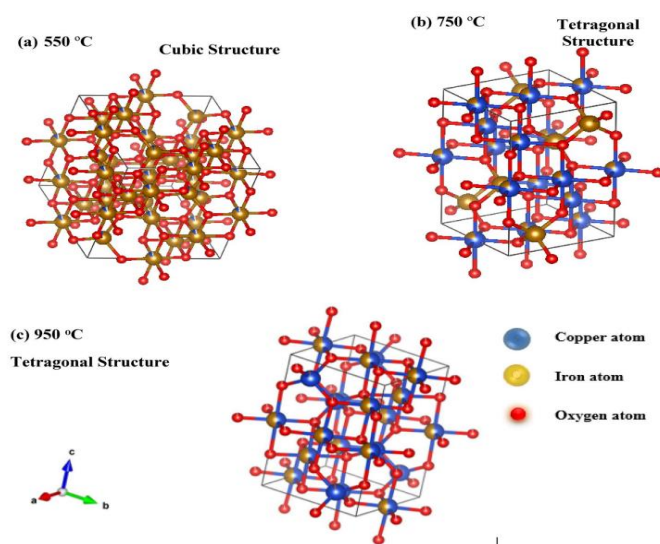


Figura 1.2. Comparación entre fase cubica y tetragonal. Fuente (Kumari et al., 2021).

La formación de la fase tetragonal se atribuye al efecto Jahn-Teller, que surge de la distorsión de uno de los ejes de los octaedros (lo que conduce a una reducción de la simetría del cristal) causada por migraciones de iones Cu^{2+} ($3d^9$) al sitio tetraédrico. Para los iones de metales de transición d^4 y d^9 , una espontánea degeneración de las órbitas de los átomos vecinos, lleva a una distorsión de la estructura regular del octaedro que puede disminuir la repulsión electrostática y por lo tanto aumentar la energía de estabilización (Calvo de la Rosa, Jaume, et al 2020). En esta investigación nos centramos en el estudio de ferritas de fase tetragonal.

1.1.2. Propiedades y Aplicaciones

1.1.2.1 Propiedades eléctricas

Dependiendo de la composición química de la ferrita y de la temperatura están pueden exhibir altas conductividades aproximándose a las de los metales. Por ejemplo, en la magnetita (Fe_3O_4) están en el rango de 10^2 – 10^3 S cm^{-1} con una banda prohibida de 0,1 eV. Por otro lado, la conductividad eléctrica de otras ferritas es mucho menor y está entre 10^{-4} y 10^{-9} S cm^{-1} (Blaney, Lee, 2007). El mecanismo de conducción para las ferritas es diferente y se comprende mucho menos que el de los semiconductores elementales del grupo IV, como el silicio o el germanio. A diferencia de los semiconductores donde los portadores de carga ocupan estados en una amplia banda de energía. En las espinelas cerámicas, los cationes están rodeados por aniones de oxígeno muy compactos y, como primera aproximación, pueden tratarse como aislados unos de otros. Habrá una pequeña superposición de las nubes u orbitales de carga de aniones. Los electrones asociados con el ion particular permanecerán en gran medida aislados y, por lo tanto, el modelo de electrones localizados es más apropiado en el caso de ferritas que el modelo colectivo (de banda). El modelo más aceptado para explicar la conducción eléctrica que se produce en estas espinelas cerámicas se utilizó el "modelo de salto de electrones" de Verwey. Este mecanismo supone la existencia de iones del mismo elemento en dos estados de valencia diferentes situados aleatoriamente en sitios reticulares equivalentes de la estructura cristalina de espinela. La conducción se debe al intercambio o salto de electrones entre tales iones. En el caso de las ferritas, dicho salto de electrones tiene lugar entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} distribuidos aleatoriamente en los

sitios octaédricos. Por tanto, el exceso o la deficiencia del contenido de iones Fe^{2+} en la composición influye fuertemente en el mecanismo de conducción (Swain, Bibhu, 2020).

1.1.2.2 Propiedades electroquímicas

Estudios previos sobre ferritas de espinela se han centrado intensamente en sus propiedades magnéticas, ya que la sustitución de cationes Fe(II) por metales de transición puede afectar la distribución de cationes, lo que resulta en propiedades magnéticas significativamente diferentes debido a la regulación de los espines electrónicos no apareados de Fe^{2+} en sitios octaédricos (L. Wu et al., 2014). Estudios recientes también demostraron que esta sustitución también afecta su desempeño electroquímico (Wei et al., 2016). Las nanoferritas, en general, tienen una buena conductividad electrónica y actividad redox en diversas soluciones acuosas. Muestran actividades electrocatalíticas de interés, debido a la sinergia electrónica entre los iones Fe^{3+} y M^{2+} , que se utilizan para impulsar diversas reacciones incluyendo la evolución de oxígeno y las reacciones de reducción (Malaie & Ganjali, 2021). Además, las nanoferritas tienen una actividad electroquímica alta y ajustable que las convierte en materiales de electrodos atractivos para supercapacitores. Esta última propiedad es la que fue de interés en este trabajo investigativo mediante caracterización electroquímica por ciclo voltamperometría en soluciones ácidas y básicas. Complementando con información estructural proporcionada por espectroscopia Mössbauer, XRD en polvo y espectroscopia infrarroja.

1.1.2.3 Aplicaciones

Según la estimación del Consejo Mundial de la Energía, para 2050, el mundo requerirá duplicar su suministro de energía (Dubey & Guruviah, 2019). Esto plantea varios desafíos y revela la necesidad de desarrollar un sistema de almacenamiento y conversión de energía sostenible de alta potencia. Una variedad de dispositivos de almacenamiento de energía, como supercapacitores, pseudocapacitores, pilas de combustible y baterías recargables, han llamado la atención para resolver este problema. Entre estos dispositivos de almacenamiento de energía, los supercapacitores son los más estudiados por científicos de todo el mundo debido a su alta potencia y densidad de corriente, estabilidad de ciclos prolongados y rápidas tasas de carga/descarga (Kaur

et al., 2023). Basado en los mecanismos de almacenamiento de carga, los materiales de electrodos para supercapacitores se clasifican en EDLC (Electrical Double Layer capacitor) , que se basa en un almacenamiento de carga electrostática y materiales pseudocapacitores. Los pseudocapacitores son una clase de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica que han ganado muchísima atención en investigaciones recientes. En contraste con los supercondensadores o ultracapacitores, que almacenan energía principalmente a través de la acumulación física de iones en la interfaz del electrodo, los pseudocapacitores aprovechan los procesos de oxidación y reducción/ y o de adsorción para almacenar y liberar energía. El funcionamiento de los pseudocapacitores se basa en los procesos redox (reducción- oxidación), que son reacciones químicas en las que los estados de oxidación de los átomos se modifican mediante la transferencia de electrones. En un pseudocapacitor estos procesos redox se producen en la superficie del electrodo, lo cual permite la intercalación de iones en el material del electrodo, que contribuye a la capacidad de almacenamiento de energía (Malaie, 2021).

El concepto de pseudocapacitancia fue desarrollado por Conway y Gileadi por primera vez en 1962 para describir la capacitancia reversible asociada con adsorción electroquímica de especies en las superficies de los electrodos (e.g., O u OH⁻ en óxido de níquel y H⁺ en Pt), la teoría asumía una dependencia lineal del calor de adsorción respecto a la cobertura superficial de las especies electrodepositadas y dio lugar a una capacitancia definida en términos de la cobertura de la superficie (Fleischmann,2020). Posteriormente Conway extendió el concepto de pseudocapacitancia a monocapa de adsorción (pseudocapacitancia de adsorción, Ver Figura 1.3).

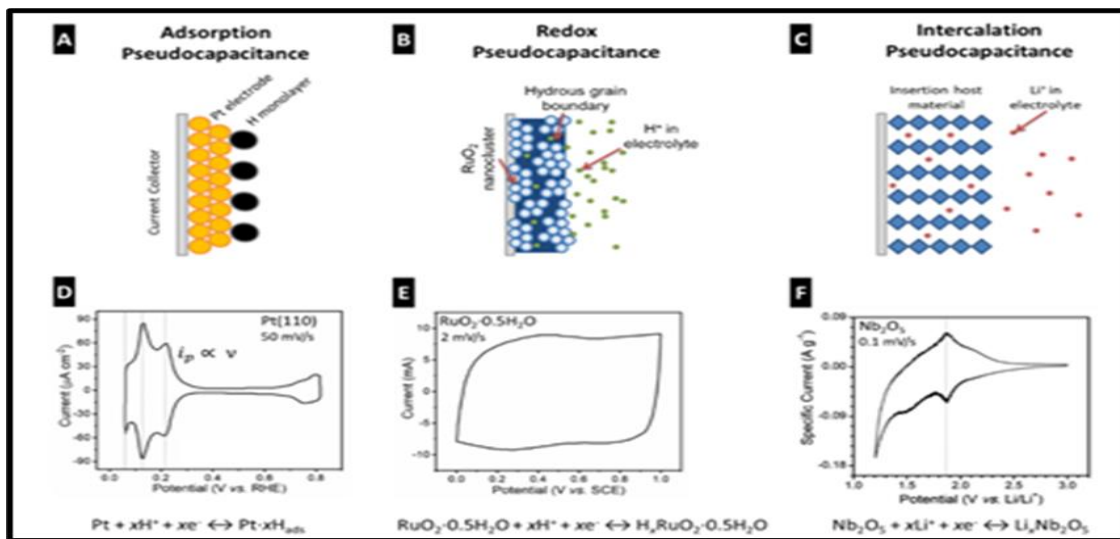


Figura 1.3. Ilustración de los tres tipos de mecanismos que dan lugar a la pseudocapacitancia según la definición de Conway sus voltamperogramas cíclicos correspondientes (Fuente. Fleischmann,2020).

Se observa que las figuras indicadas como A y D) describen la pseudocapacitancia de adsorción, las B y E las reacciones faradaicas de RuO₂ hidratado en H₂SO₄ (pseudocapacitancia redox) y las C y F detallan la pseudocapacitancia de solución sólida (pseudocapacitancia de intercalación electroquímica). En cada uno de ellos, el grado de reacción, basado en la cobertura superficial, redox superficial o intercalación depende lineal o casi linealmente del potencial (V), lo que lleva a la definición termodinámica de pseudocapacitancia como $\Delta\xi/\Delta V$. Cabe señalar que para el RuO₂ hidratado en la Figura 4E, y algunos otros materiales, la respuesta electroquímica carece de características obvias de las reacciones faradaicas superficiales. La naturaleza del almacenamiento capacitivo en tales materiales ha sido durante mucho tiempo un tema de discusión. Algunos óxidos de metales de transición (e.g. CuFe₂O₄ han demostrado ser candidatos deseables para diseñar electrodos en supercapacitores o pseudocapacitores debido a su alta capacitancia específica, bajo costo de síntesis, amplia gama de potencial operativo y fácil disponibilidad en la tierra (Malaie & Ganjali, 2021b).

Aplicación como catalizadores

La nanocatálisis es un campo en rápido crecimiento que implica el uso de nanomateriales como catalizadores para una variedad de aplicaciones de catálisis homogéneas y heterogéneas. Las nanopartículas de metales, semiconductores, óxidos y otros compuestos se han utilizado ampliamente para reacciones químicas importantes (*Nanocatalysis: Applications in the Chemical Industry*, 2010). Las nanoferritas son un tipo de nanocatalizador de amplio uso en reacciones orgánicas. Estos catalizadores tienen una gran superficie que permite que los grupos orgánicos se anclen, lo que aumenta el rendimiento y disminuye el tiempo de reacción. Se han informado varias reacciones orgánicas, como la descomposición fotocatalítica, alquilación, deshidrogenación, oxidación, acoplamiento C-C, etc., con nanoferritas como catalizador. Las ferritas metálicas (MFe₂O₄) actúan como un ácido de Lewis y aumentan la electrofilia de grupos específicos de reactivos al aceptar electrones para formar enlaces covalentes (Maji & Dosanjh, 2023). Entre las nanoferritas, las nanoferritas de cobre (CuFe₂O₄) se han convertido en una de los catalizadores más utilizados en diversas reacciones novedosas. Un comportamiento catalítico importante es su papel en la descomposición del metanol en CO₂ y H₂ (Velinov et al., 2013). El interés particular por esta esta reacción es porque el metanol se considera un líquido ideal portador de hidrógeno para pilas de combustible y podría producirse a partir de fuentes renovables, como biomasa y

residuos. El problema con este tipo de celda es que el monóxido de carbono también se genera en el lado del ánodo de la celda. La reacción de oxidación relativamente lenta del metanol, así como el problema resultante de envenenamiento del catalizador. actualmente se soluciona aumentando considerablemente el contenido de platino, un metal caro que se utiliza como catalizador junto con el rutenio. Por lo que las feritas de cobre podrían presentar una solución para este problema.

1.2. Caracterización estructural

1.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación en la caracterización e identificación de materiales. Se basa en la interacción de la luz infrarroja con la materia. Esto se puede analizar de tres maneras midiendo la absorción, la emisión y la reflexión. La técnica permite determinar grupos funcionales. técnica de transformada de Fourier, que permite mediante una operación matemática, convertir un espectro en dominio del tiempo a un espectro en dominio de frecuencia, permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas (Peak, 2005). La reflectancia total atenuada (ATR) es una metodología de muestreo que permite el examen directo de muestras sólidas o líquidas sin preparación adicional. Utiliza la reflexión interna total para generar una onda evanescente que penetra la muestra y proporciona información química de la muestra (Mettler-Toledo, 2023).

1.2.2. Difracción de rayos X en polvo

La difracción de rayos X en polvo (DRX) es una técnica analítica relativamente rápida que se utiliza principalmente para la identificación de fases de un material cristalino o amorfo y puede proporcionar información sobre las dimensiones de la celda unitaria. (Bhattacharya & Acharya, 2020). Se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra de interés. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigirse hacia la muestra (figura 1.4). La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce una interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg ($n\lambda=2d \sin \theta$). Esta ley

relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciado de la red en una muestra cristalina (DaTech Scientific Limited | X-RAY DIFFRACTION, n.d.). Un patrón de difracción traza la intensidad frente al ángulo del detector, 2θ . En la difracción de rayos X en polvo, el patrón de difracción se obtiene a partir de un polvo del material, en lugar de un cristal individual. Como técnica bulk, la información que proporciona se puede correlacionar con datos microscópicos para probar si las observaciones microscópicas en una pequeña cantidad de partículas son representativas de la mayoría de la muestra (Holder & Schaak, 2019).

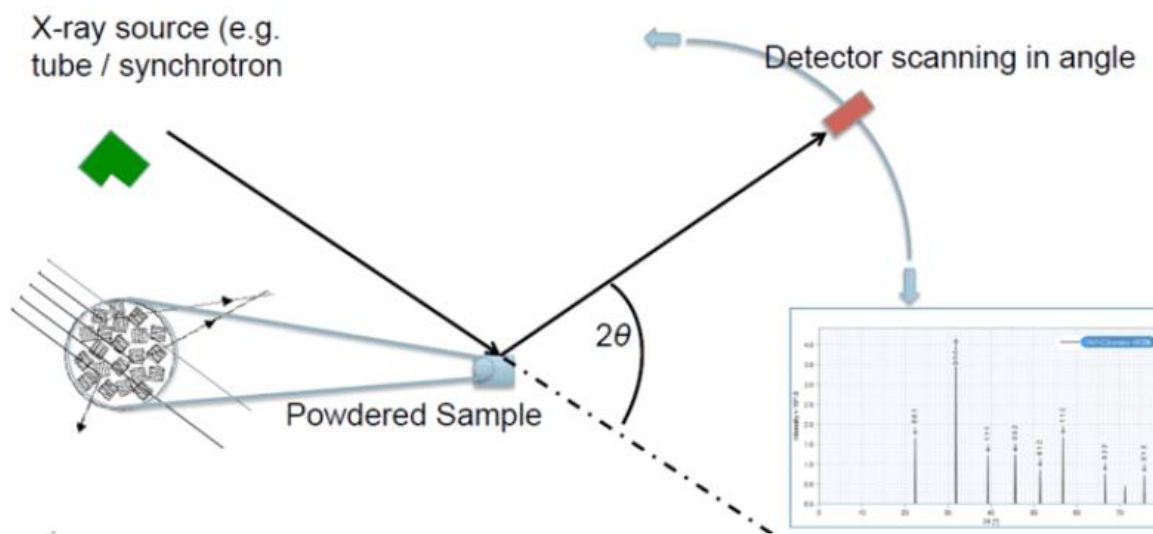


Figura 1.4. Experimento de difracción de rayos X en polvo. Fuente (Chung, 2018).

