

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Mecanismos de almacenamiento de energía en capas delgadas
de Fe_3O_4**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Daniela Frausto Silva

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
Daniela Frausto Silva

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
Directora de tesis

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez

Dr. Javier Alonso López Medina

Dr. Santiago Camacho López

Dr. Próspero Acevedo Peña



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Daniela Frausto Silva** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Mecanismos de almacenamiento de energía en capas delgadas de Fe_3O_4

Resumen aprobado por:

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
Director de tesis

En el presente trabajo se realizó un estudio de las contribuciones al mecanismo de almacenamiento de energía del Fe_3O_4 como material de electrodo para capacitores electroquímicos. Se reporta la síntesis de películas delgadas de Fe_3O_4 mediante el método de adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR), utilizando sustratos de vidrio y acero inoxidable. Las películas se caracterizaron por microscopía de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), así como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). De acuerdo con los resultados por AFM, se obtuvieron películas rugosas y heterogéneas. Se observó una dependencia del sustrato en el crecimiento de las películas. El análisis por XRD confirmó la estructura cristalina cúbica del Fe_3O_4 . Mediante las técnicas Raman y FT-IR se corroboró la presencia de Fe_3O_4 , ya que aparecieron los modos vibracionales característicos de este material. Al mismo tiempo, a través de XPS se encontró la composición química esperada para un óxido de hierro y los estados de oxidación del Fe_3O_4 . Además de la caracterización fisicoquímica, las películas se caracterizaron por voltamperometría cíclica (CV) en diversos electrolitos acuosos: Na_2SO_4 1M, Na_2SO_3 1M, KOH 1M y KCl 1M. El análisis procedente de la evaluación electroquímica reveló la influencia de los aniones de los electrolitos empleados en el mecanismo de almacenamiento de energía. En cuanto a los valores calculados de capacitancia, las películas con más depósito de material (45 y 60 ciclos SILAR) presentaron un valor más elevado. La capacitancia máxima fue 13.40 mFcm^{-2} para la película de 60 ciclos SILAR en Na_2SO_3 a 5 mV/s. La capacitancia fue mayor en Na_2SO_3 , seguido de KOH, Na_2SO_4 y KCl. Se encontró que las contribuciones al mecanismo de almacenamiento para los iones SO_3^{2-} y SO_4^{2-} dependen del espesor de la película de Fe_3O_4 . Por otro lado, en presencia de iones OH^- los procesos independientes de la difusión dominaron el mecanismo de almacenamiento carga; mientras que con los iones Cl^- los procesos son más lentos y dependientes de la difusión.

Palabras clave: Fe_3O_4 , pseudocapacitor, mecanismo de almacenamiento de energía, película delgada, SILAR.

Abstract of the thesis presented by **Daniela Frausto Silva** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Charge storage mechanism in thin layers of Fe_3O_4

Abstract approved by:

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
Thesis Director

In the present work, the contributions to the charge storage mechanism was studied for Fe_3O_4 that is an emerging electrode material for electrochemical capacitors. The synthesis of Fe_3O_4 thin films was carried out by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, over glass and stainless-steel substrates. The films were characterized by atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), as well as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). According to the AFM results, rough and heterogeneous films were obtained. In addition, the film growth showed a dependency with the type of substrate. XRD analysis confirmed the presence of cubic crystal structure in Fe_3O_4 . The characteristic vibrational modes in Raman and FT-IR techniques corroborated the presence of Fe_3O_4 . The chemical composition for an iron oxide and the oxidation states of Fe_3O_4 were found by XPS. In addition to the physicochemical characterization, the films were electrochemically characterized by cyclic voltammetry (CV) in various aqueous electrolytes: 1M Na_2SO_4 , 1M Na_2SO_3 , 1M KOH, and 1M KCl. The analysis from the electrochemical evaluation revealed the influence of anions present in the electrolytes on the energy storage mechanism. Regarding the calculated capacitance values, the films with more material deposited (45 and 60 SILAR cycles) presented a higher value. The maximum capacitance was 13.40 mFcm^{-2} for the film obtained by 60 SILAR cycles in Na_2SO_3 at 5 mV/s. The capacitance was highest in Na_2SO_3 , followed by KOH, Na_2SO_4 , and KCl. The contributions to the charge storage mechanism for SO_3^{2-} and SO_4^{2-} anions depended on the Fe_3O_4 film thickness. On the other hand, for OH^- anions, an independent diffusion processes dominated the charge storage mechanism, while with Cl^- anions the processes was slower and diffusion-controlled.

Keywords: Fe_3O_4 , pseudocapacitor, charge storage mechanism, thin film, SILAR.

Dedicatoria

A mi familia

Agradecimientos

Agradezco al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por brindarme las herramientas necesarias para mi formación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por otorgarme la beca para estudios de posgrado.

Al proyecto No. 21077 de CONACyT y PAPIIT IG100720. Así como a los proyectos de ciencia básica A1-S-21084 y A1-S-21323.

Agradezco a mi directora de tesis, la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos por su apoyo, asesoría y facilitarme todo durante la realización de este proyecto. También por su paciencia en todo momento, disposición y enseñanzas; por escucharme siempre, gracias. A los miembros de mi comité de tesis, el Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez, el Dr. Javier Alonso López Medina, el Dr. Santiago Camacho López y el Dr. Próspero Acevedo Peña, por sus comentarios y valiosas aportaciones que enriquecieron este trabajo.

Al Dr. David Domínguez, el Dr. Marcos Plata y la M.C. Eloísa Aparicio, por su apoyo en la caracterización de las muestras. Al Dr. Hugo Borbón por facilitarme insumos, y su gran disposición de ayudar. Al M.C. Michel Fernando Montañez y la Dra. Mayra Herrera, por su ayuda en el procesamiento de los datos de la caracterización XPS.

A la Dra. Yasmín Esqueda por todo su apoyo en la caracterización Raman y electroquímica de las muestras. También por las aportaciones al proyecto y grupo de trabajo.

A mis amigos y compañeros de laboratorio. A la Ing. Bibiana Sánchez y al Fís. Juan Ramón Zazueta, que resolvieron siempre mis dudas. A Iván Hernández González, por su ayuda en la revisión de este trabajo.

A mi familia por su apoyo incondicional.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Capacitores electroquímicos.....	1
1.2 Mecanismos de almacenamiento de energía	3
1.2.1 Capacitancia de doble capa eléctrica	3
1.2.2 Pseudocapacitancia.....	5
1.2.3 Procesos pseudocapacitivos.....	6
1.3 Materiales de electrodo pseudocapacitivos	7
1.4 Óxidos de hierro	8
1.5 Magnetita (Fe_3O_4).....	11
1.5.1 Métodos químicos para capas delgadas de Fe_3O_4	11
1.5.2 Mecanismo de SILAR	12
1.5.3 Fe_3O_4 en capacitores electroquímicos	13
1.5.4 Mecanismos de almacenamiento de energía de Fe_3O_4	14
Capítulo 2. Justificación, Hipótesis y Objetivos.....	18
2.1 Justificación	18
2.2 Hipótesis.....	18
2.3 Objetivos	19
2.3.1 Objetivo general	19
2.3.2 Objetivos específicos.....	19

Capítulo 3. Metodología.....	20
3.1 Limpieza de sustrato	20
3.2 Síntesis SILAR de Fe_3O_4	20
3.3 Caracterización fisicoquímica.....	22
3.3.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	22
3.3.2 Difracción de rayos X (XRD).....	22
3.3.3 Espectroscopía micro-Raman.....	25
3.3.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FT-IR)	26
3.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	26
3.4 Caracterización electroquímica.....	29
3.4.1 Celda electroquímica.....	29
3.4.2 Voltamperometría cíclica (CV)	30
3.4.3 Determinación de la capacitancia específica	31
3.4.4 Estudio de las contribuciones a los mecanismos de almacenamiento de energía	32
 Capítulo 4. Resultados y Discusiones	 34
4.1 Estudio morfológico por microscopía de fuerza atómica (AFM)	34
4.2 Análisis estructural por difracción de rayos X (XRD)	37
4.3 Caracterización por espectroscopia Raman.....	40
4.4 Caracterización por espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FT-IR).....	42
4.5 Estudio de la composición química por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)...	45
4.6 Caracterización electroquímica de Fe_3O_4 por medio de Voltamperometría Cíclica.....	54
4.6.1 Contribuciones de los mecanismos de almacenamiento de energía.....	60
 Capítulo 5. Conclusiones	 71
5.1 Perspectivas futuras.....	72
 Literatura citada	 74

Lista de figuras

Figura	Página
1. Ilustración del arreglo de un capacitor electroquímico	1
2. Ilustración de las curvas de un capacitor electroquímico obtenidas con las técnicas de a) voltamperometría cíclica y b) carga-descarga galvanostática	2
3. Ilustración de los mecanismos de almacenamiento de energía que ocurren en a) capacitor eléctrico de doble capa; b) electrodo pseudocapacitivo y c) electrodos tipo batería	3
4. Esquema del mecanismo de almacenamiento de energía de capacitancia de doble capa eléctrica (EDLC)	4
5. Gráficos del comportamiento ideal de un capacitor EDLC en a) voltamperometría cíclica y b) carga-descarga galvanostática	5
6. Gráficos del comportamiento de un pseudocapacitor en a) voltamperometría cíclica y b) carga-descarga galvanostática	5
7. Esquema de los procesos pseudocapacitivos: a) electrosorción, b) reacción redox superficial, c) intercalación	6
8. Capacitancias específicas reportadas para materiales de carbono, polímeros conductores y óxidos metálicos como materiales de electrodo simples o compuestos	7
9. Estructuras cristalinas de α -Fe ₂ O ₃ (Hematita), β -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ (Maghemita), FeO (Wüstita) y Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	9
10. Estructura cristalina de la magnetita (Fe ₃ O ₄)	10
11. Esquema representativo de un ciclo del método SILAR. A, B: soluciones de los precursores iónicos; S1, S2: soluciones para lavado	13
12. Voltamperogramas cíclicos de las nanoferritas de MnFe ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ NiFe ₂ O ₄ sintetizadas por el método sol-gel en el electrolito neutro (Na ₂ SO ₄) y alcalino (KOH), evaluadas con el electrodo de referencia Ag/AgCl	14
13. Voltamperogramas cíclicos de electrodos de película de Fe ₃ O ₄ en Na ₂ SO ₃ 1M, Na ₂ SO ₄ 1M y en KOH 1M	16
14. Voltamperogramas cíclicos de electrodos de película delgada de Fe ₃ O ₄ en a) KCl 1M y b) KOH 1M a diferentes velocidades de barrido	17
15. Esquema de la técnica SILAR para la síntesis de Fe ₃ O ₄	21
16. Representación de la difracción de rayos X por un cristal	23
17. Pico de difracción e información que se puede extraer	24

18. Esquema del esparcimiento Raman	25
19. Esquema del proceso de fotoemisión.....	27
20. Imagen representativa de la celda electroquímica utilizada en la caracterización de las películas delgadas de Fe_3O_4 sobre acero inoxidable.....	29
21. a) Gráfico de potencial vs tiempo para un barrido de potencial lineal en la técnica de voltamperometría cíclica. b) Gráfico de un voltamperograma cíclico típico, representando el pico anódico y catódico. Así como la transferencia de electrones en caso reversible (a), cuasi-reversible (b) e irreversible (c)	30
22. Determinación de la ventana de potencial en un sistema de tres electrodos para una ventana de operación segura (líneas continuas) y ventana con reacciones del electrolito (líneas discontinuas)	31
23. Curva de corriente versus tiempo para el cálculo de la capacitancia. La región sombreada representa el área bajo la curva.....	32
24. Micrografía de AFM en 2D y 3D de una película de Fe_3O_4 sobre un sustrato de vidrio, sintetizada por medio de la técnica SILAR: a) 45 ciclos, b) 60 ciclos.	35
25. Micrografía de AFM en 2D y 3D de una película de Fe_3O_4 sobre un sustrato de acero inoxidable sintetizado por medio de la técnica SILAR: a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos.	36
26. Rugosidad RMS de películas de Fe_3O_4 depositadas sobre los sustratos de acero inoxidable y vidrio en función del espesor.	37
27. Patrón de difracción de rayos X de la película delgada de Fe_3O_4 de 60 ciclos sobre sustrato de vidrio. Se ha incluido la carta del patrón ICSD #020596 de Fe_3O_4	38
28. Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de Fe_3O_4 sobre sustrato de acero inoxidable: 15 ciclos, 60 ciclos y el sustrato de acero inoxidable. Se ha incluido la carta del patrón ICSD #020596 de Fe_3O_4	38
29. Espectro Raman de las películas de 15, 45 y 60 ciclos de Fe_3O_4 sobre sustrato de vidrio.....	41
30. Espectro Raman de las películas de 15, 45 y 60 ciclos de Fe_3O_4 sobre sustrato de acero	41
31. Espectros FTIR de las películas de Fe_3O_4 de 15, 45 y 60 ciclos SILAR sobre sustrato de vidrio.....	43
32. Espectros FTIR de las películas de Fe_3O_4 de 15, 45 y 60 ciclos SILAR sobre sustrato de acero inoxidable.	44
33. Espectros generales de XPS obtenidos para las películas de Fe_3O_4 de 15 ciclos SILAR y 60 ciclos SILAR en sustratos de vidrio.	46
34. Espectros de XPS de alta resolución de energía de las películas de Fe_3O_4 (15 y 60 ciclos SILAR) sobre sustratos de vidrio de las señales: Fe 2p, Fe 3p y O 1s	47
35. Espectros de XPS de alta resolución de energía del Fe 2p para las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos SILAR y 60 ciclos SILAR en el sustrato de vidrio	48

36. Espectro XPS obtenido en condiciones de resolución de baja energía para las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos SILAR, 45 ciclos SILAR y 60 ciclos SILAR sobre sustratos de acero inoxidable.....	50
37. Espectros de XPS de alta resolución de energía de las películas de Fe_3O_4 (15, 45 y 60 ciclos SILAR) de las señales de Fe 2p, Fe 3p y O 1s, sobre sustratos de acero inoxidable	51
38. Espectros de XPS de alta resolución de energía del Fe 2p para las películas de Fe_3O_4 de 15 ciclos SILAR, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en el sustrato de acero inoxidable	52
39. Voltamperometría cíclica de las películas delgadas de Fe_3O_4 de 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos en Na_2SO_4 1 M a distintas velocidades de barrido	54
40. Voltamperometría cíclica de las películas delgadas de Fe_3O_4 de 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en Na_2SO_3 1 M a distintas velocidades de barrido	55
41. Voltamperometría cíclica de las películas delgadas de Fe_3O_4 DE 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en KOH 1 M a distintas velocidades de barrido	57
42. Voltamperometría cíclica de las películas delgadas de Fe_3O_4 de 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en KCl 1 M a distintas velocidades de barrido	58
43. Valores calculados de la capacitancia en los sustratos de acero inoxidable de las películas delgadas de Fe_3O_4 de 15, 45 y 60 ciclos SILAR en los electrolitos KOH 1M, KCl 1M, Na_2SO_4 1M y Na_2SO_3 1M a distintas velocidades de barrido.	59
44. Voltamperogramas cíclicos de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR que representan las contribuciones dependiente e independiente de la difusión, calculadas en Na_2SO_4 1 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s.	61
45. Contribución de la corriente dependiente e independiente de la difusión de las películas de Fe_3O_4 : a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en Na_2SO_4 1 M a diferentes velocidades de barrido.	62
46. Parámetro b de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en Na_2SO_4 1 M	63
47. Voltamperogramas cíclicos de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR que representan la contribución dependiente e independiente de la difusión calculados en Na_2SO_3 1 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s.....	64
48. Contribución de la corriente dependiente e independiente de la difusión de las películas de Fe_3O_4 : a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en Na_2SO_3 1 M a diferentes velocidades de barrido.	65
49. Parámetro b de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en Na_2SO_3 1 M	65
50. Voltamperogramas cíclicos de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR que representan la contribución dependiente e independiente de la difusión calculados en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s	66
51. Contribución de la corriente dependiente e independiente de la difusión de las películas de Fe_3O_4 : a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en KOH 1 M a diferentes velocidades de barrido....	67

52. Parámetro b de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en KOH 1 M 67
53. Voltamperogramas cíclicos de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR que representan la contribución dependiente e independiente de la difusión calculados en KCl 1 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s 68
54. Contribución de la corriente dependiente e independiente de la difusión de las películas de Fe_3O_4 : a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en KCl 1 M a diferentes velocidades de barrido..... 69
55. Parámetro b de las películas de Fe_3O_4 : a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en KCl 1 M ... 70

Lista de tablas

Tabla

Página

1. Variables descriptivas del comportamiento electroquímico de electrodos a base de hierro en capacitores electroquímicos.	8
2. Características generales de algunos óxidos e hidróxidos de hierro	9
3. Electrodos de películas delgadas de Fe_3O_4 para capacitores electroquímicos	15
4. Contribuciones propuestas en la literatura para el espectro de alta resolución del O1s.....	28
5. Contribuciones propuestas en la literatura para el espectro de alta resolución del Fe2p.	28
6. Parámetros para el depósito de Fe_3O_4	29
7. Valores de rugosidad obtenidos para las películas de Fe_3O_4 depositada en los sustratos de vidrio y acero inoxidable.	34
8. Valores del tamaño de cristalito de las películas de Fe_3O_4 de 15 y 60 ciclos sobre sustratos de acero inoxidable y de 60 ciclos sobre sustrato de vidrio, empleando la ecuación de Scherrer.	39
9. Comparación de los parámetros de red obtenidos por XRD de las películas delgadas de Fe_3O_4 sintetizadas y los reportados para Fe_3O_4	39
10. Posiciones de los modos de vibración presentes en los espectros Raman para las películas delgadas de Fe_3O_4 en sustratos de vidrio y acero inoxidable.....	42
11. Modos vibraciones presentes en los espectros FTIR de las películas delgadas de Fe_3O_4	45
12. Ajuste XPS de los picos para las señales Fe 2p de las películas de Fe_3O_4 de 15 y 60 ciclos SILAR sobre sustratos de vidrio.....	49
13. Ajuste XPS de los picos para las señales Fe 2p de las películas de Fe_3O_4 de 15, 45 y 60 ciclos SILAR sobre sustratos de acero inoxidable.	53

Capítulo 1. Introducción

1.1 Capacitores electroquímicos

La energía está involucrada en todas las actividades de la vida cotidiana, e influye en el desarrollo social y económico del país. Se prevé que la demanda de energía se duplique en las próximas dos décadas a nivel mundial (Mensah-Darkwa et al., 2019), por lo que se requieren fuentes de energía sostenibles. Las fuentes de energía convencionales como los combustibles fósiles (carbón, gas y petróleo) se están agotando, son insostenibles a largo plazo, al mismo tiempo contribuyen a la contaminación del medio ambiente. En consecuencia, se ha enfatizado en el rápido desarrollo y adopción de tecnologías de energía renovable, como la energía solar y la energía eólica. No obstante, el desarrollo de cualquier fuente de energía renovable, redes inteligentes, así como vehículos eléctricos, dependen de la disponibilidad de un sistema de almacenamiento de energía adecuado. Por lo anterior, en los últimos años se ha presentado una demanda creciente de dispositivos de almacenamiento de energía eficientes de bajo costo y amigables con el medio ambiente.