1.2.3. Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer provee información muy precisa sobre las propiedades químicas, estructurales y magnéticas de un material (Ahmida, 2019). Este método se basa en el efecto Mössbauer. El efecto implica la emisión y absorción de Rayos γ sin retroceso en sólidos. Mössbauer demostró que la radiación nuclear puede ser emitida y absorbida por otro núcleo del mismo tipo que el emisor sin retroceso, es decir los rayos gamma emitidos y absorbidos tienen la misma energía si estos se encuentran en una red sólida. Los núcleos de los átomos experimentan una variedad de transiciones de niveles de energía, asociadas con esa emisión o absorción (Libretexts, 2023). Estos niveles de energía están influenciados por el entorno que los rodea, tanto electrónico como magnético, que puede cambiar o dividir estos niveles de energía. Estos cambios

en los niveles de energía pueden proporcionar información sobre el entorno local del átomo dentro de un sistema (Royal Society of Chemistry, n.d.). Estas interacciones entre un núcleo y su entorno circundante se conocen como interacciones hiperfinas. Estas interacciones son muy pequeñas en comparación con los niveles de energía del propio núcleo, pero la extrema resolución energética del efecto Mössbauer permite observar estas interacciones. La altísima resolución energética de la espectroscopia de Mössbauer permite medir pequeños cambios de energía (\sim neV). Tres interacciones principales dan lugar a la forma de un espectro de Mössbauer (figura 1.5). Estas interacciones son:

- Desplazamiento isomérico: se observa como el desplazamiento de la línea de absorción lejos de la velocidad cero. Surge debido al volumen distinto de cero del núcleo y es directamente proporcional a la densidad de electrones s en el mismo núcleo. Esto conduce a una interacción eléctrica coulombica, que es la interacción entre los electrones del átomo y el núcleo.
- Desdoblamiento cuadrupolar: Si el núcleo no tiene una distribución de carga simétrica (número cuántico de espín nuclear $I > 1/2$), entonces tiene un momento cuadrupolar eléctrico (Gibb, T.C. ,1971). Como resultado, el momento cuadrupolar puede interactuar con un gradiente de campo eléctrico (EFG) en el núcleo debido a los electrones circundantes, lo que produce una división en los niveles de energía nuclear.
- Desdoblamiento magnético: La división hiperfina magnética es el resultado de la interacción entre el núcleo y cualquier campo magnético circundante, como lo describe el efecto Zeeman, con la condición de que el número cuántico de espín $I > 0$ (Gibb, T.C. ,1971). Tales interacciones eliminan por completo la degeneración de los niveles nucleares que corresponden a diferentes orientaciones del espín I .

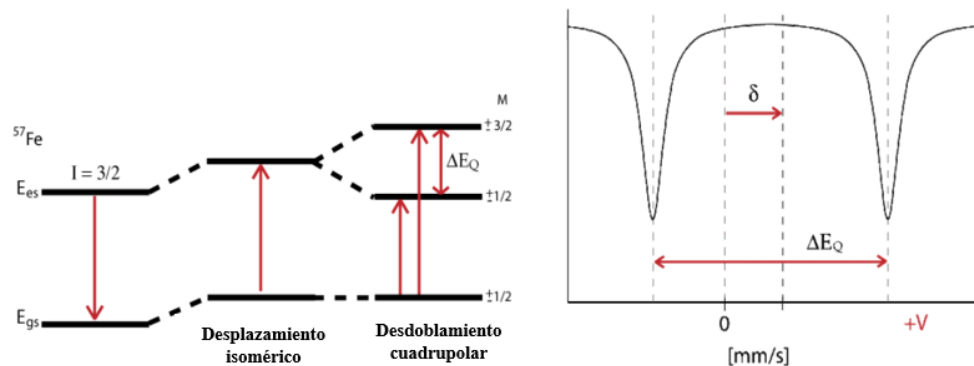


Figura 1.5. Interacciones hiperfinas espectroscopia Mössbauer. Fuente (Libretexts, 2023).

1.3. Caracterización electroquímica

La caracterización de los materiales es un paso importante que se debe tomar antes de utilizar los materiales para determinado propósito. Según la posible aplicación, se puede someter el material a caracterizaciones mecánicas, térmicas, químicas, ópticas, eléctricas y de otro tipo. Este proceso asistido con otras técnicas de caracterización estructural conduce al mayor nivel de comprensión. La electroquímica es una rama de la química física que se encarga de estudiar la relación entre parámetros eléctricos y cambios químicos identificables, considerando la electricidad como el resultado de un cambio químico particular. En las últimas décadas, se ha aplicado en variedad de disciplinas: química, biología, física, electrónica y otras áreas relacionadas. Posee una amplia perspectiva de aplicación en los análisis biológicos, pruebas clínicas, protección ambiental, alimentos, almacenamiento de energía y otros campos. Actualmente, con el desarrollo de la nanotecnología, se ha producido un gran avance en la investigación de la electroquímica (Zhu & Shi, 2019).

En la caracterización electroquímica: el potencial, la carga y la corriente son las señales electroquímicas básicas que actúan como señales analíticas (Choudhary et al., 2017). La información electroquímica obtenida de un material proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre su composición, así como información relacionada con la cinética y termodinámica de la reacción en estado sólido, que está relacionada con su estructura y composición. Existen varias técnicas que pueden realizar dicha caracterización y contribuyen en la exploración de las propiedades de la materia, entre ellas: voltamperometría cíclica (CV), cronoamperometría (CA), cronopotenciometría (CP), carga y descarga galvanostática (GCD), impedancia electroquímica espectroscopia (EIS), etc. Estas se pueden utilizar para diversas aplicaciones, como estudios de sensores, baterías, condensadores, entre otros. (Choudhary, Yogesh et al., 2017).

Es posible estudiar una celda electroquímica formada por ánodo, cátodo y electrolito al aplicar una corriente eléctrica externa para producir una reacción química, o viceversa. En una celda electroquímica, hay tres tipos de sistemas de electrodos disponibles, el sistema de dos electrodos, el sistema de tres electrodos y el sistema de cuatro electrodos. Las caracterizaciones electroquímicas se pueden realizar utilizando cualquiera de estos sistemas de electrodos. En un sistema de tres electrodos: el de trabajo (WE), que es donde ocurre la reacción objetivo, (ii) un

electrodo de referencia (RE), que tiene un potencial conocido, y cada potencial adquirido en el WE se describe como "versus" el RE, y (iii) un contraelectrodo (CE), donde ocurre la reacción opuesta. En este caso, si se está produciendo un proceso de reducción en el WE, en el CE se produce un proceso de oxidación. Luego, lo mismo si fuera al revés. Esta configuración de tres electrodos se llama "celda electroquímica" (Figura 1.6) y está conectada a un equipo externo llamado potencióstato en el cual el operador puede controlar los parámetros de las técnicas y medir los resultados (Canales, C., 2021).

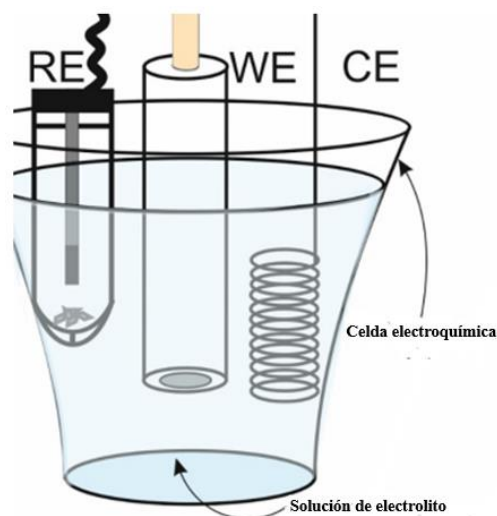


Figura 1.6. Sistema de tres electrodos. Fuente (García-Miranda Ferrari, Alejandro ,2019)

1.3.1. Voltamperometría Cíclica

En esta técnica, la corriente es registrada mediante el barrido del potencial de un lado a otro (de positivo a negativo y de negativo a positivo) entre los límites elegidos. Esto es lo que se denomina un barrido triangular como lo muestra la figura 1.7a. Es el método de investigación más utilizado para evaluar sistemas electroquímicos desconocidos. Se utiliza como principal experimento en los estudios electroquímicos puesto que permite una rápida localización de los potenciales redox de las especies electroactivas y la evaluación del efecto que ejerce el electrolito en el proceso (Elgrishi et al., 2017; Wang, 2006). También permite estudiar las reacciones químicas iniciadas por transferencia electrónica y proporciona información sobre la termodinámica de los procesos de óxido-reducción, cinética de reacciones heterogéneas, reacciones químicas acopladas y procesos de adsorción. Esta técnica se puede realizar con un ciclo o múltiples ciclos de potencial.

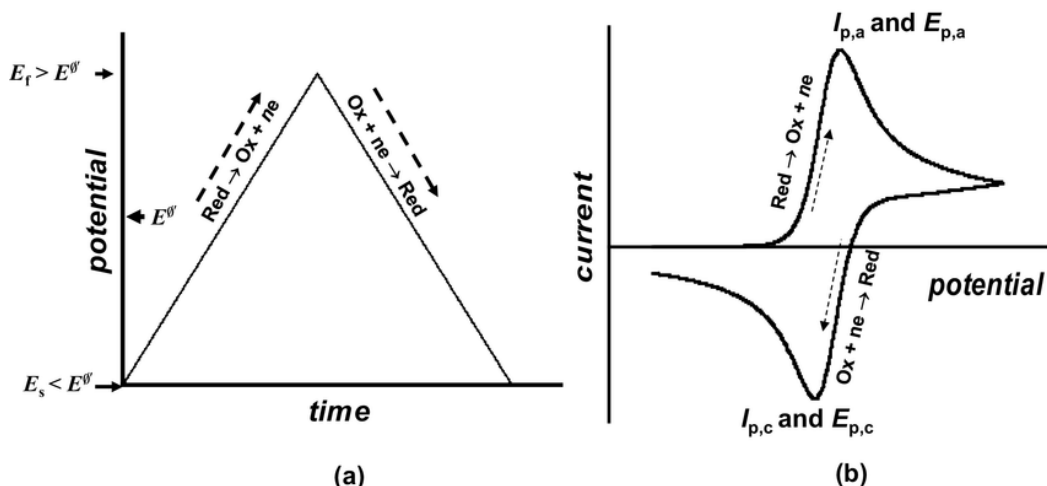


Figura 1.7. a) barrido triangular b) voltamperograma que muestra picos de anódicos y catódicos. Fuente (Mirčeski et al., 2018)

Analizando adecuadamente la curva CV se pueden obtener muchas conclusiones importantes con respecto al material y sus propiedades (como la naturaleza capacitiva). La naturaleza capacitiva es de suma importancia actualmente, debido a la necesidad de almacenamiento de energía que incluya materiales que pueden proporcionar simultáneamente alta potencia y alta densidad de energía. Una estrategia para lograr este objetivo es con materiales pseudocapacitivos, un tipo de supercapacitor que aprovecha la superficie reversible o reacciones faradaicas cercanas a la superficie. Esto les permite superar las limitaciones de capacidad de los condensadores eléctricos de doble capa (EDLC) y las limitaciones de transferencia de masa de las baterías (Fleischmann et al., 2020). Por lo que, es necesaria una técnica que permita caracterizarlos de forma apropiada. En un voltamperograma cíclico, un material pseudocapacitivo se caracterizaría por picos de transferencia de carga muy amplios/distribuidos que son imágenes especulares entre sí durante la fase catódica y escaneos anódicos con un rápido cambio de catódico a anódico actual. El criterio de la imagen especular es particularmente importante y se puede utilizar para separar un material pseudocapacitivo de casi todos los materiales tipo batería. Los pseudocondensadores comparten características electroquímicas similares a los EDLC (Bhoyate et al., 2020). La forma general de las curvas CV son muy similares a las de un EDLC. Un primer y sencillo método de diagnóstico para distinguir la pseudocapacitancia de la capacitancia de doble capa es examinar la forma del CV a velocidades de barrido lentas. La forma simétrica de apariencia rectangular del CV es característica de un supercapacitor EDLC (figura 1.8). Las nanoferritas son materiales de

electrodos atractivos para supercapacitores debido a su alta actividad electroquímica ajustable (Malaie & Ganjali, 2021).

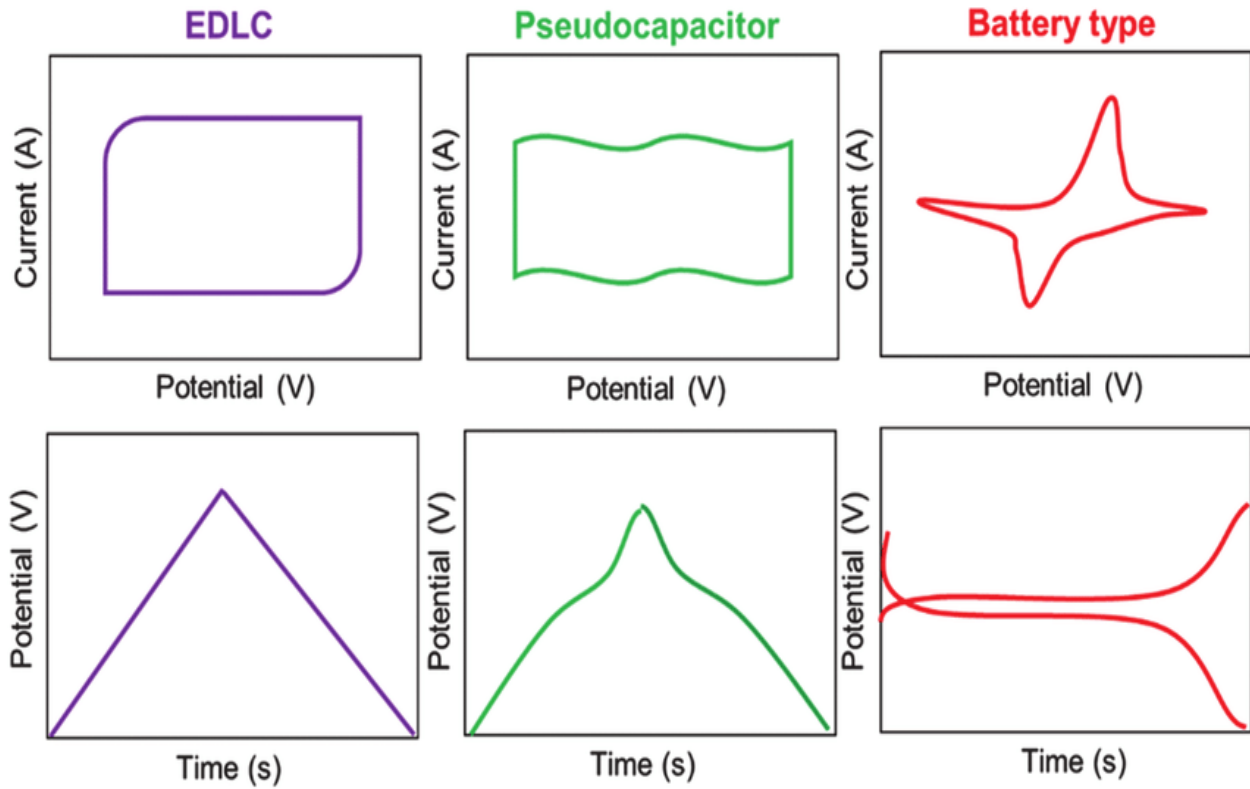


Figura 1.8. Voltamperogramas cíclicos característicos de de materiales EDLC, pseudocapacitivos y tipo batería .Fuente (Bhoyate et al., 2020b)

CAPITULO 2

OBJETIVOS

OBJETIVOS

2.1. Objetivos Generales

- Caracterizar estructural y electroquímicamente nanoferritas de cobre previamente sintetizadas por método cerámico asistido por molienda mecánica de baja energía.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar por difracción de rayos X el tipo y la composición de las ferritas sintetizadas,
- Determinar con Espectroscopía Mössbauer y Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) el tipo de ferritas sintetizadas (i.e. normal, inversa o mixta)
- Caracterizar por voltamperometría cíclica las ferritas de cobre sintetizadas utilizando electrodo de pasta de carbono en medio ácido HCl y medio básico KOH.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de las ferritas de cobre en distintos medios.
- Calcular las capacitancias específicas y comparar con otras previamente reportadas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1. Reactivos

Las muestras estudiadas fueron sintetizadas por Coronado M, y Jaén J. por el método cerámico asistido por molienda mecánica. Estas muestras fueron sonicadas en metanol. Para la preparación de las muestras para espectroscopía Mössbauer se utilizó sacarosa (Sigma). (Coronado, 2019).