En relación con la problemática expuesta, los capacitores electroquímicos son una tecnología prometedora para abordar las dificultades asociadas con la transición energética. Estos dispositivos tienen una alta densidad de potencia (10,000 kW/kg), amplios intervalos de temperatura de trabajo, excelente estabilidad (>10,000 ciclos), así mismo velocidad de carga y descarga rápida (Davey et al., 2021). Se puede definir un capacitor electroquímico como un conjunto de celdas conectadas en serie o paralelo, que se compone cada una de dos electrodos sumergidos en un electrolito acuoso o no acuoso con un separador; el cual almacena y libera energía mediante adsorción y desorción reversibles de iones, en la interfaz entre el material poroso del electrodo y el electrolito (Figura 1).

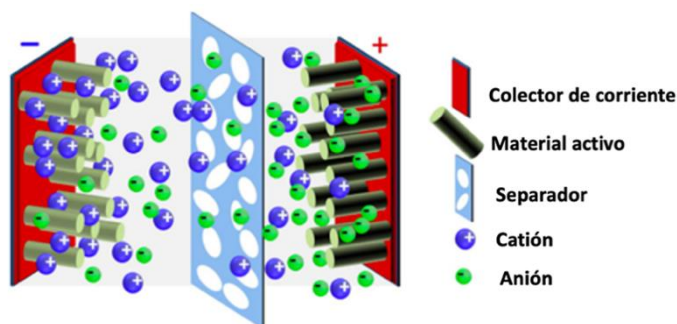


Figura 1. Ilustración del arreglo de un capacitor electroquímico (Tomada y modificada de Wang et al., 2019).

El capacitor presenta una relación lineal entre la carga almacenada (Q) y el voltaje de operación (V) como se representa en la ecuación (1).

$$Q = CV \quad (1)$$

Donde C es la capacitancia, una constante en el rango de voltaje aplicado. La capacitancia es una medida de la posibilidad de almacenar carga de un capacitor, así como uno de los parámetros clave para la evaluación de la eficiencia del dispositivo. Experimentalmente, la capacitancia se puede calcular con el área bajo la curva (dividida entre la velocidad de barrido) de un voltamperograma cíclico (Figura 2a) obtenido con la técnica de voltamperometría cíclica (CV). Así mismo, la capacitancia se puede calcular con la pendiente de la curva de descarga por medio de la técnica de carga-descarga galvanostática (GCD) (Figura 2b).

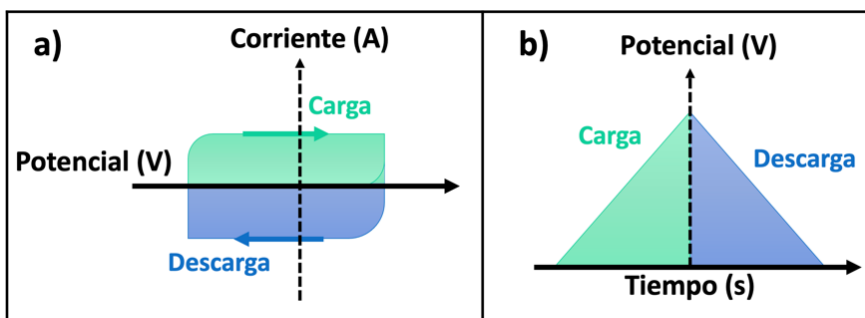


Figura 2. Ilustración de las curvas de un capacitor electroquímico obtenidas con las técnicas de a) voltamperometría cíclica y b) carga-descarga galvanostática.

En la actualidad la baja energía específica (Wh/kg) de los capacitores electroquímicos es un impedimento para su aplicación generalizada. Entre las estrategias que se han propuesto y utilizado para aumentar la energía específica se incluyen: i) electrolitos que permiten una ventana de potencial mayor, ii) materiales de electrodo nanoestructurados, iii) materiales que almacenan carga a través de pseudocapacitancia; en la cual se almacena la carga mediante el uso de reacciones redox en el electrodo. Para favorecer estos procesos redox los materiales deben tener sitios activos que permitan reacciones reversibles superficiales y de intercalación. Esta característica de energía específica desfavorable en los capacitores electroquímicos es una oportunidad de mejora e investigación que se puede abordar con el estudio de los mecanismos de almacenamiento de energía.

1.2 Mecanismos de almacenamiento de energía

El capacitor electroquímico se puede clasificar según el mecanismo a través del cual se almacena la carga: a) por la acumulación de iones en una doble capa eléctrica, que es el capacitor de doble capa eléctrica (EDLC), o b) por un proceso faradáico rápido (transferencia de electrones) el cual se lleva a cabo en un intervalo de potencial conocido como pseudocapacitancia. En la Figura 3 se muestra un diagrama de los mecanismos de almacenamiento de energía, que se pueden presentar en los materiales de electrodo de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica. Normalmente, los electrodos tipo batería involucran procesos controlados por difusión, mientras que los electrodos pseudocapacitivos están asociados con procesos controlados por la superficie (Mathis et al., 2019). Cabe destacar que no hay una ausencia de formación de doble capa en el almacenamiento de carga faradáico, ya que los procesos de almacenamiento de energía requieren la formación de una interfaz entre el electrolito y la superficie del electrodo (Cuentas-Gallegos et al., 2016; Mathis et al., 2019).

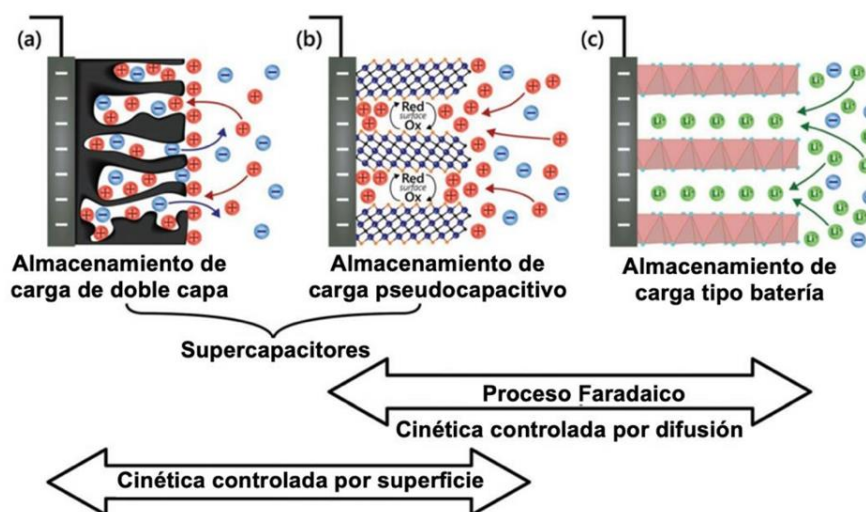


Figura 3. Ilustración de los mecanismos de almacenamiento de energía que ocurren en a) capacitor eléctrico de doble capa; b) electrodo pseudocapacitivo y c) electrodos tipo batería (Tomada y modificada de Mathis et al., 2019).

1.2.1 Capacitancia de doble capa eléctrica

El capacitor de doble capa eléctrica (EDLC) tiene un mecanismo de almacenamiento similar a los capacitores convencionales. Cuando se aplica una diferencia de potencial uno de los electrodos se carga de manera positiva y el otro negativo, provocando así la difusión de iones a la superficie del electrodo; entonces, en la interfaz electrodo-electrolito se forma una doble capa con los iones del electrolito que son atraídos por las cargas opuestas de los electrodos (Figura 4). En este mecanismo se produce un

almacenamiento de carga electrostático por la adsorción reversible de los iones del electrolito sobre el material activo. Además, este proceso es muy rápido y no involucra reacciones químicas, lo que permite una mayor vida útil sin la degradación del material activo (Cuentas-Gallegos et al., 2016; B. K. Kim et al., 2015).

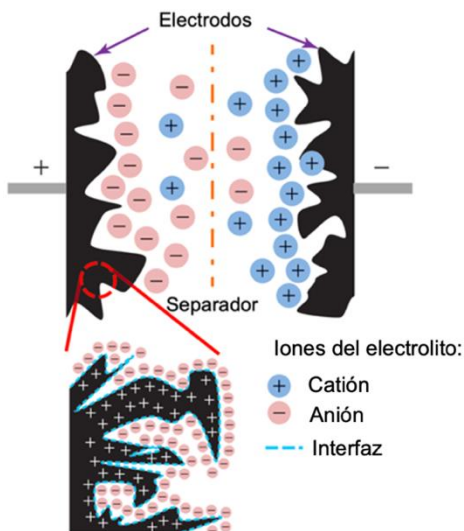


Figura 4. Esquema del mecanismo de almacenamiento de energía de capacitancia de doble capa eléctrica (EDLC) (Tomada y modificada de Kim et al., 2015).

El capacitor EDLC almacena la carga en la interfaz electrodo-electrolito, por lo tanto, se utilizan materiales con alta área superficial para maximizar el valor de la capacitancia; la cual se relaciona con el espesor de la doble capa eléctrica que es de $\sim 3 \text{ \AA}$, y como la capacitancia es inversamente proporcional a este espesor, esta llega a aumentar hasta 10,000 veces en comparación con un capacitor convencional (Cuentas-Gallegos et al., 2016; Dupont & Donne, 2016). La capacitancia de un solo electrodo (C_{dl}) se define mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\epsilon_1 A}{d} \quad (2)$$

Donde ϵ_1 es la constante dieléctrica del electrolito, A es el área de la superficie del electrodo y d el espesor de la doble capa eléctrica.

Por otro lado, el capacitor EDLC se identifica por la simetría en sus curvas CV y GCD (Figura 5a y b). El voltamperograma cíclico tiene forma rectangular, lo cual indica que el electrodo tiene corrientes de carga y descarga reversibles, baja resistencia y reacciones redox no perceptibles (Dupont & Donne, 2015). La Figura 5b muestra un gráfico GCD típico de un EDLC (Malaie & Ganjali, 2021), que se caracteriza por una variación lineal del potencial (3 electrodos) con el tiempo.

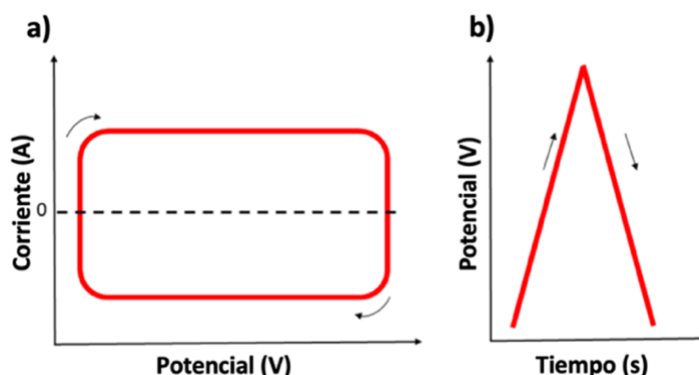


Figura 5. Gráficos del comportamiento ideal de un capacitor EDLC en a) voltamperometría cíclica y b) carga-descarga galvanostática (Tomada y modificada de Malaie y Ganjali, 2021).

1.2.2 Pseudocapacitancia

El almacenamiento de carga mediante pseudocapacitancia, involucra reacciones de transferencia de electrones, cambios en los estados de oxidación y reducción en los materiales de los electrodos, así como los iones del electrolito (Cuentas-Gallegos et al., 2016). Cuando se presenta pseudocapacitancia en un material, el valor de la capacitancia puede aumentar entre 10 a 100 veces (Cuentas-Gallegos et al., 2016; Sung & Shin, 2020; T. Wang et al., 2019). Sin embargo, la difusión de iones disminuye la velocidad de carga y descarga del dispositivo (Cuentas-Gallegos et al., 2016).

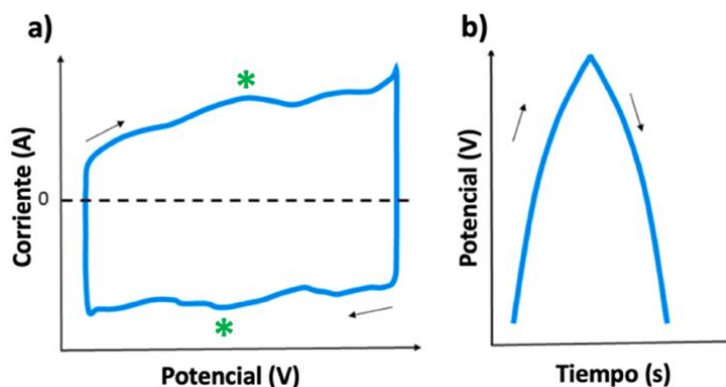


Figura 6. Gráficos del comportamiento de un pseudocapacitor en a) voltamperometría cíclica y b) carga-descarga galvanostática (Tomada y modificada de Malaie y Ganjali, 2021).

La pseudocapacitancia se presenta cuando la carga faradáica almacenada (Q) es una función continua del potencial (V), de manera que dQ/dV es equivalente a la capacitancia (Malaie & Ganjali, 2021). En este sentido, los materiales que presentan esta conducta son los óxidos de metales de transición y los polímeros conductores. La Figura 6 muestra los gráficos con el comportamiento esperado de las

caracterizaciones electroquímicas de un pseudocapacitor. El perfil CV (Figura 6a) es similar a la de un EDLC, pero presenta procesos redox reversibles, distintos a los de una batería; aquí la reacción faradáica no ocurre en un potencial fijo sino en un intervalo continuo. Los procesos redox se pueden identificar en un voltamperograma como pares de picos anódicos y catódicos. El pico se produce a partir de los efectos combinados de altas tasas de transferencia de masa en el electrodo seguido por el agotamiento progresivo del reactivo en la capa de difusión (Elgrishi et al., 2018). En la curva GCD (Figura 6b) se presenta un comportamiento lineal y triangular (Malaie & Ganjali, 2021).

1.2.3 Procesos pseudocapacitivos

Existen tres tipos de procesos pseudocapacitivos, como se ilustra en la **Figura 7**: a) electrosorción, b) reacción redox superficial y c) intercalación de iones del electrolito. En primer lugar, la electrosorción presenta la formación de una monocapa en la superficie del material de electrodo, debido a la adsorción y desorción de iones del electrolito en un rango continuo de potencial; dando como resultado un proceso de transferencia de carga (Cuentas-Gallegos et al., 2016; Sagadevan et al., 2021). Por su parte, la reacción redox superficial (reacción redox) consiste en la transferencia de electrones entre dos especies: un oxidante y un reductor. En este proceso después de un cambio en el estado de oxidación, los iones participan como compensadores de carga en la superficie del electrodo (Cuentas-Gallegos et al., 2016; Sung & Shin, 2020). Por último, el mecanismo de intercalación implica la inserción reversible de iones en la estructura cristalina del material de electrodo, donde no hay una transformación de fase cristalina (T. Wang et al., 2019).

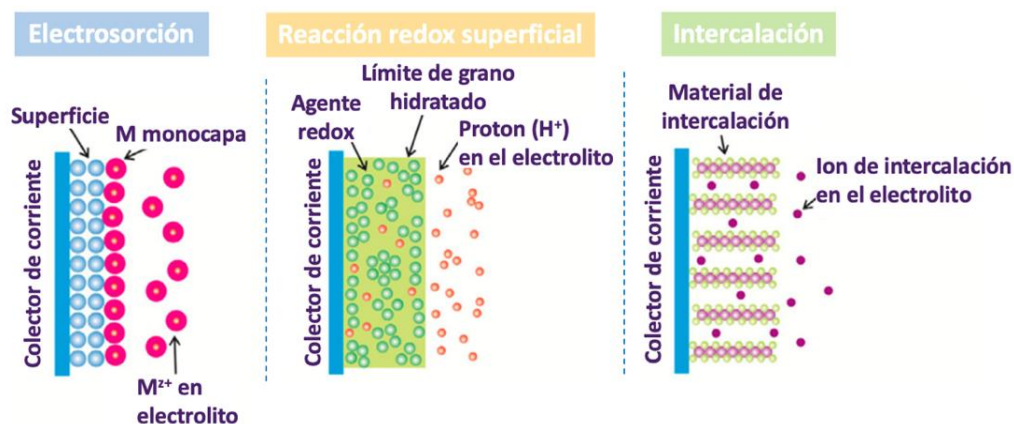


Figura 7. Esquema de los procesos pseudocapacitivos: a) electrosorción, b) reacción redox superficial, c) intercalación (Tomada y modificada de Sagadevan et al., 2021).

1.3 Materiales de electrodo pseudocapacitivos

Las particularidades del mecanismo de almacenamiento de energía dependen en gran medida de la elección del material de electrodo y del electrolito (Yong Zhang et al., 2009). Los electrodos de los capacitores electroquímicos son desarrollados a partir de materiales polarizables, con gran área superficial, alta conductividad, estabilidad durante ciclos sucesivos de carga/descarga en un intervalo amplio de potencial y poros adaptados al tamaño de los iones (Cuentas-Gallegos et al., 2016; B. K. Kim et al., 2015; Yong Zhang et al., 2009). Para el caso de los electrodos que presentan un comportamiento capacitivo los materiales que se emplean son de carbono, por ejemplo: carbones activados, nanotubos de carbono y grafeno; mientras que para los materiales de electrodos pseudocapacitivos se utilizan principalmente óxidos metálicos y polímeros conductores. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra un gráfico con las capacitancias específicas de los materiales más empleados para electrodos de capacitores electroquímicos.

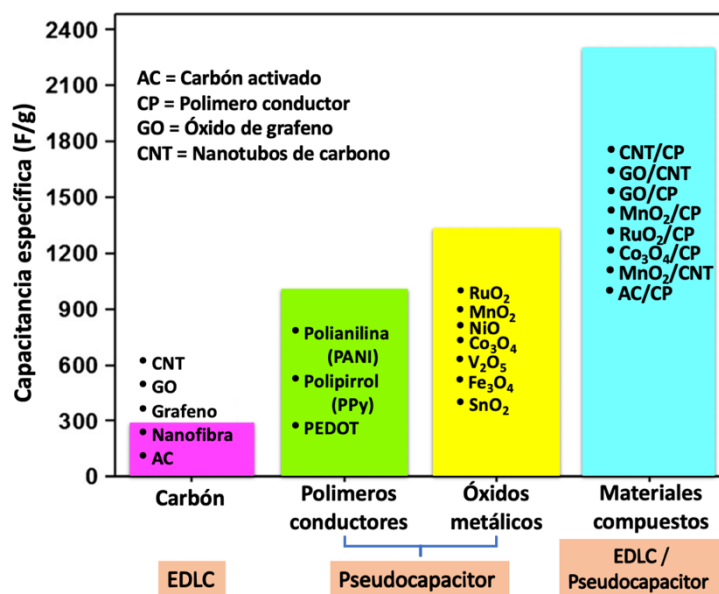


Figura 8. Capacitancias específicas reportadas para materiales de carbono, polímeros conductores y óxidos metálicos como materiales de electrodo simples o compuestos (Tomada y modificada de Jangid et al., 2021).