Para los estudios electroquímicos, se preparó un electrodo de pasta de carbono, empleando aceite mineral ® (Sigma Aldrich) y carbón negro Vulcan XC-72R (Cabot). Se utilizó un electrodo de referencia Ag/AgCl que se llenó con solución saturada de KCl. Se compararon los comportamientos de las ferritas en distintos electrolitos: medio ácido y medio básico. En el caso del medio ácido se utilizó ácido clorhídrico fumante 37% (EMSURE®, Merck). Para el medio básico se utilizó KOH (AppliChem). Se realizó metanol grado HPLC en H₂SO₄(EMSURE®, Merck). Todas las soluciones se prepararon con agua doblemente desionizada de resistividad >18,2 MΩ·cm, grado Milli-Q ®, y se purgaron previamente con nitrógeno gaseoso 99,998% (Praxair) para desoxigenar y eliminar impurezas del electrolito en las celdas electroquímicas.

3.2. Materiales y Cristalería

Se utilizaron: espátulas, vasos químicos, matraces volumétricos, papel parafilm, pipetas volumétricas, micropipetas, pipetas Pasteur, policial, goteros, vidrio reloj, botella lavadora, crisoles de porcelana, lámpara incandescente de 50 W, mortero y pistilo de porcelana, tubo Delrin de poliacetal con diámetro interno de 3 mm y diámetro externo de 6 mm, electrodo cilíndrico de carbono vítreo, papel de filtro Whatman cualitativo 33 grado 1, tapón de goma, barras de pegamento y lijas de agua de numeración 160, 320, 480 y 600.

3.3. Caracterización estructural

3.3.1. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó el espectrómetro ALPHA II FT-IR. Este permite la identificación rápida de materiales. Con la ayuda de bibliotecas de referencia personalizadas, se puede utilizar para verificar o identificar materiales desconocidos en cuestión de minutos. Es una técnica no destructiva que requiere una preparación de muestra limitada o nula para realizar el análisis. El Bruker ALPHA II (figura 3.1) tiene un diseño de mesa portátil con módulos intercambiables para adaptarse a sus

requisitos de muestreo. El módulo ATR fue el empleado para nuestras muestras. Este equipo permite identificar los picos característicos de la de la ferrita de cobre CuFe_2O_4 , hematita Fe_2O_3 y oxido de cobre $\text{CuO}_{(s)}$.

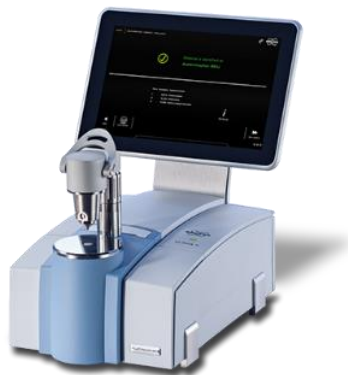


Figura 3.1. ALPHA II espectrómetro FT-IR. Fuente (*ALPHA II Compact FT-IR Spectrometer*, n.d.)

3.3.2. Caracterización Estructural Mediante DRX

Las mediciones con DRX se realizaron en un difractómetro de polvo PANalytical X'Pert Empyrean Serie II - Alpha1, Modelo 2012, θ/θ Bragg-Brentano con un radio de 240 mm usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) en el rango $10\text{-}80^\circ 2\theta$ y un paso de exploración de 0.013 durante 2 s.



Figura 3.2. X'Pert PANalytical Empyrean Serie II - Alpha1. Fuente (*Empyrean Alpha 1*, s. f.)

3.3.3. Caracterización estructural Espectroscopia Mössbauer

Para preparar las muestras primero se colocó en el software Recoil la fórmula de las ferritas CuFe_2O_4 . Esta toma en cuenta la estequiometría de las ferritas para un cálculo aproximado de la masa necesaria para preparar la pastilla de acuerdo con el diámetro del soporte de la muestra. Se pesaron 60 mg de las ferritas. Esta se colocó en un mortero con aproximadamente 200 mg de sacarosa y se mezcló durante 15 minutos hasta obtener un aspecto homogéneo. Se puso en la prensa manual Specac 15 ton y se obtuvo la pastilla que con cuidado se colocó en cinta adhesiva para llevarlo al espectroscopio Mössbauer de Iron analytics (figura 3.3).



Figura 3.3. Espectroscopio Mössbauer de Iron analytics. Laboratorio de espectroscopia Mössbauer Universidad de Panamá.

3.4. Caracterización electroquímica

3.4.1. Elaboración del electrodo de Pasta de Carbono

Para elaborar el electrodo de pasta de carbono, primero se midió el diámetro y la longitud de la varilla de carbono vítreo (material conductor del electrodo). Este se limpió y pulió con agua destilada y sílice gel. Con base a estas dimensiones, se cortó un tubo Delrin en pequeños tramos de 6 cm. Luego, se pulió la superficie de la base con unas lijas para corregir cualquier imperfección y obtener una superficie lisa. Se lavó con agua ultrapura abundantemente. Para que la varilla de carbono vítreo quedase fija se colocó una tapa de caucho negro y se colocó cinta adhesiva alrededor

hasta que quedara lo más fija posible. Se mezcló 0.7000 g de carbón Vulcan XC-72R y 2 mL de aceite mineral en un mortero de porcelana por 10 min para obtener la pasta de carbono. Esta pasta solo se utiliza por un término de 7 días y pasado este tiempo se prepara otra. Se introdujo aproximadamente 0.2000 g de la pasta de carbono en el tubo Delrin y con la ayuda de una espátula se compactó dentro de este. La superficie del electrodo de pasta de carbono se pulió con movimientos rotatorios en un papel de filtro Whatman. Para la lectura de las ferritas de cobre, se colocó aproximadamente 5 mg de las partículas en la superficie del electrodo por método de inmovilización abrasiva sobre un trozo de papel aluminio, para compactar, se añadió 4 μ L de aceite mineral y por último se dejó secar durante 5 minutos bajo la luz de una lámpara de 50 W.

3.4.2. Condiciones para las Pruebas Electroquímicas

Se seleccionaron 4 muestras de ferrita de cobre previamente sintetizadas por el método cerámico asistido por molienda mecánica, identificadas como: 298, 498, 2912 y 0912, en las cuales el primer número indica el tiempo de molienda, el segundo la temperatura de calcinación y los últimos dígitos el tiempo de calcinación respectivamente. El estudio electroquímico se realizó mediante voltamperometría cíclica en disoluciones de electrolitos en medio ácido HCl 0.10 M y en medio básico KOH 1.0 M. Se añadió aproximadamente 100 mL del electrolito en la celda. Antes de iniciar una lectura electroquímica se burbujeó con nitrógeno gaseoso por un tiempo de 15 min, esto con el propósito de eliminar oxígeno de la celda y posibles contaminantes volátiles. La superficie del electrodo de pasta de carbono, previo a colocar determinada muestra, se activó por voltamperometría cíclica que consistió en 10 ciclos a 100 mV/s, 5 ciclos a 50 mV/s y 3 ciclos a 20 mV/s. Las muestras 298, 498, 2912 y 0912 depositadas en la superficie del electrodo mediante la técnica de voltamperometría de micropartículas inmovilizadas, fueron estudiadas en medio ácido HCl 0.10 M y básico KOH 1.0 M. Mediante CV de 5 ciclos a 100 mV/s, 5 ciclos a 50 mV/s, 5 ciclos a 20 mV/s y 5 ciclos a 10 mV/s. Esto permite identificar las semejanzas y diferencias con respecto a la posición, forma y tamaño de los picos entre ellas y con otras ferritas de cobre sintetizadas por método sol-gel en un trabajo previo (Ng E, 2021). Una vez comparadas se procedió a trabajar con las muestras 298 y 498 que presentaron menos contaminación, refiriéndonos con este término a la presencia de los precursores sin reaccionar CuO y Fe₂O₃.

3.4.3. Equipos e instrumentación Electroquímica

Para la medición de masa de los reactivos y muestras, se utilizó una balanza analítica PIONEER de la marca OHAUS con precisión de $\pm 0,0001$ y capacidad máxima de 120 g. Los experimentos electroquímicos se efectuaron en un potenciostato-galvanostato de la marca PARSTAT modelo 3000A de Princeton Applied Research suministrado por Ametek, equipo controlado por el software VersaStudio v2.60.6 (figura 3.4). Las lecturas electroquímicas se realizaron utilizando electrodo de referencia Ag/AgCl (sat) con potencial de 0,199 V a 25 °C, contraelectrodo de alambre de platino, electrodo de pasta de carbono como electrodo de trabajo, todos estos sumergidos en el medio electrolítico dentro de una celda electroquímica termostatzada (Tamson Instruments), . Para generar las gráficas, se utilizó el software graficador de KaleidaGraph v3.52.



Figura 3.4. a) Potenciostato-galvanostato PARSTAT 3000A y software VersaStudio b) Celda electroquímica de tres electrodos con electrodo de referencia Ag/AgCl saturado, contraelectrodo de platino y electrodo de pasta de carbón.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización estructural FTIR-ATR

Los espectros FTIR-ATR de las muestras 492, 498, 2912 y 0912 se muestran en la Figura 4.1. Estos espectros ofrecen información sobre la coordinación de cationes entre el sitio octaédrico y tetraédrico. En general, para la ferrita de espinela, dos bandas de metal-oxígeno asociadas a las vibraciones de estiramiento intrínsecas del metal en el sitio tetraédrico y estiramiento del metal octaédrico son observadas: la banda (ν_1) alrededor de 545 cm^{-1} pertenece a la vibración de estiramiento de complejos tetraédricos ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$) y (ν_2) alrededor de 445 cm^{-1} está relacionado con la de complejos octaédricos ($\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$) (Sagayraj, et al., 2019). La diferencia en las frecuencias entre las vibraciones características ν_1 y ν_2 puede atribuirse a la larga longitud del enlace entre los iones oxígeno-metal en los sitios octaédricos y la longitud de enlace más corta de los iones oxígeno-metal en los sitios tetraédricos (Naseri et al., 2013b). En los espectros obtenidos para las muestras 2912, 492 y 498, se observan bandas anchas de absorción en estas regiones ubicadas alrededor de 537 cm^{-1} (ν_1) y de $320-445 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2). La banda observada a $\sim 537 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyó a la vibración de estiramiento del grupo tetraédrico Fe-O, mientras que la banda observada a $320-445 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyó a las vibraciones del complejo octaédrico Cu-O y Fe-O (Al-Kadhi et al., 2023). Además, se observan picos en la muestra 0912 a 477 cm^{-1} y 432 cm^{-1} que corresponden al estiramiento octaédrico de los iones de cobre y hierro de los precursores CuO y Fe_2O_3 . Este análisis no es contundente para determinar si el tipo de ferrita de cobre sintetizada es cubica o tetragonal, pero permite determinar la presencia de restos de los materiales precursores, o sea, da indicios de la pureza de las muestras.

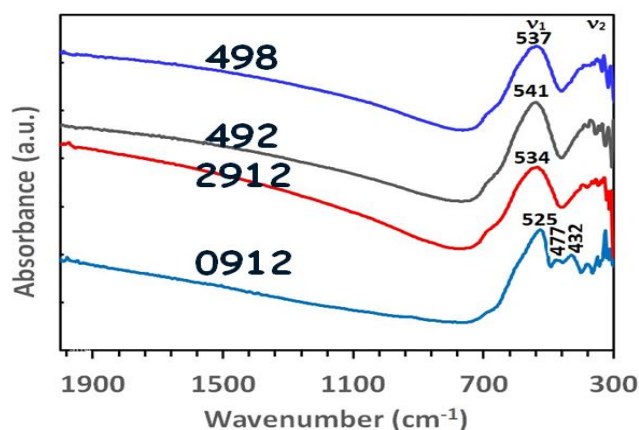
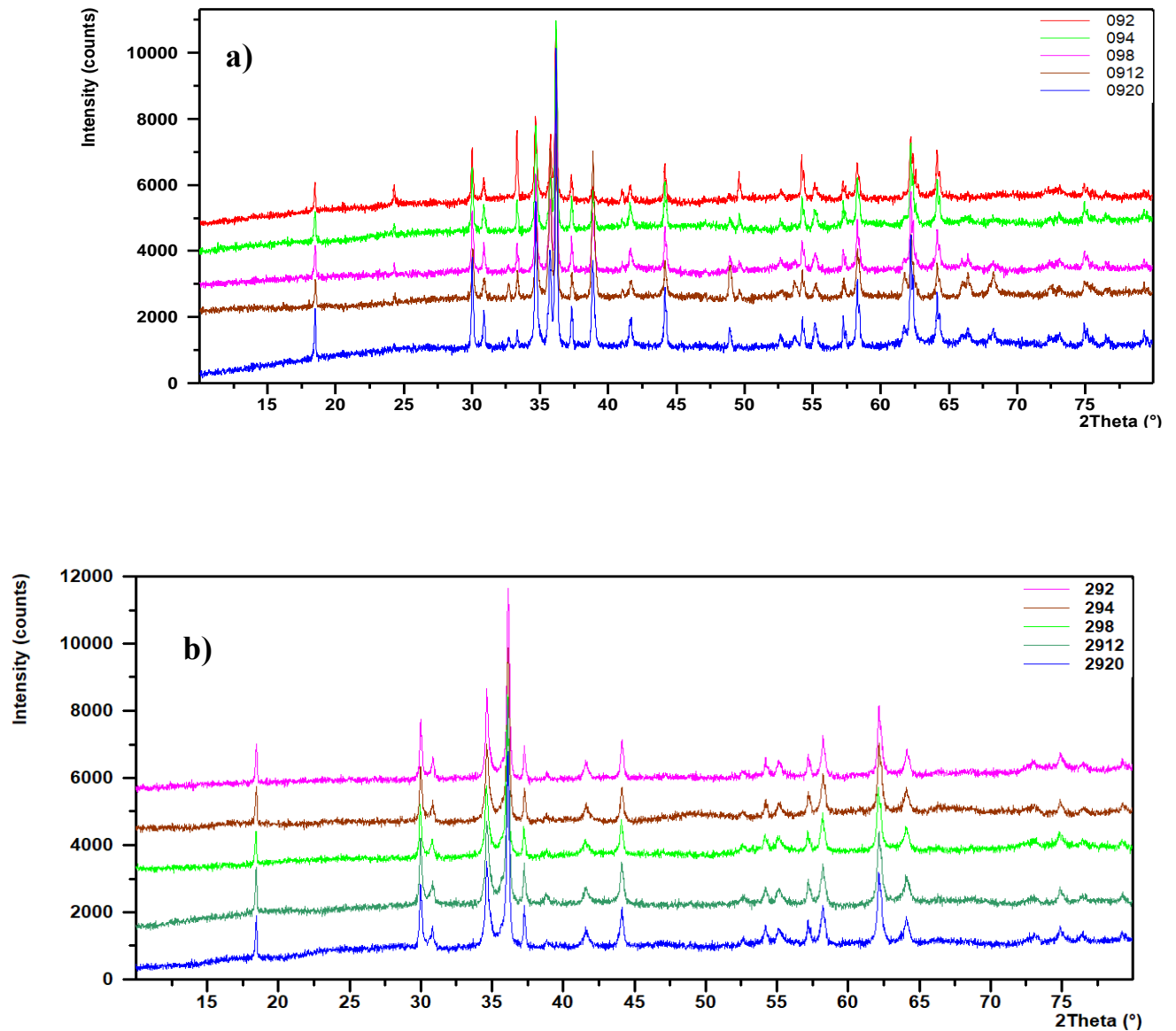


Figura 4.1. Espectro FTIR-ATR muestras 498, 492, 2912, 0912.

4.2. Caracterización estructural DRX

La estructura cristalina de las nanopartículas sintetizadas se confirmó mediante difracción de rayos X. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se observan en la figura 4.2 que se muestran seguidamente.



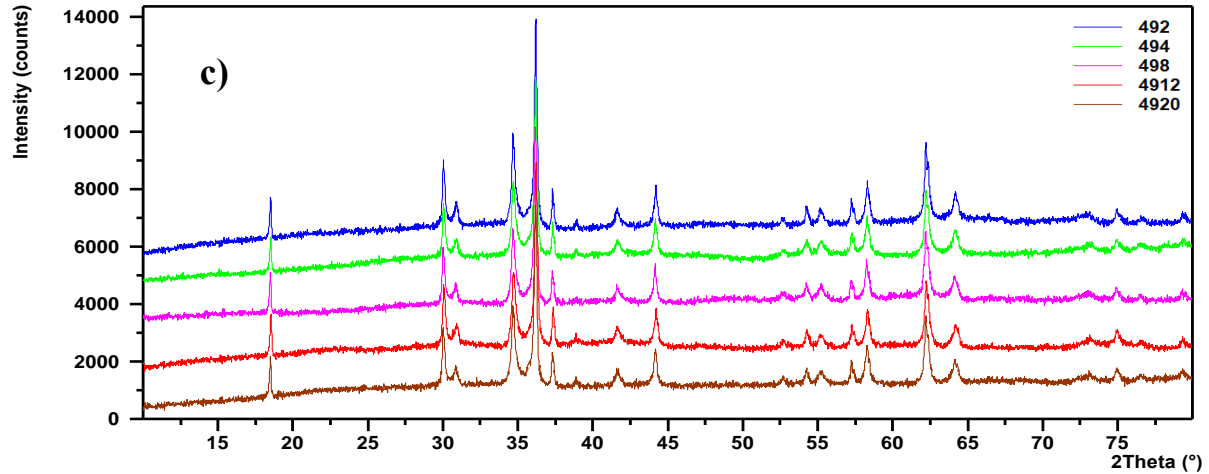


Figura 4.2. a) muestras sin moler (0912) b) molidas durante 2 horas (298) y c) 4 horas (498) , seguido de recocido a 900 °C , se muestran en la figura 13.

La naturaleza cristalina de las muestras preparadas se describe por la intensidad y nitidez de los picos. La posición del pico XRD para CuO se observa claramente en $\theta = 38,8^\circ$ con índices de Miller (111), y para Fe_2O_3 se distinguen varios picos en $\theta = 24,2^\circ, 33,2^\circ, 35,7^\circ, 49,6^\circ, 54,2^\circ$ y $62,3^\circ$. Las otras reflexiones observadas se deben a la fase tetragonal de CuFe_2O_4 . Un análisis de los difractogramass DRX de las muestras seleccionadas, mediante la base de datos del X'Pert HighScore permitió determinar las fases presentes para cada una de ellas (tabla 4.1 y tabla 4.2). El patrón XRD de las ferritas investigadas es compatible con las tarjetas ICDD de referencia (00-034-0425) con estructura tetragonal. Picos de difracción de rayos X de fase CuO y la fase Fe_2O_3 secundario provenientes de los precursores también se detectan en las muestras en que no hubo molienda previa a la calcinación. Las muestras molidas por 2 y 4 horas, calcinadas a 900°C por 8 horas coincidieron completamente con la ferrita de cobre tetragonal.

Tabla 4.1. Fases encontradas compatibles con la base de datos de X'pert HighScore.

Fase	Formula empírica	Nombre del índice de PDF	ICDD PDF-2	Grupo espacial
Ferrita de cobre tetragonal	CuFe_2O_4	Copper Iron Oxide	00-034-0425	I 41/a m d
Hematita	Fe_2O_3	Iron Oxide	01-073-0603	C 1 2/c 1
Oxido de cobre monoclinico	CuO	Copper Oxide	00-005-0661	R -3 c

Tabla 4.2. Fases encontradas para cada muestra acorde con X'Pert HighScore.

Muestra	Fases presentes	Muestra	Fases presentes
092h	Hematita	292h	Ferrita de cobre tetragonal
094h	Ferrita de cobre tetragonal	294h	
098h		2912h	
0912h	Óxido de cobre	2920h	
0920h		492h	
298h	Ferrita de cobre tetragonal	494h	Óxido de cobre
498h		4912h	
		4920h	

Luego de identificar las fases presentes se procedió a realizar el análisis Rietveld mediante el software GSAS-II para las muestras seleccionadas (figura 4.3). En el análisis de Rietveld, ajustamos un modelo a los datos. Si el modelo es correcto entonces predecirá cuáles deberían ser los valores de intensidad "verdaderos". El índice de discrepancia más sencillo, el factor R_{w_p} (R-weighted pattern) se deriva directamente de la raíz cuadrada de la cantidad minimizada, escalada por las intensidades ponderadas. Se obtuvo un R_{w_p} de aproximadamente 2 % lo que es aceptable. Otro factor que se toma en cuenta el GOF (goodness of fit indicator) este debe ser aproximadamente 1.3. Este análisis permitió identificar las fases y se cuantificarlas (tabla 4.3). Para las muestras 298 y 298 la fase de ferrita de cobre tetragonal es el 100%, no hubo presencia de otras fases o impurezas como en el caso de las muestras sin molienda o tiempo de moliendas menores. Los parámetros de la celda obtenidos para estas muestras fueron $a = 5.559 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 8.695 \pm 0.002 \text{ \AA}$, y un volumen de celda unitaria $V = 294.01 \pm 0.09 \text{ \AA}^3$. Lo que sugiere que los productos resultantes cristalizan en el sistema tetragonal con un tipo estructural AB_2X_4 - espinela. Y se estimó que el tamaño de cristalito promedio es de 68 nm para la muestra 298 y de 74 nm para la muestra 498. El tiempo de molienda tiene un papel crítico para activar a los precursores como se pudo corroborar con los resultados obtenidos. La entrada de energía mecánica provoca repetidamente cambios de átomos desde sus posiciones estables de equilibrio y, a su vez, cambios en las longitudes y ángulos de los enlaces. Esto conduce a la creación de defectos, amorfización o fases metaestables para acumular energía que se libera para romper los enlaces químicos y provocar reacciones químicas (Tsuzuki T, 2021).

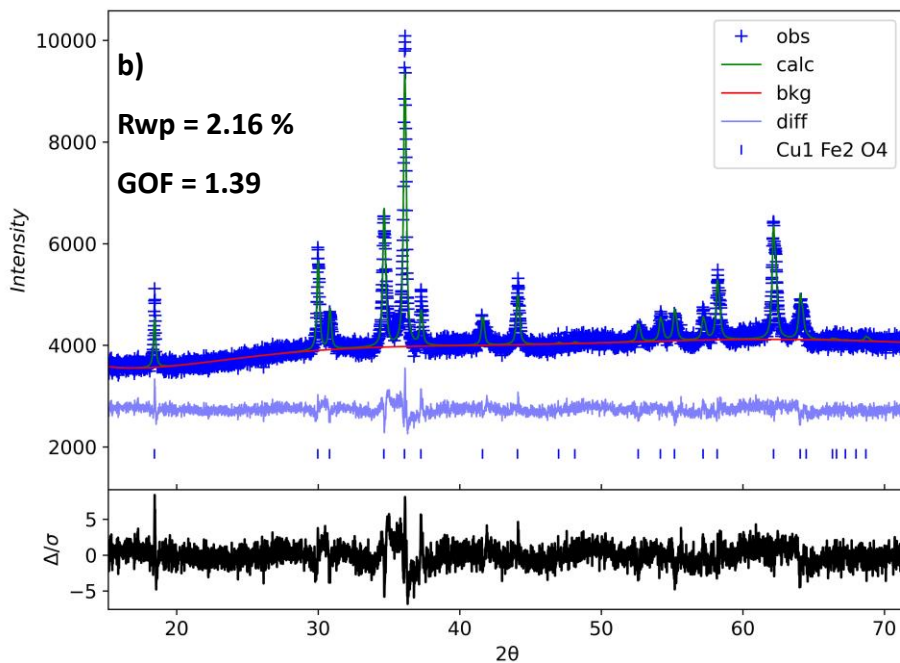
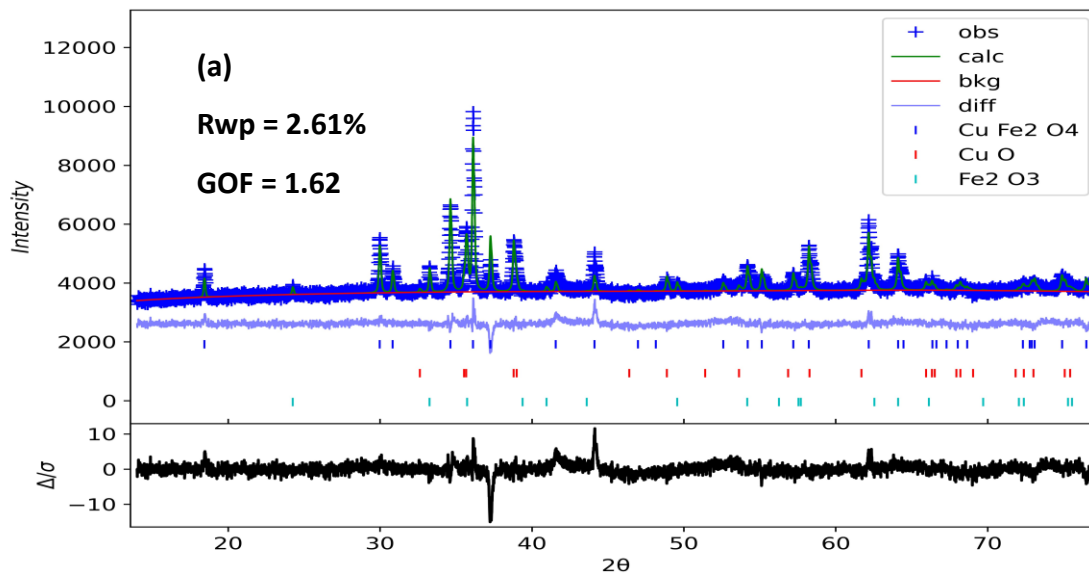


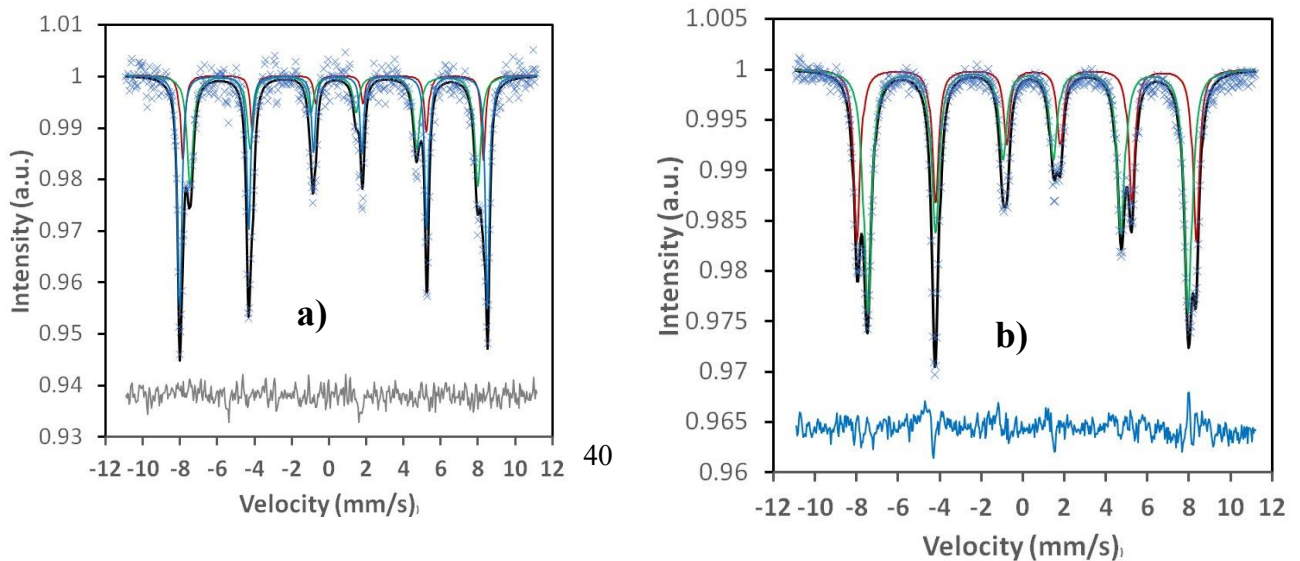
Figura 4.3. Análisis Rietveld mediante software GSAS-II. a) muestra 098 b) muestra 498.

Tabla 4.3. Cuantificación de fases mediante análisis Rietveld.

Sin molienda		2 horas de molienda		4 horas de molienda	
Muestra	% Fases	Muestra	% Fases	Muestra	% Fases
092	CuFe ₂ O ₄ 70.5	292	CuFe ₂ O ₄ 97.6	492	CuFe ₂ O ₄ 98.4
	CuO 4.4		CuO 2.4		CuO 1.6
	Fe ₂ O ₃ 25.1				
094	CuFe ₂ O ₄ 82.6	294	CuFe ₂ O ₄ 96.4	494	CuFe ₂ O ₄ 97.6
	CuO 5.8		CuO 3.6		CuO 2.4
	Fe ₂ O ₃ 11.5				
098	CuFe ₂ O ₄ 70.9	298	CuFe ₂ O ₄ 100.0	498	CuFe ₂ O ₄ 100
	CuO 18.2				
	Fe ₂ O ₃ 10.9				
0912	CuFe ₂ O ₄ 51.1	2912	CuFe ₂ O ₄ 97.2	4912	CuFe ₂ O ₄ 98.0
	CuO 39.4		CuO 2.8		CuO 2.0
	Fe ₂ O ₃ 9.5				
0920	CuFe ₂ O ₄ 74.8	2920	CuFe ₂ O ₄ 96.7	4920	CuFe ₂ O ₄ 96.5
	CuO 21.1		CuO 3.3		CuO 3.5
	Fe ₂ O ₃ 4.1				

4.3. Caracterización espectroscopia Mössbauer

Con el fin de obtener información sobre la distribución de los cationes en las muestras estudiadas y determinar si las ferritas sintetizadas son inversas, normales o mixtas, se realizó espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente a las muestras con distintos tiempos de molienda, como se muestra en la figura 4.4. Los parámetros hiperfinos y grado de inversión obtenidos ajustando los espectros se muestran en las tablas 4.4, 4.5 y 4.6.



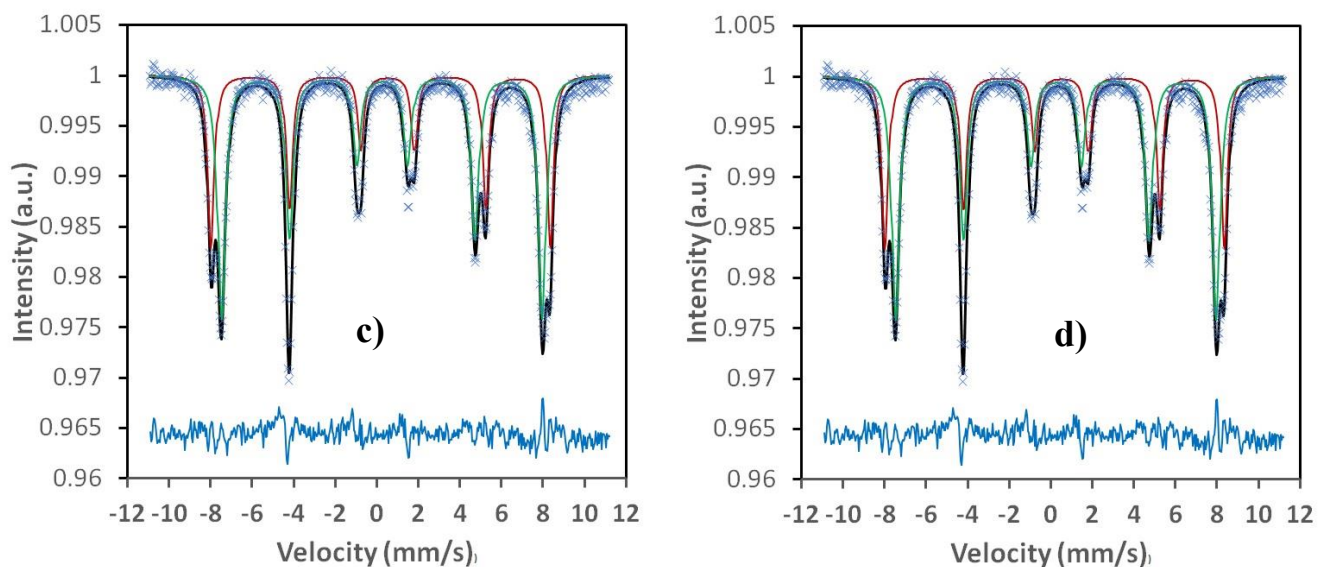


Figura 4.4. Espectros Mössbauer a) 0912, b) 2912, c) 492 y d) 498

Tabla 4.4. Parámetros Hiperfinos muestras sin molienda.