Los materiales de electrodo basados en óxidos metálicos de transición como NiO, Co₃O₄, MnO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MoO₃, RuO₂, V₂O₅ y TiO₂, pueden almacenar más carga en comparación a los materiales de carbono a causa de la transferencia de carga faradámica (T. Wang et al., 2019); de ahí que sean ampliamente investigados. Dentro de los óxidos metálicos el RuO₂ ha sido ampliamente investigado y considerado como un material de electrodo ideal, ya que exhibe una capacitancia específica alta (900 Fg⁻¹), conductividad

eléctrica alta y es reversible en los ciclos de carga-descarga. Sin embargo, el material es tóxico y su costo es elevado (HO et al., 2014; L. Li et al., 2016). El MnO_2 es el segundo material de electrodo más estudiado después del RuO_2 debido a su alta capacitancia específica (700 Fg^{-1}) y que es amigable con el ambiente. No obstante, las características de potencia están limitadas por su baja conductividad (HO et al., 2014). Otro tipo de material pseudocapacitivo de interés es el Fe_3O_4 , debido a su abundancia, bajo costo, escaso impacto ambiental, una química interesante debida a su valencia mixta y su comportamiento electroquímico en una ventana negativa del potencial (Guan et al., 2020).

1.4 Óxidos de hierro

Entre los óxidos metálicos de transición, los materiales a base de hierro son considerados como uno de los materiales de ánodo más prometedores para capacitores electroquímicos y para baterías de ion-litio. La Tabla 1 presenta ejemplos de distintos electrodos a base de hierro y su comportamiento electroquímico en capacitores electroquímicos. Las capacitancias específicas de FeOOH , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 son aproximadamente de $127\text{-}365 \text{ Fg}^{-1}$, $127\text{-}440 \text{ Fg}^{-1}$ y $118\text{-}1153 \text{ Fg}^{-1}$, respectivamente (Lv et al., 2021; J. Ma et al., 2018; Xu et al., 2019). El interés en estos materiales se debe en primer lugar a que el hierro posee múltiples estados de oxidación (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}), por ende, brinda distintos pares redox ($\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) que favorecen la obtención de capacitancias altas. En segundo lugar, el hierro es el metal de transición más abundante en la Tierra; además, su costo es equivalente al carbón activado por ello estos electrodos son económicos y escalables (Riha et al., 2013; T. Wang et al., 2019; S. Yu et al., 2018).

Tabla 1. Variables descriptivas del comportamiento electroquímico de electrodos a base de hierro en capacitores electroquímicos.

Material	Capacitancia específica	Estabilidad cíclica	Ref.
Fe_2O_3	362 Fg^{-1} a 10 Ag^{-1}	92.9% después de 5000 ciclos	(Ma et al., 2018)
Fe_2O_3 / aerogel de grafeno	440 Fg^{-1} a 0.45 Ag^{-1}	90% después de 2200 ciclos	(Ma et al., 2018)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	138 Fg^{-1} a 1.3 Ag^{-1}	89% después de 500 ciclos	(Xu et al., 2019)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / carbón poroso	294 Fg^{-1} a 1.5 Ag^{-1}	82% después de 1000 ciclos	(Xu et al., 2019)
Nanoflores Fe_2O_3	127 Fg^{-1} a 1 Ag^{-1}	80% después de 1000 ciclos	(Zeng et al., 2016)
Fe_2O_3	283 Fg^{-1} a 5 mVs^{-1}	91% después de 3000 ciclos	(Zeng et al., 2016)
Fe_2O_3 / grafeno	306.9 Fg^{-1} a 1 Ag^{-1}	92% después de 3000 ciclos	(Zeng et al., 2016)
Nanopartículas Fe_3O_4	207.7 Fg^{-1} a 0.4 Ag^{-1}	100% después de 2000 ciclos	(Lv et al., 2021)
Esferas de carbón/ Fe_3O_4	1153 Fg^{-1} a 2 Ag^{-1}	96.7% después de 8000 ciclos	(Lv et al., 2021)
Fe_3O_4	207.7 Fg^{-1} a 0.4 Ag^{-1}	100% después de 2000 ciclos	(S. Yu et al., 2018)
Nanoflores Fe_3O_4	335.5 Fg^{-1} a 0.4 Ag^{-1}	100% después de 2000 ciclos	(Xu et al., 2019)
Nanohojas Fe_3O_4	272.2 Fg^{-1} a 10 Ag^{-1}	94.3% después de 2000 ciclos	(Xu et al., 2019)
Fe_3O_4 / grafeno	732 Fg^{-1} a 2 Ag^{-1}	90.4% después de 10000 ciclos	(Xu et al., 2019)
Películas Fe_3O_4	118.2 Fg^{-1} a 6 mAg^{-1}	88.75% después de 500 ciclos	(Ma et al., 2018)
$\alpha\text{-FeOOH}/\text{GO}$	127 Fg^{-1} a 10 Ag^{-1}	85% después de 2000 ciclos	(S. Yu et al., 2018)
FeOOH QDs/grafeno	365 Fg^{-1} a 1 Ag^{-1}	89.7% después de 20000 ciclos	(S. Yu et al., 2018)
FeO_x/CNT	176 Fg^{-1} a 2 mVs^{-1}	-	(Xu et al., 2019)
Nanopartículas $\text{FeO}_x/\text{Carbón}$	630 Fg^{-1} a 2 mVs^{-1}	89% después de 5000 ciclos	(Xu et al., 2019)

La estructura cristalina tiene una influencia sobre el comportamiento electroquímico de los electrodos basados en hierro (Zeng et al., 2016), por lo que es importante identificar las diferentes estructuras. Los óxidos de hierro son estructuras compactas conformadas por átomos de oxígeno en donde los sitios intersticiales octaédricos y/o tetraédricos están parcialmente llenos de Fe^{2+} o Fe^{3+} . En la mayoría de los compuestos, el hierro se encuentra en la forma trivalente que es la más estable y sólo en FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y Fe_3O_4 está en estado de oxidación 2+. En este sentido, se conocen 15 óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro. Las fases más estables en los óxidos de hierro se ilustran en la Figura 9 (Noval et al., 2017; T. Wang et al., 2019; P. Yu et al., 2020). Estas estructuras cristalinas cuentan con propiedades electrónicas y electroquímicas diferentes, donde se requiere de diferentes estrategias de síntesis para su obtención (J. Ma et al., 2018; Zeng et al., 2016). En la Tabla 2 se presentan algunas propiedades generales de los principales óxidos de hierro.

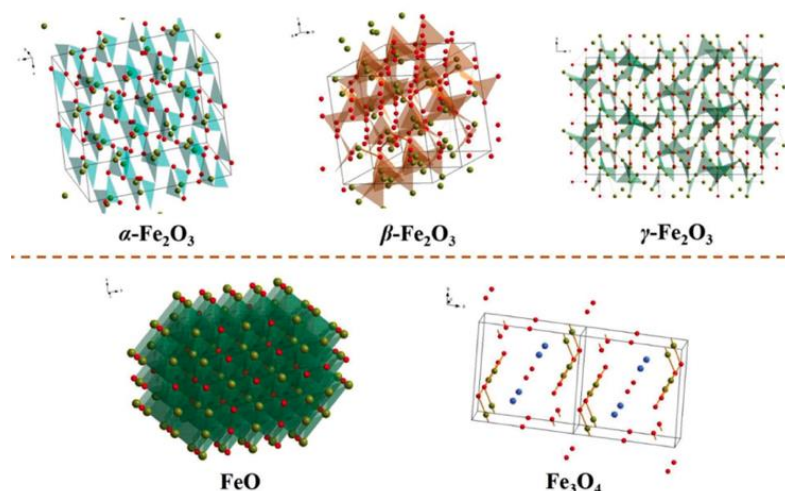


Figura 9. Estructuras cristalinas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematita), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemita), FeO (Wüstita) y Fe_3O_4 (Magnetita) (Tomada de Ma et al., 2018).

Tabla 2. Características generales de algunos óxidos e hidróxidos de hierro (Tomada de Bigham et al., 2018).