<i>Sample</i>	<i>Component</i>	<i>CS</i> (mm/s)	ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	<i>HWHM</i> (mm/s)	<i>A</i> (%)	<i>Inversion</i> <i>parameter</i>
092	Sex (H)	0.36(1)	-0.109(10)	51.1(1)	0.12(2)	54(15)	1.04
	Sex (B)	0.43(4)	-0.19(4)	49.7(4)	0.15(1)	19(16)	
	Sex (A)	0.24(4)	-0.024(4)	47.7(3)	0.19(7)	27(10)	
094	Sex (H)	0.36(1)	-0.11(1)	51.5(2)	0.10(3)	21(19)	1.08
	Sex (B)	0.37(1)	-0.14(2)	50.6(2)	0.13(4)	31(17)	
	Sex (A)	0.27(2)	-0.02(2)	47.9(2)	0.25(4)	48(8)	
098	Sex (H)	0.36(2)	-0.11(2)	50.9(2)	0.13(4)	39(15)	1.49
	Sex (B)	0.26(4)	-0.04(4)	47.6(3)	0.18(8)	10(20)	
	Sex (A)	0.45(7)	-0.22(8)	50.0(6)	0.10(2)	51(20)	
0912	Sex (H)	0.36(8)	-0.11(8)	51.3(1)	0.13(2)	51(11)	1.12
	Sex (B)	0.39(2)	-0.17(3)	50.1(3)	0.14(6)	18(13)	
	Sex (A)	0.25(2)	0.01(2)	47.9(2)	0.13(2)	31(24)	
0920	Sex (H)	0.36(2)	-0.11(2)	51.3(2)	0.12(5)	23(19)	1.01
	Sex (B)	0.37(2)	-0.15(2)	50.4(3)	0.17(5)	33(23)	
	Sex (A)	0.26(2)	0.01(2)	47.8(1)	0.21(2)	44(18)	

Tabla 4.5. Parámetros Hiperfinos muestras con 2 horas de molienda.

Sample	Component	CS (mm/s)	ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	HWHM (mm/s)	A (%)	Inversion parameter
292	Sex (B)	0.350(4)	-0.168(4)	50.6 (1)	0.193(7)	42(2)	1.03
	Sex (A)	0.253(3)	-0.005(3)	47.9(1)	0.219(6)	58(2)	
294	Sex (B)	0.353(1)	-0.190(12)	50.5(1)	0.206(24)	45(3)	0.95
	Sex (A)	0.252(10)	-0.004(10)	47.8(1)	0.214(21)	55(3)	
298	Sex (B)	0.347(18)	-0.160(18)	50.6(1)	0.215(34)	44(7)	0.97
	Sex (A)	0.243(17)	-0.010(11)	47.7(1)	0.184(22)	56(6)	
2912	Sex (B)	0.354(5)	-0.169(5)	50.6(1)	0.185(10)	39(2)	1.08
	Sex (A)	0.256(4)	-0.007(4)	47.9(1)	0.223(1)	61(2)	
2920	Sex (B)	0.354(5)	-0.169(5)	50.6(1)	0.185(10)	39(2)	1.08
	Sex (A)	0.256(4)	-0.007(4)	47.9(1)	0.223(8)	61(2)	

Tabla 4.6. Parámetros Hiperfinos muestras 4 horas de molienda.

Sample	Component	CS (mm/s)	ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	HWHM (mm/s)	A (%)	Inversion parameter
492	Sex (B)	0.347(3)	-0.159(3)	50.6(1)	0.191(3)	42(1)	1.02
	Sex (A)	0.255(3)	-0.010(3)	47.8(1)	0.215(5)	58(1)	
494	Sex (B)	0.349(6)	-0.150(6)	50.7(1)	0.200(11)	42(3)	1.03
	Sex (A)	0.257(5)	-0.013(5)	47.9(1)	0.217(9)	58(3)	
498	Sex (B)	0.353(5)	-0.164(5)	50.5(1)	0.194(10)	40(2)	1.06
	Sex (A)	0.261(4)	-0.011(4)	47.8(1)	0.218(8)	60(2)	
4912	Sex (B)	0.353(5)	-0.169(5)	50.6(1)	0.214(10)	40(2)	1.06
	Sex (A)	0.257(4)	-0.010(4)	47.8(1)	0.235(8)	60(2)	
4920	Sex (B)	0.355(5)	-0.165(5)	50.6(1)	0.200(10)	41(2)	1.04
	Sex (A)	0.256(4)	-0.006(4)	47.9(1)	0.222(8)	59(2)	

CS: desplazamiento isomérico con respecto a α -Fe , ϵ : desdoblamiento cuadrupolar , B_{hf} : el campo magnético hiperfino, *HWHM*: mitad del ancho a la mitad del máximo A: área espectral relativa

Como se muestra en la figura 4.4. Los espectros Mossbauer para las muestras puras tomados a temperatura ambiente contienen dos sextetes con valores distintos de desplazamiento isomérico(CS). La división de líneas observada en los espectros sugiere que los espectros consisten simplemente en una superposición de dos patrones de 6 líneas que se deben a iones férricos en dos sitios no equivalentes en la estructura cristalina. Este primer patrón asignado Sex(B) a Fe^{3+} en los sitios octaédricos y el patrón Sex (A) a Fe^{3+} en los sitios tetraédricos (Evans & Hafner, 1968). Los parámetros hiperfinos (ver Tablas) concuerdan bien con los de espinela $CuFe_2O_4$ (Goya et al., 1998). Además, el parámetro de inversión x se calculó a partir del número relativo de hierros en

los sitios A y B de las áreas relativas del subespectro utilizando la fórmula $\frac{A_A}{A_B} = \left(\frac{f_A}{f_B}\right) \left(\frac{x}{2-x}\right)$, donde A_i se refiere a las áreas espectrales relativas y $\left(\frac{f_A}{f_B}\right)$ es la relación del factor f sin retroceso para los cationes Fe^{3+} en los sitios (A) y [B]. Utilizando las fracciones experimentales sin retroceso a temperatura ambiente informadas $\left(\frac{f_A}{f_B}\right) = 1,32$ (Kohout et al., 2016), concluyendo que tienen una estructura de espinela prácticamente inversa. En el que los cationes Cu (II) ocupan principalmente sitios B octaédricos, mientras que los cationes Fe (III) se encuentran en sitios B y sitios A tetraédricos con ocupación aproximadamente igual. En el caso de las muestras sin molienda se confirma la presencia de Fe_2O_3 . Debido a que estas muestras se ajustan con un sextete adicional (H). Estos parámetros están muy de acuerdo con los reportados de una fase típica de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sugiriendo la presencia únicamente de iones Fe^{3+} en todas las muestras (André-Filho et al., 2013).

4.4. Caracterización electroquímica

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una configuración de tres electrodos en diferentes medios. Se depositaron 5 mg de la muestra de interés mediante la técnica de voltamperometría de micropartículas inmobilizadas. Los resultados se presentan en orden experimental para demostrar coherencia entre las pruebas.

4.4.1. Estudio en medio ácido

Se presentan los resultados del estudio electroquímico mediante voltamperometría cíclica en medio HCl 0.10 M saturado con nitrógeno. Se realizó un barrido de potencial desde 0.80 hasta -0.50 V (sentido catódico) esto en base a estudios previos que mostraron la aparición de picos de interés en este rango de potencial. Los voltamperogramas para CPE, 298, 498, 0912 y 2912 correspondientes fueron graficados comparando su comportamiento a velocidades de barrido de 10 mVs^{-1} y se presentan en la Figura 4.5. Se eligió graficar a la velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} porque nos permitió distinguir de manera apropiada la capacitancia de doble capa y disminuir la caída óhmica.

En primera instancia se observa la diferencia en la forma del voltamperograma cíclico entre el electrodo de pasta de carbono usado como soporte de los sólidos (**Figura 4.5 a**) y los CV una vez depositada las muestras, figura 4.5 (b, c, d, e).

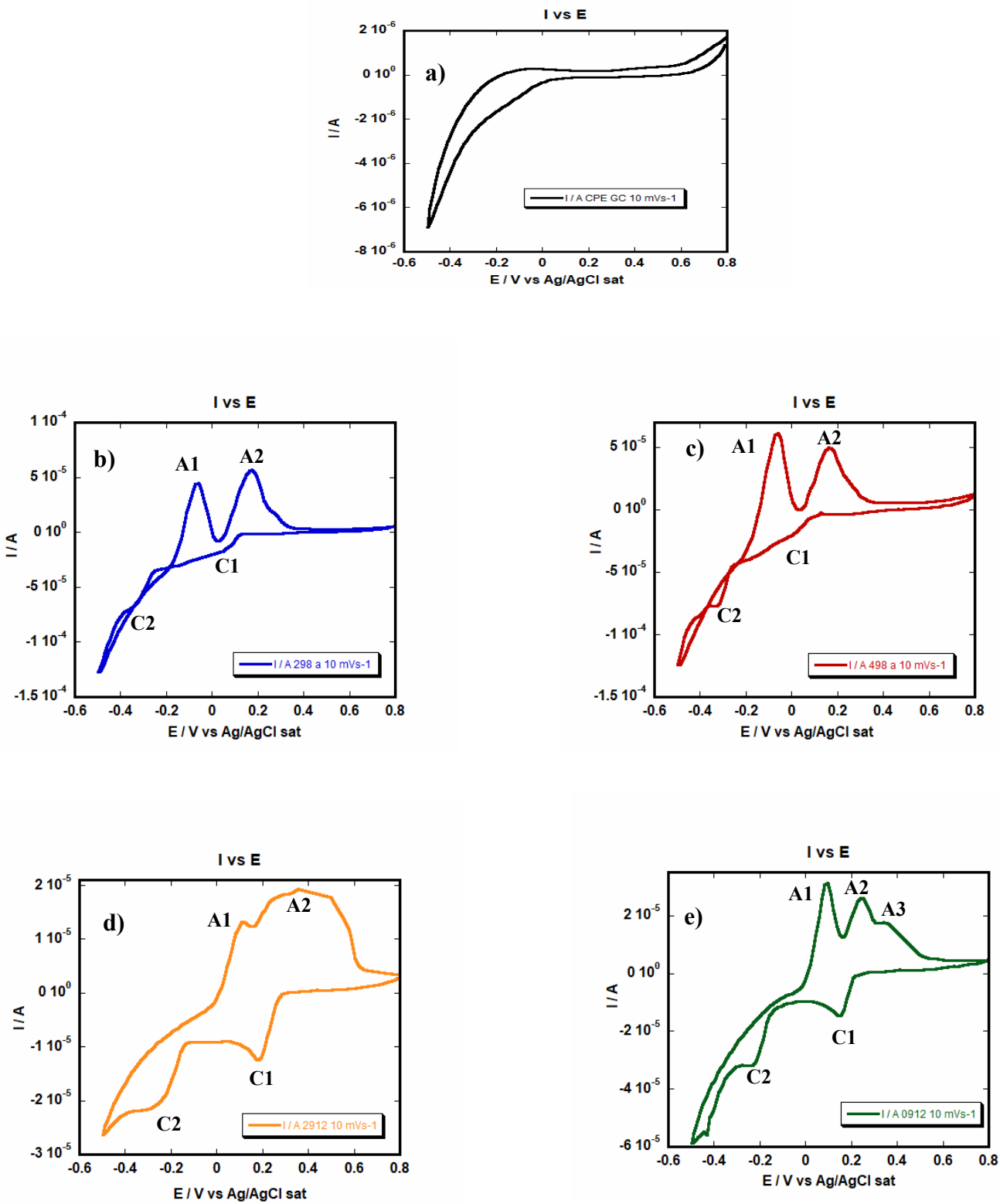


Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos del CPE y las ferritas sintetizada en electrolito HCl 0.10 M con velocidad de barrido de 10 mV/s, a) CPE b)298 c) 498 d) 2912 e) 0912

El voltamperograma del CPE en el rango de potencial entre 0.1 V y 0.4 V tiene forma rectangular con bordes redondeados y sin picos. Esta forma es característica de un proceso capacitivo, como es de esperar para un material de carbón Vulcan XC-72R. Tal comportamiento se atribuye a la formación de la doble capa eléctrica. Cuando se aplica voltaje, el electrodo de trabajo actúa como sumidero o fuente de electrones lo que provoca una pérdida o ganancia de carga. Se crean dos capas iónicas polarizadas en la interfaz del electrodo. Una capa debido al electrodo de trabajo polarizado. La otra capa tiene polaridad opuesta y está formada por iones disueltos y solvatados distribuidos en el electrolito y desplazados hacia el electrodo polarizado. Estas dos capas están separadas por una monocapa de moléculas de disolvente. Esta forma un plano interno de Helmholtz (IHP). Se adhiere a la superficie del electrodo mediante adsorción física y separa iones polarizados opuestamente entre sí, para crear un dieléctrico molecular. Lo que le permite almacenar carga electrostáticamente y actuar como capacitor. También, debe destacarse, que en estos voltamperogramas a partir de -0,015 V la corriente catódica comienza a aumentar hasta un valor de corriente de $-7 \times 10^{-6} \text{A}$ ($-7 \mu\text{A}$), lo cual puede atribuirse a la evolución de hidrógeno gaseoso sobre el electrodo de carbono. La corriente presenta un leve aumento a potencial aproximado de 0.40 V como es conocido para el carbón Vulcan XC-72R estudiado en medio ácido (Caballero-Manrique et al., 2015).

Por otro lado, las muestras 298, 498, 0912, 2912 exhiben picos característicos de procesos de oxidación-reducción como se observa en los voltamperogramas cíclicos comparativos de la **figura 4.5 a, b, c, d**. Adicionalmente, se observan los voltamperogramas de las ferritas de cobre 298 y 498 realizados con 5 mg muestra en electrolito HCl 0.1M, donde se destaca la similitud de forma y posición de los picos redox (**Figura 4.6**). En estos voltamperogramas se observa un desplazamiento marcado (ΔE_p) entre el potencial de los picos anódicos y catódicos A2/C1 y A1/C2 que confirma la presencia de dos procesos redox no reversibles. En la **tabla 4.7** se destacan los potenciales de pico, corriente de pico y las fases presentes para cada muestra. Las fases fueron obtenidas utilizando el software X'Pert HighScore,

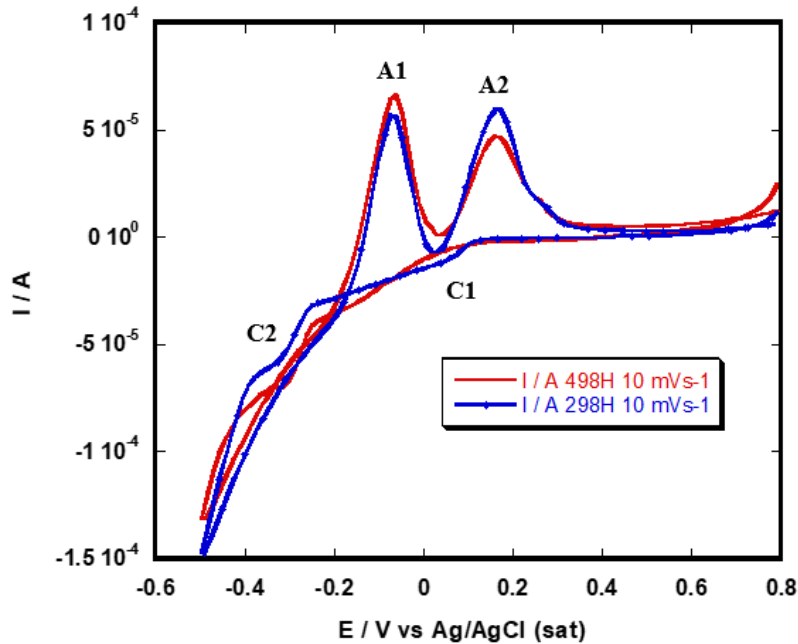
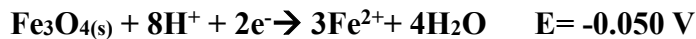
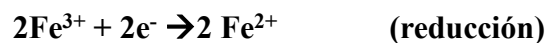


Figura 4.6 Voltamperogramas cíclicos realizados con 5 mg de muestras de ferrita de cobre 298 y 498 en HCl 0.1M para fines comparativos de reproducibilidad del electrodo.

Para la muestra 298 y 498 el primer pico catódico C1 se muestra como una pequeña onda en el rango de potencial entre 0.2 y -0.04, que se puede relacionar con la reducción de especies de hierro (III) a hierro (II) descrita según una ecuación del tipo (Alonso et al.2004):



Cabe recalcar que el proceso electroquímico global es muy complicado, incluida la ruptura de enlaces en el sólido y la posterior reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , dependiendo de las propiedades electroquímicas del sólido, se pueden considerar dos procesos: la electrodisolución y luego reducción de las especies como se muestra a continuación:



Esto indica que ocurre primero la disolución química en medio ácido y luego la electroreducción de los iones Fe^{3+} . Es difícil de observar, pero se ha probado mediante otras técnicas en otros estudios que este es el proceso que ocurre (Mouhandess et al., 1984).

Tabla 4.7. Composición de fases y parámetros electroquímicos ferritas de cobre obtenidos en los voltamperogramas cíclicos realizados a 10 mV/s. (Los valores de E se reportan respecto a Ag/AgCl (sat))

Muestra	Fases presentes	C2	C1	A1	A2
298	Ferrita de cobre tetragonal	Se observa en forma de onda de -275 a -400mV E_p = -327.14mV I _p = -63.89μA	Se observa hombro entre 128.03 a y -36.49 mV E _p = 20.98 mV	E _p = -61.92mV I _p = 44.52 μA	E _p = 172.11 mV I _p = 57.34 μA También se observa un hombro entre 224.18 y 310.08 mV
498	Ferrita de cobre tetragonal	Se observa en forma de onda entre -276.45 a -367.49 mV E_p = -328.478mV I _p = -77.408 μA	Se observa hombro entre 48.62 mV a -3.358 mV	Rango: se observa entre -151.7 a 17.5 mV E _p = -60.45 mV I _p = 61.81 μA	Rango: se observa entre 43.48 a 329.58 mV E _p = 160.47 mV I _p = 50.30μA
2912	Ferrita de cobre tetragonal Óxido de cobre	Se observa entre -133.83 a -380.88 mV E_p = -263.79mV I _p = -20.75 μA	Se observa en forma de onda entre 74.07 a 295.40 mV E _p = 178.225 mV I _p = -12.464 μA	Rango: se observa entre 56.95 a 160.973mV E _p = 121.96 mV I _p = 13.233 μA	Rango: se observa entre 173.946 a 589.881 mV E _p = 434.02mV I _p = 21.653 μA
0912	Ferrita de cobre tetragonal Óxido de cobre Hematita	Se observa entre -159.776 a -302.853 mV E_p = -224.78 mV I _p = -30.88 μA	Se observa entre 61.141 a 230.211 mV E_p = 152.23 mV I _p = -14-55 μA	Rango: se observa entre 30.73 a 160.84mV E_p = 95.92 mV I _p = 31.282 μA	A2 se observa entre 173.99 mV a 303.87 mV E_{p2} = 220 mV I _p = 25.944 μA A3 onda se observa entre 316.98 y 472.84 mV E_p = 369mV I _p = 17.287μA

En las muestras 298 y 498 se observa el segundo pico catódico C2, que tiene forma de una onda entre -0.2 y -0,4 V. Este se atribuye a la reducción de Cu (2+) en la estructura del sólido a Cu(s), tal como se ha reportado en un estudio de Alonso et al.2004.

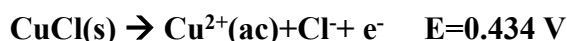


En el escaneo inverso desde -0.5 hasta 0.80 V se observan dos picos anódicos, el A1 que está muy bien definido y A2 que tiene forma ancha (pico y pequeño hombro). El pico A2 se asigna al siguiente proceso electroquímico:



En donde el Fe^{2+} disuelto químicamente en presencia del medio ácido es oxidado a Fe^{3+} . Este pico según la literatura aparece aproximadamente en 0.40 V (Alonso et al, 2004) y en nuestro caso aparece en el rango de 150 a 200 mV (aproximadamente 0.2V) en las muestras de 298 y 498 mientras que en la muestra 2912 está en 434 mV y en 0912 aparece en forma de dos picos amplios A2 en 220 mV y A3 en 369 mV. Estos picos anódicos en la muestra 0912 son los que aparecen más desplazados hacia potenciales mayores. Este desplazamiento considerable parece estar determinado por varios factores como: el método de síntesis, en particular las variables utilizadas: tiempo de molienda y temperatura de calcinación, los cuales inciden en el rendimiento de ferrita de cobre y en nivel de contaminación con parte de los reactivos precursores. Además, también se debe considerar la presencia únicamente de la fase tetragonal en todas las muestras sintetizadas, a diferencia de otros métodos de síntesis en que se obtienen mezclas de fases. La presencia de ferritas de cobre con fase tetragonal única en las muestras 298 y 498 y de fase tetragonal mezclada con CuO en 2912 y 0912, podría considerarse un factor importante para explicar esta diferencia en el comportamiento electroquímico con respecto a otras ferritas de cobre analizadas en estudios previos en que se obtuvo ferritas de cobre de fase cúbica o mezclas de fases (Amulya,2021; Alonso, 2004 ; Ng Zhang, 2021; Saikova, 2023). Estos estudios han reportado que los métodos de síntesis por vía húmeda, entre ellos sol gel y coprecipitación, conducen a mezclas de fases y presencia de CuO en pequeña proporción, lo cual incide en la morfología de las partículas obtenidas y en el tamaño de cristalito. Es evidente que estas propiedades inciden grandemente en las propiedades electroquímicas de las muestras de ferritas de cobre.

Al observar el voltamperograma cíclico de la ferrita de cobre 0912, que posee fase tetragonal, además de hematita y óxido de cobre (II), podemos sugerir que la forma del voltamperograma caracterizada por un pico anódico A2 amplio y un hombro posterior puede deberse a la superposición de los picos de oxidación de las especies CuCl(s) que se oxida a Cu²⁺ y de Fe²⁺ que se oxidan a Fe³⁺ en ese rango de potenciales (Barrado et al, 2000; Alonso et al, 2004) :



Mientras que el pico anódico que identificamos como A1 en todas las muestras, que aparece aproximadamente a bajos potenciales cercano a -0.150 V puede atribuirse al siguiente proceso electroquímico en presencia de HCl:



Si comparamos las muestras 2912 y 0912 con las 298 y 498 de la figura 4.7. debemos destacar que para la muestra 2912 el pico catódico C1 está mejor definido que en las otras y desplazado a potenciales más positivos. Este se asocia a la reducción de especies de hierro (3+) a hierro (2+). El pico C2 debido a la reducción del Cu (2+) a Cu (0) se observa en un rango de potencial más amplio en el intervalo aproximado entre -0.4 y -0.1 V. En procesos redox, la presencia de un pico amplio es un indicador de que existe más de una especie con intercambio de carga en ese rango de potencial. Esta observación se corrobora con el análisis de las fases obtenido por DRX, que demostró que en el sólido 2912 aparte de la ferrita de cobre tetragonal está presente el precursor CuO por lo que ocurre la reducción del cobre presente en ambas especies. Se observa el pico A1 del proceso de oxidación del cobre Cu(s) a Cu (II). Adicionalmente se observa una deformación del pico A2 debido a que presenta impureza de óxido de cobre y el solapamiento de los picos Cu(I) y Fe (II) es más notable. Para la muestra 0912 se observan los picos característicos A1, A2, C1 y C2 pero además en esta muestra aparece el pico A3 a un potencial de 0.37 V.

Como se ha informado en otros estudios (Encinas et al., 1994; Barrado, 2000; Ng Zhang, 2021), el voltamperograma cíclico de hematita (Fe₂O₃) en un medio ácido con electrodo de pasta de carbón presenta un pico muy poco definido en el primer escaneo negativo, probablemente debido a la baja conductividad de la hematita. Sin embargo, aunque un pequeño número de iones Fe²⁺ llega a la disolución por la solubilización electroquímica y se puede formar un pequeño pico anódico bien definido aproximadamente en 0.350 V o mayor valor (Encinas et al., 1994; Alonso et al, 2004).

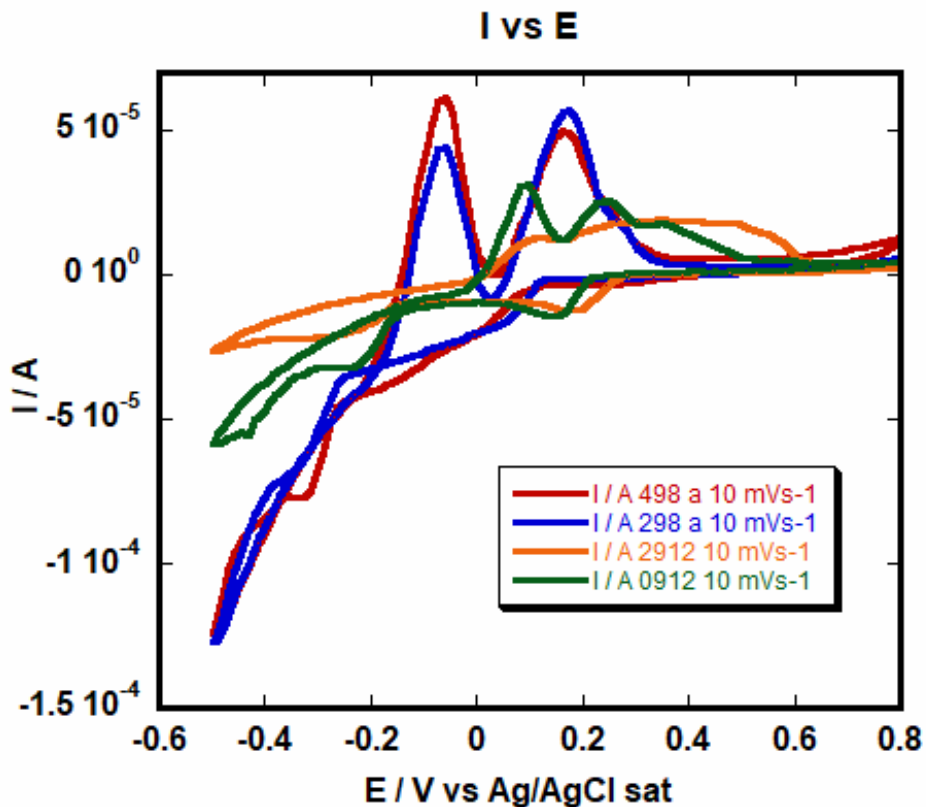
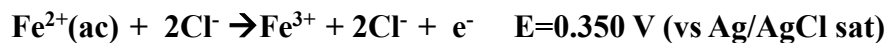
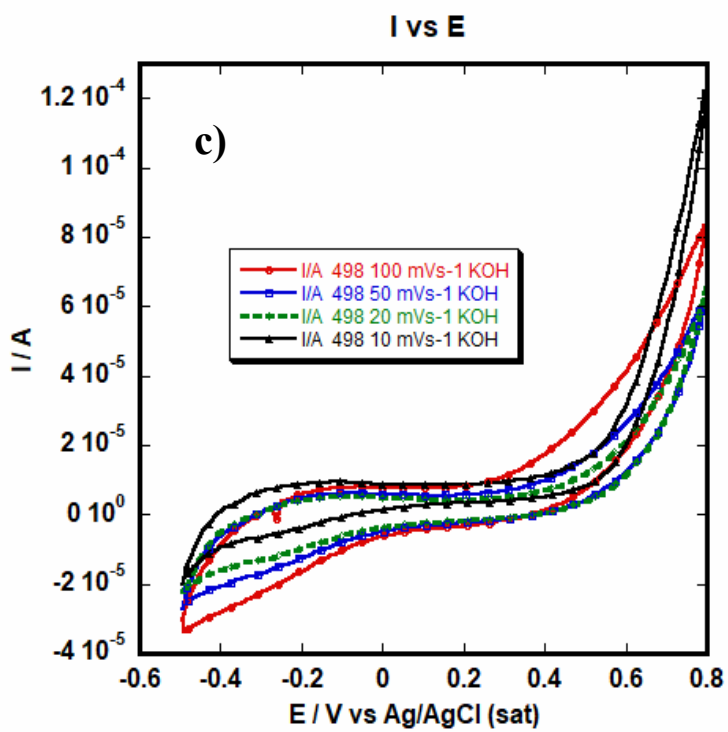
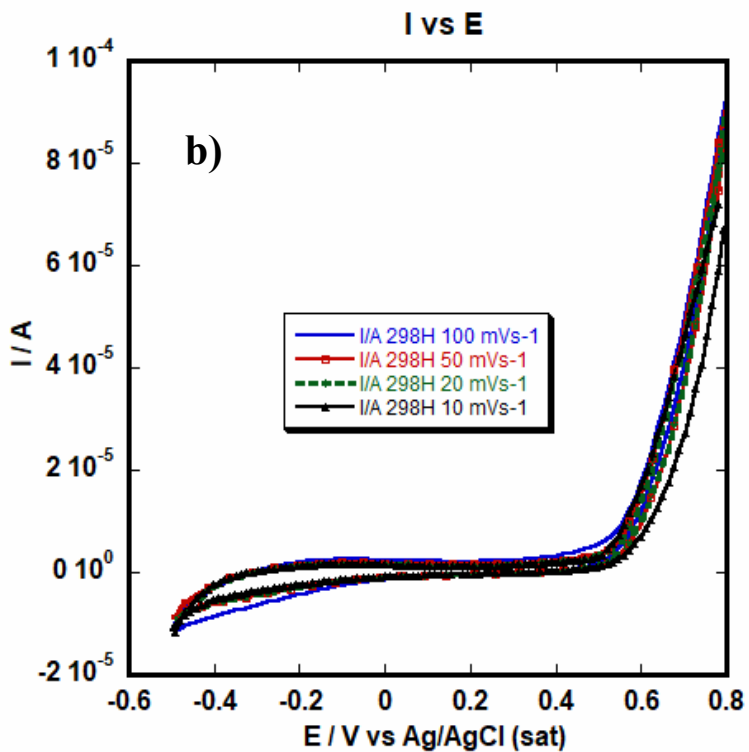
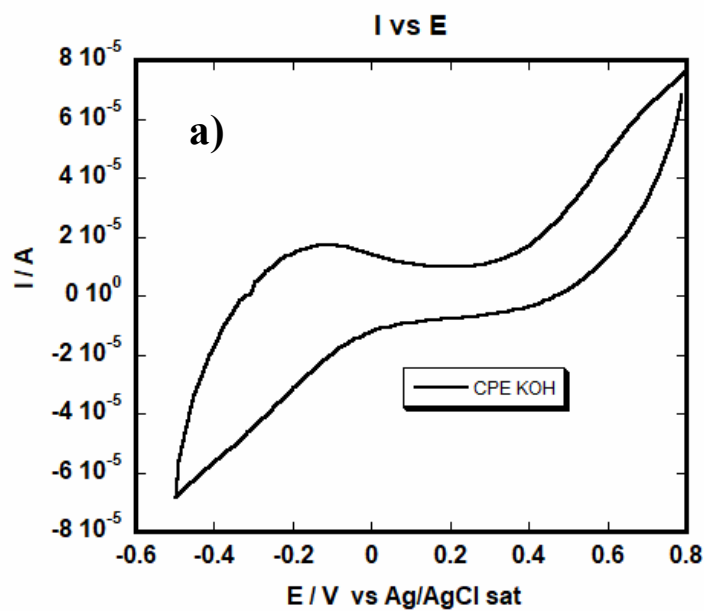


Figura 4.7 Comparación de voltamperogramas cíclicos de ferritas de cobre 298 ,498, 2912 y 0912 en HCl 0.1M realizada a una velocidad de barrido de 10 mV/s

4.4.2. Estudio Electroquímico en Medio básico

Se presentan los resultados del estudio electroquímico mediante voltamperometría cíclica en medio KOH 1.0 M saturado con nitrógeno. Se realizó un barrido de potencial desde 0.80 hasta -0.50 V.