Mineral	Fórmula molecular	Estructura cristalina	Densidad	Color	Estado magnético
Wüstita	FeO	Cúbico	5.9 g/cm^3		Antiferromagnético
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cúbico o tetragonal	4.87 g/cm^3		Ferromagnético
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Romboédrico	5.26 g/cm^3		Ferromagnético
	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Bixbita			Antiferromagnético
	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ortorrómico			Antiferromagnético
Magnetita	Fe_3O_4	Cúbico	5.18 g/cm^3		Ferromagnético
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Ortorrómico	4.09 g/cm^3		Antiferromagnético
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Ortorrómico	4.26 g/cm^3		Antiferromagnético
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	Monoclínico	3.52 g/cm^3		Antiferromagnético
Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Ortorrómico	3.32 g/cm^3		Ferromagnético
Óxido verde	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Hexagonal	3.4 g/cm^3		Antiferromagnético
Feroxihiita	$\delta\text{-FeOOH}$	Hexagonal	4.2 g/cm^3		Ferromagnético

El óxido de hierro de interés en este trabajo es la magnetita (Fe_3O_4), el nombre dado por la IUPAC es óxido de hierro (II, III). Es una ferrita de espinela compuesta con 27.6% de oxígeno y 72.4% de hierro; su relación estequiométrica de cationes se expresa como $[\text{Fe}^{3+}]^{\text{tet}} [\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]^{\text{oct}}_2 \text{O}_4$. Fe_3O_4 cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras con estructura de espinela inversa, grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ y tiene un parámetro de red $a = 8.397 \text{ \AA}$ (Noval et al., 2017; X. Wang et al., 2018). Específicamente, los átomos de oxígeno forman la celda unitaria y los cationes de hierro se alojan en los sitios intersticiales: 16 en forma férrica (Fe^{3+}) y 8 en forma ferrosa (Fe^{2+}) (Malaie & Ganjali, 2021; Noval et al., 2017; X. Wang et al., 2018). Las posiciones tetraédricas corresponden a los cationes Fe^{3+} y en las posiciones octaédricas se encuentran los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} (X. Wang et al., 2018) como se muestra en la Figura 10.

Las propiedades eléctricas y magnéticas de Fe_3O_4 están influenciadas por la coexistencia de los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} en los sitios intersticiales (Malaie & Ganjali, 2021). A temperaturas superiores a los 120 K los electrones de sus sitios octaédricos se encuentran térmicamente deslocalizados entre los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} . Esto ocasiona la mayor conductividad eléctrica y térmica en comparación con otros óxidos de hierro (Noval et al., 2017; X. Wang et al., 2018). Por ejemplo, la conductividad eléctrica de Fe_3O_4 ($\sim 200 \text{ S/cm}$) es más alta que la de Fe_2O_3 ($\sim 10^{-14} \text{ S/cm}$) (Jolivet et al., 2000; Malaie & Ganjali, 2021); esto se ve reflejado en las propiedades de almacenamiento de energía, ya que para tener una densidad de potencia alta, la conductividad eléctrica del material del electrodo debe ser alta (Lv et al., 2021). Así mismo, una buena conductividad térmica, influye en la estabilidad cíclica del electrodo (Lv et al., 2021).

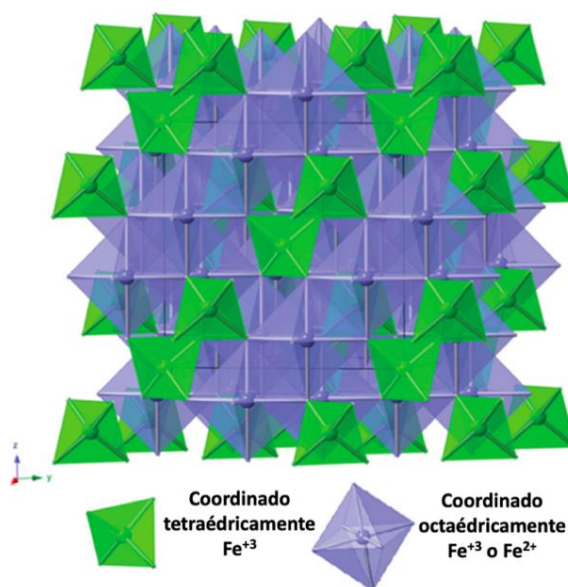


Figura 10. Estructura cristalina de la magnetita (Fe_3O_4) (Tomada y modificada de Bruck et al., 2016).

1.5 Magnetita (Fe_3O_4)

El Fe_3O_4 se ha convertido en un gran candidato para capacitores electroquímicos (Guan et al., 2020; Zeng et al., 2016). En esta sección se resumirá sobre los métodos químicos para obtener películas delgadas de Fe_3O_4 , su aplicación en capacitores electroquímicos, así como los estudios que se han realizado acerca de los mecanismos de almacenamiento de energía de este material en distintos electrolitos.

1.5.1 Métodos químicos para capas delgadas de Fe_3O_4

Estudios previos han reportado diferentes métodos sólidos, líquidos o en fase gas para la fabricación de películas delgadas de Fe_3O_4 . En principio, se pueden dividir en dos categorías los métodos de síntesis: depósito químico y depósito físico. Los métodos por depósito físico implican la precipitación de material vaporizado sobre la superficie del sustrato en condiciones de vacío. Por ejemplo, pulverización catódica, depósito por láser pulsado (PLD), así como crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE). Por otra parte, en cuanto a los métodos por depósito químico, los precursores reaccionan en la superficie del sustrato formando una capa del material deseado (Ratnayake et al., 2021), como en los siguientes métodos: hidrotermal, sol-gel, depósito por descomposición química de vapores (CVD), depósito por capa atómica (ALD), electrodeposición y el depósito por SILAR (adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas) (Thakur & Lokhande, 2017; P. Yu et al., 2020; Zierold et al., 2014). Los métodos químicos en fase líquida como hidrotermal, sol-gel y SILAR, son actualmente los más utilizados para la síntesis de películas delgadas de Fe_3O_4 , ya que ofrecen los siguientes beneficios: bajo costo, buen control de la morfología y son simples. En general la síntesis química de una ferrita implica calentar una solución de una sal que contiene Fe^{3+} y el catión a combinar M^{2+} (Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}) en una estequiometría de 2:1 a una temperatura de 150-200°C durante un período de unos minutos a 12 h, según el método. Además, se debe evitar condiciones de síntesis oxidativas para inhibir la formación de Fe_2O_3 (Malaie & Ganjali, 2021). Sin embargo, estos métodos tienen desventajas. Por ejemplo, el método sol-gel emplea disolventes orgánicos y el proceso se desarrolla en varias etapas, lo que lo vuelve lento y más costoso (Jabbar et al., 2022). Así mismo, el método hidrotermal tiene una cinética de reacción lenta, requiere temperatura y presión elevadas (Jabbar et al., 2022). Otros métodos químicos para la síntesis de películas delgadas como el electrodeposición o ALD, se utilizan con menos frecuencia debido en parte a que se requieren equipos más sofisticados y condiciones de síntesis más complejas en comparación con los otros métodos químicos.

Actualmente el método SILAR se ha establecido como una de las técnicas de síntesis química más sencillas para el depósito de películas delgadas de óxidos, peróxidos, hidróxidos, sulfuros y seleniuros (Ratnayake et al., 2021). Una de las ventajas y características únicas de esta técnica es que las películas delgadas se pueden depositar sobre cualquier tipo de sustrato, sin restricciones dimensionales y no se requiere un tratamiento especializado de la superficie, solo una limpieza con solventes y/o ácidos (Kulal et al., 2011; Ratnayake et al., 2021; Su et al., 2012). Es posible también, tener un control de la tasa de depósito y espesor de la película desde capas atómicas hasta micras, controlando la estequiometría deseada mediante la variación del tipo y concentración de los precursores (Fareed et al., 2017; Ratnayake et al., 2021). Generalmente, las soluciones precursoras son sales disueltas en solventes, pueden reciclarse y se evita el desperdicio innecesario de reactivos (Mageshwari & Sathyamoorthy, 2013). Además, la síntesis se realiza a temperatura ambiente, lo que hace posible realizar depósitos sobre una gran variedad de sustratos. Por lo tanto, SILAR es una técnica versátil y de gran interés tecnológico (Kulal et al., 2011; Ratnayake et al., 2021).

1.5.2 Mecanismo de SILAR

Como su nombre lo indica, el método SILAR se basa en la adsorción de una capa de iones sobre una superficie, seguida de una reacción provocada por la adsorción sucesiva de otra especie iónica (Ratnayake et al., 2021; Su et al., 2012). Esta reacción forma un producto insoluble, que representa la película delgada. El proceso SILAR se puede resumir mediante las siguientes ecuaciones (Ratnayake et al., 2021):



La reacción 3 simboliza la primera solución (A_xB_y), que suele ser una sal metálica donde A^{y+} representa los cationes y B^{x-} los aniones. El catión A^{y+} es el precursor catiónico para el depósito de SILAR. Por otro lado, la reacción 4 simboliza la segunda solución que contiene el precursor aniónico (C^{k-}). Como se indica en la ecuación 5, la reacción en la interfaz del sustrato entre el precursor catiónico y el aniónico forma una monocapa del producto deseado (A_kC_y). La principal condición que debe cumplirse es que el producto A_kC_y tenga muy baja solubilidad en agua para que provoque su precipitación instantánea.

Además, los contraiones (B^{x-} y D^{z+}) deben permanecer disociados y disueltos en solución (Ratnayake et al., 2021).

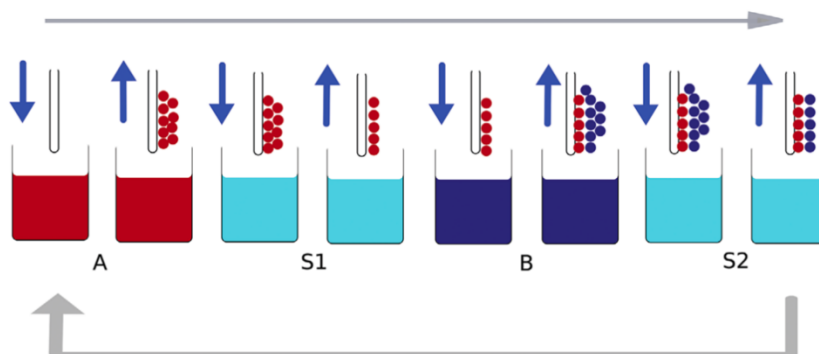


Figura 11. Esquema representativo de un ciclo del método SILAR. A, B: soluciones de los precursores iónicos; S1, S2: soluciones para lavado (Ratnayake et al., 2021).