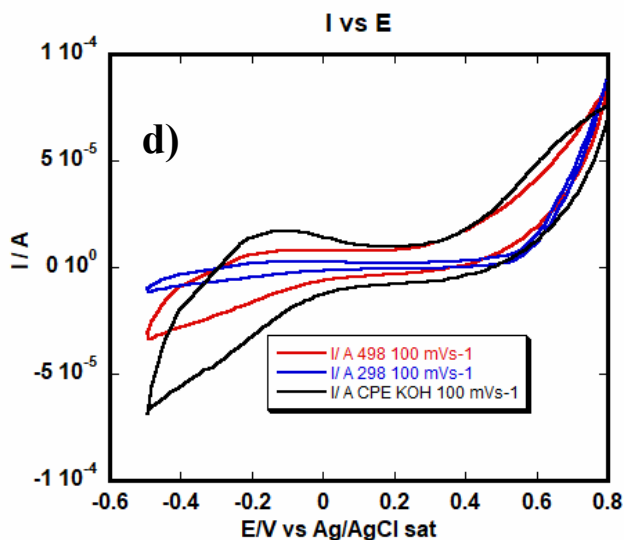
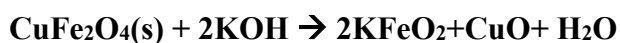


Figura 4.8 Voltamperogramas cíclicos de a) CPE a 100 mVs-1 b) 298 a diferentes velocidades de barrido c) 498 a distintas velocidades d) comparación de 498,298 y CPE a 100 mVs-1

Los voltamperogramas de CPE, 298 y 498 correspondientes fueron graficados de los experimentos de voltamperometría cíclica realizados con velocidad de barrido de 100 mV/s. Los mismos se presentan juntos en las Figura 4.8 d. Si comparamos estos con los realizados en medio ácido previamente presentados, se observa que en electrolito alcalino el rendimiento electroquímico es deficiente. Se ha propuesto que el KOH reacciona con el material del electrodo CuFe_2O_4 formando la sal de potasio $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ de acuerdo con la reacción siguiente: (Amulya et al., 2021):



$\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ es la sal potásica del ácido férrico, la cual es excepcionalmente inestable, con mala conductividad iónica.

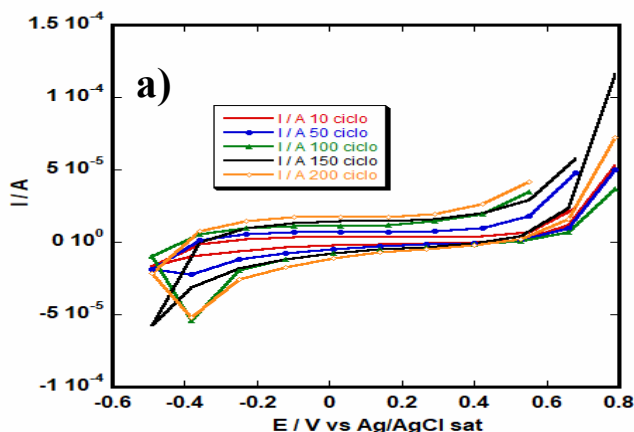
Las ferritas de cobre tetragonal 498 y 298 estudiadas muestran una forma rectangular en el intervalo de potencial de -0.2 a 0.4 V a las diferentes velocidades de barrido de 100, 50, 20 y 10mVs^{-1} . Esto se atribuye a una baja resistencia de contacto de la migración de iones, lo que indica sus características electrocapacitivas en este medio. Sin embargo, se observa que los voltamperogramas para ambas muestras no son completamente rectangulares en todo el rango de potencial y que se deforman al aumentar la velocidad de barrido. Esto podría estar relacionado con

la resistencia de polarización (migración) o debido a la contribución pseudocapacitiva del Carbono Vulcan (Sahu et al., 2013).

4.4.2.1. Estudio de la estabilidad de las muestras 298 y 498

Los capacitores han atraído cada vez más atención en décadas recientes debido a sus ventajas de mayor densidad de potencia y ciclo de vida prolongado. Por lo que la estabilidad cíclica es un aspecto muy importante que debe analizarse. Se realizó un estudio de la estabilidad cíclica de las muestras 498 y 298. Esta es una medida de cuánta capacitancia se retiene después de un cierto tiempo de trabajo o de un cierto número de ciclos. Hay muchos factores que influyen en la estabilidad cíclica, entre ellos el establecimiento de las condiciones de la prueba tiene un gran impacto en él (Liu & Li, 2020). Para estudiar la estabilidad de las muestras de 298 y 498 se realizaron 200 voltamperogramas cíclicos iniciando el barrido desde 0.80 V a -0.50 V a una velocidad de 50 mV/s en medio KOH 1.0M. Los resultados se muestran a en las Figura 4.9 a y b.

La estabilidad cíclica de los materiales de electrodos con comportamiento EDLC (como los materiales de electrodos de carbono), se debe principalmente al hecho de que el material del electrodo no sufre una reacción de transferencia de carga química ni un cambio de fase durante la carga y proceso de descarga. Es decir, se consigue el almacenamiento de carga a través del proceso físico de adsorción reversible y desorción de iones en la interfaz electrodo/electrolito. Por lo tanto, la capacitancia disminuye muy poco durante ciclos largos (Wu et al., 2021). Esta característica es la que se observó en las ferritas de cobre 298 y 498 analizadas.



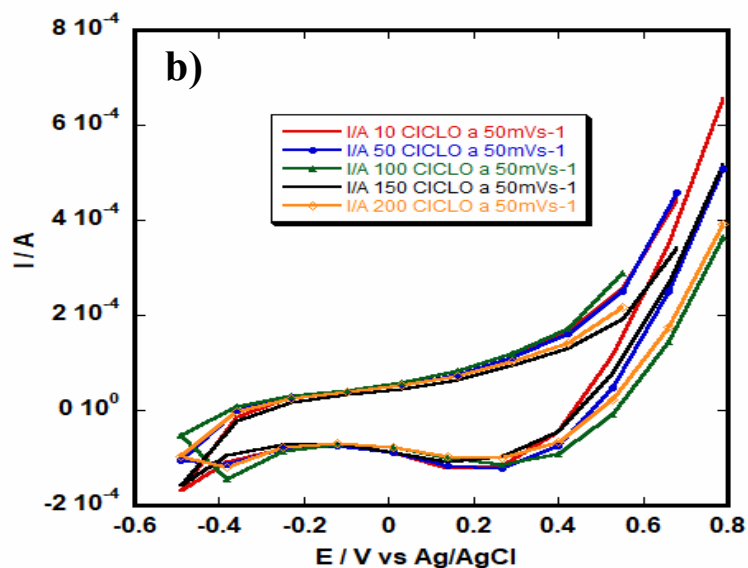


Figura 4.9. Voltamperogramas cíclicos iniciando el barrido desde 0.80 V a -0.50 V a una velocidad de 50 mV/s en medio KOH 1.0M para las muestras (a) 298 y (b) 498. Se comparan los ciclos: 10, 50, 100, 150 y 200.

4.4.2.2. Capacitancia específica

Se calcularon las capacitancias específicas a partir de los voltamperogramas cíclicos en el intervalo de potencial seleccionado en que las muestras presentaron comportamiento capacitivo, utilizando la expresión:

$$C_s = \frac{2i}{\mu m}$$

Donde m es la masa de ferrita de cobre depositada en la superficie del electrodo (5 mg), μ es la velocidad de barrido y la i es el pico máximo de corriente medida en un rango de potencial de -0.2 V a 0.4 V. Para medir la capacitancia en su respectiva velocidad de barrido se tomaron los penúltimos segmentos de cada velocidad. En las tablas 4.8 y 4.9 se muestran los resultados de las capacitancias específicas para las muestras 298 y 498 respectivamente.

Tabla 4.8. Capacitancias específicas para ferritas de cobre muestras 298 en KOH 1.0 M usando electrodo de referencia Ag/AgCl.

Velocidad de barrido mVs-1	Capacitancia específica F/g
100	0.0126
50	0.0185
20	0.0424
10	0.0811

Tabla 4.9. Capacitancias específicas para ferritas de cobre muestras 498 en KOH 1.0 M usando electrodo de referencia Ag/AgCl.

Velocidad de barrido mVs-1	Capacitancia específica F/g
100	0.0668
50	0.0810
20	0.155
10	0.462

La mayor capacitancia específica se observó en la muestra 498 entre las ferritas estudiadas con un valor calculado a 10 mV/s de 0.462 F/g. En la siguiente tabla 4.10 se compara con algunas reportadas en la literatura (Liang et al., 2022).

Tabla 4.10. Capacitancia específica de CuFe₂O₄ sintetizadas por distintos métodos.

Masa depositada	Capacitancia específica	Velocidad de barrido	Rango de potencial	Electrolito	Método de síntesis	Tipo de espinela
§	*334 Fg ⁻¹	0.6 Ag ⁻¹	-0.1–+0.5 V vs. SCE	1 M KOH	Solvotermico	Cúbica
3 mg	*437.3 Fg ⁻¹	0.004 Vs ⁻¹	0.15–0.75 V vs. SCE	0.5 M H ₂ SO ₄	Hidrotermal	Cúbica

Masa depositada	Capacitancia específica	Velocidad de barrido	Rango de potencial	Electrolito	Método de síntesis	Tipo de espinela
0.3 mg	250.8 Fg ⁻¹	2 mVs ⁻¹	-0.25–0.35 V vs. Ag/AgCl	3 M KOH	Solvotérmico	Cúbica
40 mg	69 Fg ⁻¹	2 mVs ⁻¹	-0.8–0 V vs. SCE	0.5 M Na ₂ SO ₄	Comercial	§
5 mg	0.462 Fg ⁻¹ (ferrita 498)	10 mVs ⁻¹	-0.5 v– +0.8 V vs. SCE	1,0M KOH	Cerámico	Tetragonal

§ no presentado en la referencia; * comportamiento tipo batería.

Finalmente, podemos destacar que el estudio en medio básico de las CuFe₂O₄ no muestra ninguna característica activa redox, sino un comportamiento puramente capacitivo (es decir, EDLC). Lo cual confirma que el comportamiento electroquímico de los electrodos de ferrita de cobre sintetizados por esta metodología de estado sólido depende en gran medida de la ventana de potencial, el electrolito y el pH de la solución. De acuerdo con los resultados obtenidos en medio ácido, estas ferritas de cobre presentan un comportamiento tipo batería en el intervalo de potencial estudiado. Se demuestra que en este medio las que denominamos 298 y 498 presentaron fase tetragonal pura y picos redox muy bien definidos. En medio básico se demostró un comportamiento capacitivo constante en el intervalo de potencial analizado, visto en este estudio hasta 200 ciclos de potencial. Los resultados obtenidos demuestran que en medio ácido posee potencial aplicación como material de electrodo en baterías. No obstante, aunque CuFe₂O₄ ha sido considerado como un material prometedor para capacitores electroquímicos debido a su alta capacidad teórica (895 Fg⁻¹) y bajo costo, su mala conductividad inherente limita su aplicación como capacitor (Zhang et al., 2015). Al comparar con otras CuFe₂O₄ reportadas, la mejor de las analizadas en esta investigación a 10 mV/s, tiene mucho menor capacitancia específica. Los

voltamperogramas cíclicos de este estudio exhibieron corrientes muy bajas, lo que indica propiedades pseudocapacitivas deficientes (Figura 4.9b). La alta conductividad electrónica es uno de los factores clave para la carga y descarga eficiente de materiales pseudocapacitivos. A diferencia de las estudiadas en este trabajo, muchas de las ferritas de cobre presentadas en la tabla modifican a las ferritas para aumentar la conductividad. Otra diferencia es el tamaño de la ferrita sintetizada puesto que a medida que el tamaño se reduce a la escala nanométrica, aumenta el área superficial expuesta a la que se le puede atribuir esa mayor capacitancia (Khairy et al., 2020). También debemos considerar la fase de espinela obtenida, puesto que, mientras que en esta investigación se obtuvo únicamente la fase tetragonal en la mayoría de los estudios se reportan las capacitancias específicas para CuFe_2O_4 cúbicas.

CONCLUSIONES

Las muestras de ferritas de cobre sintetizadas mediante el método de molienda de baja energía con posterior tratamiento térmico lograron ser caracterizadas y estudiadas de manera exitosa. Las espectroscopias XRD y FTIR nos permitieron confirmar las fases presentes en las muestras seleccionadas. Se obtiene ferrita de cobre tetragonal, siendo 298 y 498 las muestras de CuFe_2O_4 puras. Los resultados generales sugieren que la molienda activa los materiales precursores y que sólo es posible sintetizar CuFe_2O_4 puro después de la calcinación a altas temperaturas. El tamaño promedio de los cristalitas de muestras puras determinado mediante mediciones de XRD es de alrededor de 70 nm. Mediante la caracterización por espectroscopia Mössbauer se obtuvieron dos sextetos divididos magnéticamente con diferentes valores de desplazamiento de isómeros, que corresponden a la presencia de átomos de Fe en los sitios tetraédrico (Th) y octaédrico (Oh) del CuFe_2O_4 tetragonal. Además, se calculó el parámetro de inversión x siendo este aproximadamente 1, lo que permite concluir que se trata de una espinela inversa.

La caracterización electroquímica mediante ciclo voltamperometría nos permitió identificar también diferencias entre las ferritas de cobre puras y las contaminadas. En medio ácido, las ferritas de cobre tetragonales puras presentan picos redox muy bien definidos, típicos del comportamiento de una batería; Tiene una aplicación potencial como material de electrodo en baterías. En el medio básico se demostró un comportamiento capacitivo constante en el rango de potencial analizado, visto en este estudio hasta 200 ciclos de potencial. Sin embargo, el valor más alto de capacitancia específica fue el de la muestra 498 con un valor de 0.462 Fg^{-1} . Esto debido a la poca conductividad inherente limita su posible aplicación como capacitor.

RECOMENDACIONES

- Optimizar la técnica de deposición de las muestras en el electrodo de trabajo, para obtener medidas más precisas de las capacitancias específicas. Para esto se podría utilizar una superficie más lisa e impregnar el CPE con parafina.
- Utilizar una jaula de Faraday a la hora de realizar las mediciones electroquímicas. Para neutralizar el ruido introducido por la interferencia electromagnética (EMI) y obtener una mayor sensibilidad.
- Estudiar las muestras mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, para comparar la capacitancia específica y la estabilidad en ciclos de carga y descarga con los obtenidos en esta tesis.
- Mejorar la conductividad de las ferritas de cobre empleando aditivos conductores como MWCNTs (nanotubos de carbono de pared múltiple).
- Estudiar y aumentar la rugosidad de las ferritas de cobre sintetizadas. Ya que, la optimización de la rugosidad de la superficie de los materiales de los electrodos es otra ruta eficiente para fabricar EDLC.

REFERENCIAS

- A.C. Larson and R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).
- Aderyani, S., Flouda, P., Shah, S. A., Green, M., Lutkenhaus, J. L., & Ardebili, H. (2021). Simulation of cyclic voltammetry in structural supercapacitors with pseudocapacitance behavior. *Electrochimica Acta*, 390, 138822. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138822>
- Ahmida, M. A. (2019). Theoretical Review of Mössbauer Effect, Hyperfine Interactions Parameters and the Valence Fluctuations in Eu Systems. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 07(01), 254–270. <https://doi.org/10.4236/jamp.2019.71021>
- Al-Kadhi, N. S., Al-Senani, G. M., Almufarij, R. S., Abd-Elkader, O. H., & Deraz, N. (2023). Green synthesis of nanomagnetic copper and cobalt ferrites using *Corchorus olitorius*. *Crystals*, 13(5), 758. <https://doi.org/10.3390/cryst13050758>
- ALPHA II Compact FT-IR Spectrometer. (n.d.). Bruker. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html>
- Amulya, M. S., Nagaswarupa, H., Kumar, M., Ravikumar, C., Kusuma, K., & Prashantha, S. (2021). Evaluation of bifunctional applications of CuFe₂O₄ nanoparticles synthesized by a sonochemical method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 148, 109756. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2020.109756>
- André-Filho, J., Félix, L. L., Coaquira, J. a. H., Garg, V. K., & Oliveira, A. C. (2013). Size dependence of the magnetic and hyperfine properties of nanostructured hematite (α -Fe₂O₃)

- 3) powders prepared by the ball milling technique. *Hyperfine Interactions*, 224(1–3), 189–196. <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0850-5>
- Baig, N., Kammakakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>
- Bhattacharya, S., & Acharya, A. (2020). Experimental tools for characterizations of glass nanocomposites containing metal oxides. In *Metal Oxide Glass Nanocomposites*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817458-6.00004-4>
- Bhoyate, S., Kahol, P. K., & Gupta, R. K. (2020). Broadening the horizon for supercapacitor research via 2D material systems. In *Royal Society of Chemistry eBooks* (pp. 120–149). <https://doi.org/10.1039/9781788017053-00120>
- Blaney, Lee, "Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications" (2007). Volume 15 - 2007. Paper 5. <http://preserve.lehigh.edu/cas-lehighreview-vol-15/5>
- Calvo de la Rosa, Jaume & Segarra, Mercè. (2020). Influence of the Synthesis Route in Obtaining the Cubic or Tetragonal Copper Ferrite Phases. *Inorganic Chemistry*. 59. 10.1021/acs.inorgchem.0c00416.
- Carter, C. B., & Norton, M. G. (2007). *Ceramic materials: Science and Engineering*. Springer Science & Business Media.
- Choudhary, Y. S., Jothi, L., & Nageswaran, G. (2017). Electrochemical characterization. In *Elsevier eBooks* (pp. 19–54). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-46140-5.00002-9>
- Chung, C. (2018, April 26). Question about Powder X-ray diffraction experiment [Online forum post]. *Physics Forums: Science Discussion, Homework Help, Articles*.

<https://www.physicsforums.com/threads/question-about-powder-x-ray-diffraction-experiment.945560/>

Coronado, M. (2019). SÍNTESIS DE NANOFERRITAS DE COBRE POR EL MÉTODO CERÁMICO ASISTIDO POR MOLIENDA MECÁNICA [Tesis]. Universidad de Panamá.

DaTech Scientific Limited | X-RAY DIFFRACTION. (n.d.). <http://www.datech-scientific.co.uk/analysis/xrd/>

Dojčinović, M. P., Vasiljević, Z. Ž., Pavlović, V. P., Barišić, D., Pajić, D., Tadić, N., & Nikolić, M. V. (2021). Mixed Mg–Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 157429. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157429>

EIA projects nearly 50% increase in world energy usage by 2050, led by growth in Asia. (n.d.). <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=41433>

Elgrishi, N., Rountree, K., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2017). A practical Beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

Encinas, P., Lorenzo, L. N. P., Tascón, M., Vázquez, M., & Sánchez-Batanero, P. (1994). Electrochemical study of iron(II) and iron(III) compound mixtures in the solid state. Application to magnetite characterization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371(1–2), 161–166. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03246-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03246-1)

- Evans, B. W., & Hafner, S. S. (1968). Mössbauer resonance of Fe⁵⁷ in oxidic spinels containing Cu and Fe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(9), 1573–1588. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90100-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90100-5)
- Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D., Presser, V., & Augustyn, V. (2020b). Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials. *Chemical Reviews*, 120(14), 6738–6782. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170>
- García-Miranda Ferrari, Alejandro (2019) Fundamentals of electrochemistry of graphene and other 2D materials. Doctoral thesis (PhD), Manchester Metropolitan University
- Gibb, T.C. (1971) Principles of Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall Ltd., London.
- Goya, G. F., Rechenberg, H., & Jiang, J. (1998). Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite. *Journal of Applied Physics*, 84(2), 1101–1108. <https://doi.org/10.1063/1.368109>
- Henne, R., & Friedrich, K. A. (2009). APPLICATIONS – TRANSPORTATION | Auxiliary power units: Fuel cells. In *Elsevier eBooks* (pp. 157–173). <https://doi.org/10.1016/b978-044452745-5.00369-5>
- Holder, C. F., & Schaak, R. E. (2019). Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials. *ACS Nano*, 13(7), 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>
- Janicki, J., Pietrzak, J., Bska, A. P., & Suwalski, J. (1982). Mössbauer Study of Copper ferrites. *Physica status solidi*, 72(1), 95-98. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210720107>

- Joudeh, N., & Linke, D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1). <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>
- Kalam, A., Al-Sehemi, A. G., Assiri, M. A., Du, G., Ahmad, T., Ahmad, I., & Pannipara, M. (2018). Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. *Results in Physics*, 8, 1046–1053. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.045>
- Khairy, M., Bayoumy, W., Selima, S. S., & Mouša, M. A. (2020). Studies on characterization, magnetic and electrochemical properties of nano-size pure and mixed ternary transition metal ferrites prepared by the auto-combustion method. *Journal of Materials Research*, 35(20), 2652–2663. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.200>
- Kiey, S. a. A., Ramadan, R., & El-Masry, M. M. (2022). Synthesis and characterization of mixed ternary transition metal ferrite nanoparticles comprising cobalt, copper and binary cobalt–copper for high-performance supercapacitor applications. *Applied Physics A*, 128(6). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05590-1>
- Kohout, Jaroslav & Kmjec, Tomas & Kucera, Miroslav & Závěta, Karel. (2016). CuFe₂O₄ THIN FILMS: HYPERFINE INTERACTIONS OF ⁵⁷Fe NUCLEI AND DISTRIBUTION OF CATIONS.
- Kumari, S., Manglam, M. K., Pradhan, L. K., Kumar, L., Borah, J. P., & Kar, M. (2021). Modification in crystal structure of copper ferrite fiber by annealing and its hyperthermia application. *Applied Physics A*, 127(4). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04429-5>
- Kumari, S., Manglam, M. K., Pradhan, L. K., Kumar, L., Borah, J. P., & Kar, M. (2021b). Modification in crystal structure of copper ferrite fiber by annealing and its hyperthermia application. *Applied Physics A*, 127(4). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04429-5>

- Kurian, J., & Mathew, M. (2018). Structural, optical and magnetic studies of CuFe₂O₄, MgFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared by hydrothermal/solvothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.124>
- La Rosa, J. C., & Segarra, M. (2019). Optimization of the synthesis of copper ferrite nanoparticles by a Polymer-Assisted Sol–Gel method. *ACS Omega*, 4(19), 18289–18298. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02295>
- La Rosa, J. C., & Segarra, M. (2020). Influence of the synthesis route in obtaining the cubic or tetragonal copper ferrite phases. *Inorganic Chemistry*, 59(13), 8775–8788. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00416>
- Liang, W., Yang, W., Sakib, S., & Zhitomirsky, I. (2022). Magnetic CuFe₂O₄ Nanoparticles with Pseudocapacitive Properties for Electrical Energy Storage. *Molecules*, 27(16), 5313. <https://doi.org/10.3390/molecules27165313>
- Libretexts. (2023). Mössbauer Spectroscopy. Chemistry LibreTexts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Mossbauer_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Mossbauer_Spectroscopy)
- Liu, T., & Li, Y. (2020). Addressing the Achilles' heel of pseudocapacitive materials: Long-term stability. *InfoMat*, 2(5), 807–842. <https://doi.org/10.1002/inf2.12105>
- Long, G.J. (1984). Basic Concepts of Mössbauer Spectroscopy. In: Long, G.J. (eds) Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. Modern Inorganic Chemistry, vol 1. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0462-1_2

- Lv, W., Liu, B., Luo, Z., Ren, X., & Zhang, P. (2008). XRD studies on the nanosized copper ferrite powders synthesized by sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1–2), 261–264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.049>
- Maji, N., & Dosanjh, H. S. (2023b). Ferrite nanoparticles as catalysts in organic reactions: a mini review. *Magnetochemistry*, 9(6), 156. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9060156>
- Malaie, K., & Ganjali, M. R. (2021). Spinel nano-ferrites for aqueous supercapacitors; linking abundant resources and low-cost processes for sustainable energy storage. *Journal of Energy Storage*, 33, 102097. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102097>
- Manori, S., Manori, A., Shukla, R.K. (2023). Ferrite Nanoparticles for Energy Storage Applications. In: Sharma, P., Bhargava, G.K., Bhardwaj, S., Sharma, I. (eds) Engineered Ferrites and Their Applications. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-99-2583-4_1
- Masunga, N., Mmelesi, O. K., Kefeni, K. K., & Mamba, B. B. (2019). Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment: Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103179. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103179>
- Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2023b, June 26). ATR-FTIR Spectroscopy. Mettler-Toledo International Inc. All Rights Reserved. https://www.mt.com/in/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html
- Mir, N., Salavati-Niasari, M., & Davar, F. (2012). Preparation of ZnO nanoflowers and Zn glycerolate nanoplates using inorganic precursors via a convenient rout and application in dye sensitized solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 779–789. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.085>

- Mirčeski, V., Skrzypek, S., & Stojanov, L. (2018). Square-wave voltammetry. *ChemTexts*, 4(4).
<https://doi.org/10.1007/s40828-018-0073-0>
- Mouhandess, M. T., Chassagneux, F., Vittori, O., Accary, A., & Reeves, R. (1984). Some theoretical aspects of electro dissolution of iron oxide (α -Fe₂O₃) in carbon paste electrodes with acidic binder. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 181(1–2), 93–105. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(84\)83622-9](https://doi.org/10.1016/0368-1874(84)83622-9)
- Nanocatalysis: Applications in the chemical industry. (2010b, November 5).
<http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=18846.php>
- Naseri, M., Saion, E., Ahangar, H. A., & Shaari, A. H. (2013b). Fabrication, characterization, and magnetic properties of copper ferrite nanoparticles prepared by a simple, thermal-treatment method. *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1439–1446.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.039>
- Ng, E. (2019). CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA, MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE FERRITAS DE COBRE SINTETIZADAS POR MÉTODO SOL-GEL. [Thesis]. Universidad de Panamá
- Peak, D. (2005). FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY. In *Fourier Transform Infrared Spectroscopic Methods of Soil Analysis*. <https://doi.org/10.1016/b0-12-348530-4/00174-0>
- Prabhu, D., Narayanasamy, A., Shinoda, K., Jeyadeven, B., Grenèche, J., & Chattopadhyay, K. K. (2011). Grain size effect on the phase transformation temperature of nanostructured CuFe₂O₄. *Journal of Applied Physics*, 109(1). <https://doi.org/10.1063/1.3493244>

- Rocha, A., Magnago, L., Pegoretti, V., Freitas, M., Lelis, M., Fabris, J. D., & Porto, A. (2019). Copper local structure in spinel ferrites determined by X-ray absorption and Mössbauer spectroscopy and their catalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 109, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.017>
- Royal Society of Chemistry. (n.d.). Mössbauer Spectroscopy Group. <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/interestgroups/mossbauer/#:~:text=M%C3%B6ssbauer%20spectroscopy%20is%20a%20versatile,dependent%20properties%20of%20a%20material.>
- Sagayaraj, R. & Hilary, H. & Xavier, S. & Praveen, P. & Elayakumar, K. & Yogambal, C.. (2019). Structural, Vibrational, Morphological and Magnetic Properties of Copper Ferrite NanoParticles (Cu_{0.4}MF_{e2.96}MO₄) by Co-precipitation Method. 6. 58-62.
- Sahu, V., Shekhar, S., Ahuja, P., Gupta, G., Singh, S. K., Sharma, R. K., & Singh, G. (2013). Synthesis of hydrophilic carbon black; role of hydrophilicity in maintaining the hydration level and protonic conduction. *RSC Advances*, 3(12), 3917. <https://doi.org/10.1039/c3ra23136d>
- Saikova, S., Pavlikov, A., Karpov, D., Samoilo, A., Kirik, S., Volochaev, M., Trofimova, T., et al. (2023). Copper Ferrite Nanoparticles Synthesized Using Anion-Exchange Resin: Influence of Synthesis Parameters on the Cubic Phase Stability. *Materials*, 16(6), 2318. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/ma16062318>
- Salavati-Niasari, M., Mahmoudi, T., Sabet, M., Hosseinpour-Mashkani, S. M., Soofivand, F., & Tavakoli, F. (2012). Synthesis and characterization of copper ferrite nanocrystals via coprecipitation. *Journal of Cluster Science*, 23(4), 1003–1010. <https://doi.org/10.1007/s10876-012-0486-7>

- Salih, S. J., & Mahmood, W. M. W. (2023). Review on magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: From synthesis to application. *Heliyon*, 9(6), e16601. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>
- Sedano, A. B. A., García, M. L. T., Barbado, M. V., & Batanero, P. S. (2004). Electrochemical study of copper and iron compounds in the solid state by using voltammetry of immobilized microparticles: application to copper ferrite characterization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566(2), 433–441. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.12.009>
- Šepelák, V., Baabe, D., Litterst, F. J., & Becker, K. D. (2000). Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite. *Journal of Applied Physics*, 88(10), 5884-5893. <https://doi.org/10.1063/1.1316048>
- Shirsath, S.E., Wang, D., Jadhav, S.S., Mane, M.L., Li, S. (2018). Ferrites Obtained by Sol–Gel Method. In: Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A. (eds) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_125-3
- Soudani, I., Brahim, K. B., Oueslati, A., Aydi, A., Khirouni, K., Benali, A., Dhahri, E., & Valente, M. (2023). Research on the physical properties of LiMn_{0.5}Fe₂O₄ spinel ferrites by the combination of optical, magnetic, and dielectric behaviors. *RSC Advances*, 13(14), 9260–9272. <https://doi.org/10.1039/d3ra00985h>
- Swain, Bibhu. (2020). *Nanostructure Materials and their Applications*. 10.1007/978-981-15-8307-0.
- Tsuzuki T. (2021). Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles. *Communications chemistry*, 4(1), 143. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00582-3>
- Vedrtnam, Ajitanshu & Kalauni, Kishor & Dubey, Sunil & Kumar, Aman. (2020). A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites. *AIMS Materials Science*. 7. 800-835. 10.3934/matricsci.2020.6.800.

- Velinov, N., Koleva, K., Tsoncheva, T., Manova, E., Paneva, D., Tenchev, K., Kunev, B., & Mitov, I. (2013). Nanosized $\text{Cu}_0.5\text{Co}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite as catalyst for methanol decomposition: Effect of preparation procedure. *Catalysis Communications*, 32, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.12.002>
- Wang, J., Deng, Q., Li, M., Jiang, K., Zhang, J., Hu, Z., & Chu, J. (2017). Copper ferrites@reduced graphene oxide anode materials for advanced lithium storage applications. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09214-0>
- Wang, R., Li, Q., Cheng, L., Li, H., Wang, B., Xin, Z., & Guo, P. (2014). Electrochemical properties of manganese ferrite-based supercapacitors in aqueous electrolyte: The effect of ionic radius. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.059>
- Wei, C., Feng, Z., Baisariyev, M., Yu, L., Zeng, L., Wu, T., Zhao, H., Huang, Y., Bedzyk, M. J., Sritharan, T., & Xu, Z. J. (2016). Valence Change Ability and Geometrical Occupation of Substitution Cations Determine the Pseudocapacitance of Spinel Ferrite XFe_2O_4 (X = Mn, Co, Ni, Fe). *Chemistry of Materials*, 28(12), 4129–4133. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00713>
- Wei, J., Li, Y., Dai, D., Zhang, F., Zou, H., Yang, X., Ji, Y., Li, B., & Wei, X. (2020). Surface roughness: a crucial factor to robust electric double layer capacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(5), 5786–5792. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18799>
- Wu, L., Jubert, P., Beljonne, D., Imano, W., Nelson, A., Zhu, H., Zhang, S., & Sun, S. (2014). Monolayer assembly of ferrimagnetic $\text{COXFE}_3\text{-XO}_4$ nanocubes for magnetic recording. *Nano Letters*, 14(6), 3395–3399. <https://doi.org/10.1021/nl500904a>
- Wu, Q., He, T., Zhang, Y., Zhang, J., Wang, Z., Liu, Y., Zhao, L., Wu, Y., & Ran, F. (2021). Cyclic stability of supercapacitors: materials, energy storage mechanism, test methods, and device. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 9(43), 24094–24147. <https://doi.org/10.1039/d1ta06815f>

- Zakiyah, L. B., Saion, E., Al-Hada, N. M., Gharibshahi, E., Salem, A., Soltani, N., & Gene, S. A. (2015). Up-scalable synthesis of size-controlled copper ferrite nanocrystals by thermal treatment method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 564–569. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.027>
- Zhang, W., Quan, B., Lee, C., Kang, Y. C., Li, X., Choi, E., Diao, G., & Piao, Y. (2015). One-Step facile solvothermal synthesis of Copper Ferrite–Graphene composite as a High-Performance supercapacitor material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(4), 2404–2414. <https://doi.org/10.1021/am507014w>
- Zhu, X., & Shi, L. (2019). Electrochemistry. In *Elsevier eBooks* (pp. 209–236). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815053-5.00009-x>
- Zinatloo-Ajabshir, S., Morassaei, M. S., & Salavati-Niasari, M. (2017). Facile fabrication of Dy₂Sn₂O₇-SnO₂ nanocomposites as an effective photocatalyst for degradation and removal of organic contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 298–308. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.031>