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra un ciclo SILAR; durante la primera inmersión (adsorción) se forma sobre el sustrato una capa del catión A^{y+} con su contraión B^{x-} (Figura 11-A). Luego, se procede al lavado donde se elimina el exceso de iones de la superficie y la capa se reduce a una monocapa cargada positivamente del precursor catiónico (Figura 11-S1). Después, la monocapa catiónica se sumerge en la solución precursora aniónica y ahí tiene lugar la reacción de los precursores catiónicos y aniónicos en la interfaz del sustrato-solución (Figura 11-B). Se deposita la capa de producto insoluble en el disolvente y, por último, los residuos y subproductos se eliminan con el lavado final (Figura 11-S2). Es importante mencionar que las concentraciones de las soluciones, su pH, temperatura y los tiempos de residencia, son factores que afectan directamente las propiedades de las películas delgadas resultantes (Mageshwari & Sathyamoorthy, 2013; Ratnayake et al., 2021).

1.5.3 Fe_3O_4 en capacitores electroquímicos

Las ferritas de espinela son compuestos de óxidos metálicos basados en Fe^{3+} como ion metálico principal y un ion metálico dopante que se distribuye entre los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura (Malaie & Ganjali, 2021). El término ferrita se utiliza de manera genérica para describir los compuestos de óxido magnético que contienen óxido de hierro como componente principal (Srivastava & Yadav, 2012). Se distinguen por la composición MFe_2O_4 , donde M hace referencia a cationes divalentes que poseen un radio iónico entre 0.6 y 1 Å, por ejemplo: Mg, Cu, Ni, Mn, Zn, Co, etc. (Abdel Maksoud et

al., 2021). La Figura 12 presenta los voltamperogramas de diferentes nano-ferritas en los electrolitos Na_2SO_4 1 M y/o KOH 1 M. Es posible apreciar las ventanas de potencial donde son electroquímicamente activas y su mecanismo de almacenamiento de carga, de acuerdo con el perfil de las curvas CV. En cuanto a la magnetita (Fe_3O_4), con respecto a su actividad redox, presenta picos amplios en el perfil CV (curvas de color negro y verde), distintivos de procesos pseudocapacitivos. El potencial de los picos de corriente en el CV está determinado por el potencial redox del material. Estos procesos electroquímicos están asociados con la transferencia de electrones entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; en la ventana positiva de potencial no se detectaron reacciones redox. Sin embargo, hasta el momento se desconoce el mecanismo involucrado en la reacción de la Fe_3O_4 (Malaie & Ganjali, 2021). En general, las nano-ferritas y sus materiales compuestos, exhiben valores de capacitancia específica dentro de un amplio intervalo ($60\text{-}600 \text{ Fg}^{-1}$) (Malaie & Ganjali, 2021). Los valores más altos de capacitancia se atribuyen a los electrodos nanocompuestos de carbono con las ferritas de MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 , con valores entre $200\text{-}500 \text{ Fg}^{-1}$ y $0.4\text{-}1 \text{ Fcm}^{-2}$. Es importante mencionar, que la incorporación de las nano-ferritas a sustratos de carbón aumenta su capacitancia considerablemente. Por lo tanto, la nanofabricación y el procesamiento de los materiales de electrodos es de gran relevancia.

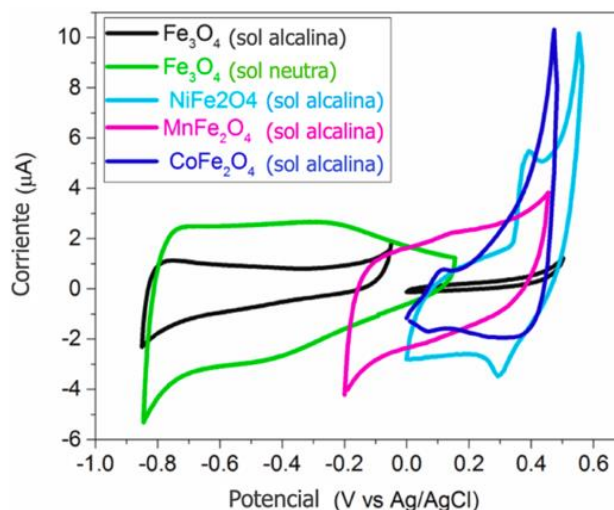


Figura 12. Voltamperogramas cíclicos de las nanoferritas de MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 NiFe_2O_4 sintetizadas por el método sol-gel en el electrolito neutro (Na_2SO_4) y alcalino (KOH), evaluadas con el electrodo de referencia Ag/AgCl (Malaie & Ganjali, 2021).

1.5.4 Mecanismos de almacenamiento de energía de Fe_3O_4

En el estudio de los mecanismos de almacenamiento de energía, diversos autores han realizado análisis cuantitativos y cualitativos de la cinética del almacenamiento de carga en los materiales de electrodo para develar estos procesos (Chen et al., 2009; Dupont et al., 2018; Forghani & Donne, 2018; M.

Kim & Kim, 2017; R. Li & Liu, 2014; Malaie & Ganjali, 2021; Thakur & Lokhande, 2017; John Wang et al., 2007; L. Wang et al., 2014; S.-Y. Wang et al., 2006; N.-L. Wu et al., 2003). Se utilizan electrodos en forma de películas delgadas por su geometría bien definida ya que así se evita la utilización de aditivos que pudieran intervenir en la caracterización electroquímica. Además, se debe de considerar que el tipo de electrolito, su pH y la técnica electroquímica influyen en la determinación del mecanismo de almacenamiento de energía (Malaie & Ganjali, 2021). Las indagaciones de los mecanismos de almacenamiento de energía de Fe_3O_4 en diferentes electrolitos se resume en la Tabla 3.

Tabla 3. Electrodo de películas delgadas de Fe_3O_4 para capacitores electroquímicos.

Método de síntesis	Sustrato	Ventana de potencial (V)	Electrolito	Capacitancia	Perfil CV	Ref.
Electrodeposición	Oro	-0.8 a -0.2 (vs. Ag/AgCl)	Na_2SO_3 1 M	170 Fg^{-1} a 2 mV/s	Curva con dos picos amplios a -0.5 y -0.6 V.	(Wang et al., 2006)
		-0.2 a 0.4 (vs. Ag/AgCl)	Na_2SO_4 1 M	25 Fg^{-1} a 2 mV/s	Perfil semi rectangular.	
		-0.3 a 0.15 (vs. Ag/AgCl)	KOH 1M	3 Fg^{-1} a 2 mV/s	Curva inclinada. Procesos en los extremos.	
Hidrotermal	Acero inoxidable	-1.2 a 0.2 (vs. SCE)	Na_2SO_3 1 M	118.2 Fg^{-1} a 6 mAg^{-1}	Curva inclinada. Dos picos amplios en -0.27 y -0.3 V.	(Chen et al., 2009)
Hidrotermal	Lámina de Ti	-0.8 a -0.2 (vs. Ag/AgCl)	Li_2SO_4 2.5 M	112.15 Fg^{-1} o 22.43 mFcm^{-2} a 5 mV/s	Curva con un pico amplio en 0.7 V.	(R. Li & Liu, 2014)
SILAR	Acero inoxidable	-1.4 a -0.2 (vs. Ag/AgCl)	KOH 1M	542 Fg^{-1} o 0.1 F a 5 mV/s	Curva simétrica. Dos picos en -1.1 y -0.5 V.	(Thakur & Lokhande, 2017)
		-1.2 a -0.5 (vs. Ag/AgCl)	KCl 1 M	206.53 Fg^{-1} o 0.41 F a 5 mV/s	Curva con dos picos amplios a -0.9 y -0.45 V.	
Electrodeposición	Acero inoxidable	-1.1 a 0 (vs. Hg/HgO)	KOH 4 M	148.6 Fg^{-1} a 3 Ag^{-1}	Curva con un pico amplio a -0.9 V.	(Guan et al., 2020)
Autocombustión	Espuma de Ni	-0.85 a -0.1 (vs. Ag/AgCl)	KOH 3 M	191 mFcm^{-2} a 1.6 mAc^{-2}	Curva inclinada con dos picos a -0.35 y -0.85 V.	(Malaie & Ganjali, 2021)

En función de lo planteado, Wang S. y colaboradores (S.-Y. Wang et al., 2006) estudiaron los mecanismos de almacenamiento de energía de películas delgadas de Fe_3O_4 en los electrolitos: Na_2SO_3 , Na_2SO_4 y KOH, por medio de los análisis de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Concluyen que hay una adsorción específica de los aniones del electrolito en los iones Fe de la superficie de la película y que los cationes del electrolito (Na^{+1} , K^{+1}) no influyen en el mecanismo de almacenamiento. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra los voltamperogramas en los tres electrolitos, donde en Na_2SO_4 se tiene un mecanismo de almacenamiento de doble capa eléctrica predominante, puesto que se observa un perfil semi rectangular de su voltamperograma. En cuanto al análisis en KOH, los autores discuten la formación de una capa aislante al tener mayor presencia de Fe^{3+} a causa de la oxidación de Fe_3O_4 en condiciones altamente alcalinas. Esto se ve reflejado en el CV, indicado por el proceso irreversible durante el barrido de oxidación (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), razón por la cual se obtuvo la

capacitancia más baja. Por último, en cuanto al mecanismo de almacenamiento en Na_2SO_3 , en el voltamperograma se observa un par redox alrededor de -0.6 V relacionado con la reducción de los aniones sulfito adsorbidos en la superficie del electrodo (S.-Y. Wang et al., 2006). Principalmente, como resultado del comportamiento pseudocapacitivo que presenta Fe_3O_4 en Na_2SO_3 , la mayor capacitancia específica y ventana de potencial más amplia, otros autores también reportan la evaluación electroquímica de Fe_3O_4 utilizando Na_2SO_3 como electrolito (Chen et al., 2009; M. Kim & Kim, 2017; L. Wang et al., 2014; N.-L. Wu et al., 2003). Utilizando las técnicas de CV y GCD, N. Wu y colaboradores (N.-L. Wu et al., 2003) proponen dos mecanismos de reacción de pseudocapacitancia (reacciones 6 y 7), en base a la correlación entre el potencial de reposo y la concentración de aniones. La reacción 6, sugiere que el mecanismo de almacenamiento puede ser resultado de la reacción redox superficial del azufre en forma de aniones sulfato y sulfito. La reacción 7, por su parte, expresa las reacciones redox entre Fe^{+2} y Fe^{+3} con intercalación de iones sulfito para equilibrar la carga extra en las capas de óxido de hierro.

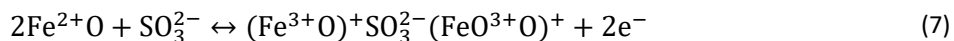
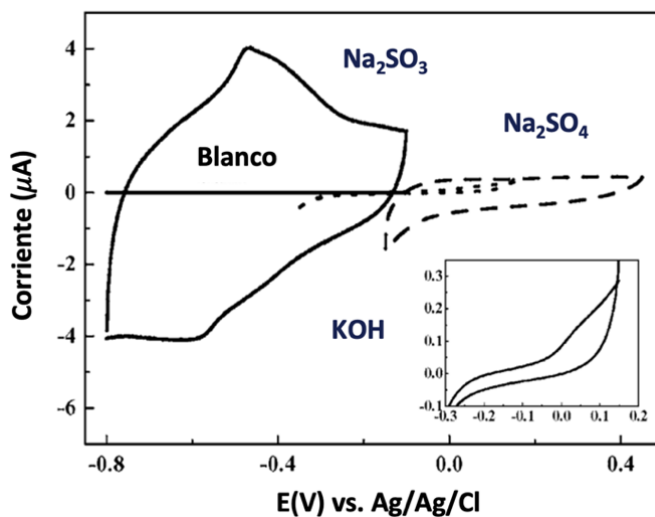


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos de electrodos de película de Fe_3O_4 en Na_2SO_3 1M, Na_2SO_4 1M y en KOH 1M (Tomada y modificada de S.-Y. Wang et al., 2006).

Por otra parte, se ha estudiado el efecto de los aniones de los electrolitos en películas delgadas de Fe_3O_4 por CV y GCD, utilizando electrolitos con el mismo catión y cambiando el anión, KOH y KCl (Thakur y Lokhande, 2017). Se encontró un comportamiento pseudocapacitivo en KCl generado por los aniones Cl^- , donde durante el barrido positivo de potencial los Cl^- se adsorben físicamente en la superficie del

electrodo y durante el barrido negativo vuelven al electrolito. Esta adsorción y la desorción no son exactamente reversibles, por lo cual las curvas CV (Figura 14a) son asimétricas. En el caso del electrolito KOH, se presentan reacciones redox entre las especies de Fe_3O_4 y KOH en la interfaz electrodo-electrolito, que pueden conducir a una transición de fase del material del electrodo (Thakur & Lokhande, 2017). Las reacciones redox en este caso son reversibles (Figura 14b). La reacción redox involucrada en el proceso pseudocapacitivo en KOH, es propuesta en base a la caracterización electroquímica de Fe_3O_4 con las técnicas CV, GCD y EIS (M. Kim & Kim, 2017). El mecanismo de almacenamiento se atribuye a la reacción redox entre Fe^{2+} y Fe^{3+} , y la intercalación de iones OH^- que equilibran la carga extra de las partículas de óxido de hierro (M. Kim & Kim, 2017). Estas reacciones se describen a continuación:

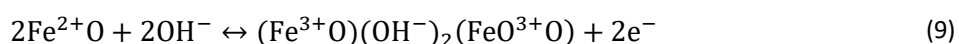
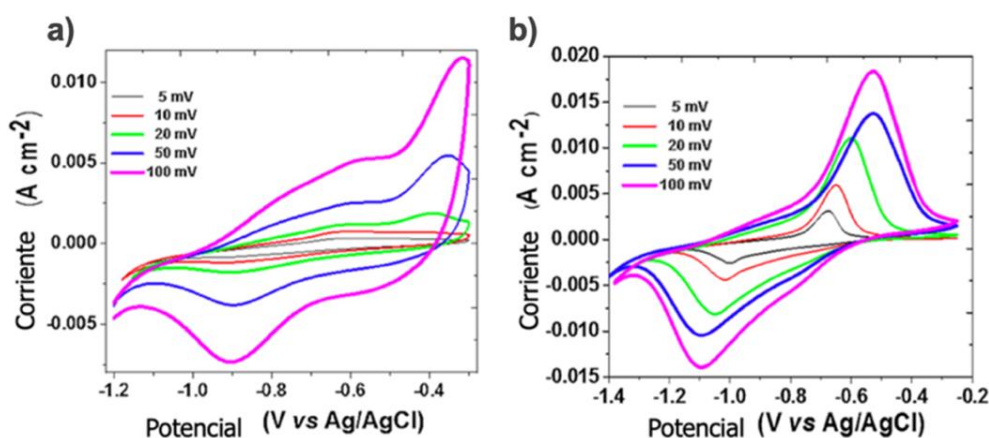


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de electrodos de película delgada de Fe_3O_4 en a) KCl 1M y b) KOH 1M a diferentes velocidades de barrido (Tomada y modificada de Thakur y Lokhande, 2017).

Aunque las investigaciones mencionadas estudian los mecanismos de almacenamiento de carga con técnicas de caracterización convencionales como CV, GCD y EIS. Las diversas técnicas electroquímicas por si solas no pueden develar las reacciones químicas subyacentes y los cambios en la estructura cristalina del material en el proceso electroquímico. Por lo tanto, se pueden emplear técnicas de caracterización in-situ en óxidos de metales de transición con el fin develar la transformación de fase del material, el cambio de sus estados de valencia y las reacciones químicas y físicas en la interfaz electrodo-electrolito durante el proceso de almacenamiento de carga. Estas técnicas in-situ son: espectroscopia de absorción de rayos X (XAS), difracción de rayos X de sincrotrón (XRD) y espectroscopia Raman (T. Wang et al., 2019).

Capítulo 2. Justificación, Hipótesis y Objetivos

2.1 Justificación

En la última década se ha visto una tendencia creciente hacia la investigación de capacitores electroquímicos; centrada en aumentar su densidad de potencia y de energía, utilizando materiales amigables con el ambiente y de bajo costo. Sin embargo, una comprensión profunda de los mecanismos de almacenamiento de energía es aún más importante para diseñar nuevos materiales de electrodo con propiedades optimizadas, de estabilidad y así mejorar la eficiencia electroquímica en estos dispositivos. Las contribuciones relativas al almacenamiento de carga en un electrodo están determinadas por las propiedades fisicoquímicas del material. Es por lo que en este trabajo se pretenden fabricar y caracterizar películas delgadas de Fe_3O_4 . Al trabajar con películas delgadas se evita el uso de aditivos conductores y aglutinantes, que normalmente son incorporados en la fabricación de electrodos cuando el material se encuentra en forma de polvo.

De esta manera, se evitará el efecto de estos aditivos en el mecanismo de almacenamiento de energía intrínseco del material de estudio. Es decir, la obtención de películas delgadas de Fe_3O_4 sobre sustratos conductores permitirá correlacionar la cristalinidad, grosor y estados de oxidación del propio material con sus mecanismos de almacenamiento de energía.

2.2 Hipótesis

La configuración de capa delgada de Fe_3O_4 permite conocer las contribuciones al mecanismo de almacenamiento de energía, a través de la correlación de sus propiedades fisicoquímicas con su comportamiento electroquímico.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Conocer las contribuciones al mecanismo de almacenamiento de energía en capas delgadas de Fe_3O_4 considerando la metodología de síntesis, cristalinidad, morfología y estados de oxidación para correlacionarlos con su comportamiento electroquímico en capacitores electroquímicos.

2.3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar películas delgadas de Fe_3O_4 por el método de Adsorción y Reacción Sucesiva de Capas Iónicas (SILAR).
2. Determinar las propiedades fisicoquímicas de las películas delgadas de Fe_3O_4 .
3. Realizar la evaluación electroquímica de los materiales obtenidos en electrolitos acuosos.
4. Identificar el mecanismo principal de almacenamiento de energía en Fe_3O_4 .

Capítulo 3. Metodología

En el presente capítulo se describe la metodología empleada para la síntesis de capas delgadas de Fe_3O_4 . Asimismo, los parámetros utilizados en la caracterización de las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los materiales obtenidos.

3.1 Limpieza de sustrato

La limpieza de los sustratos es fundamental para el depósito de películas delgadas de alta calidad, puesto que evita la nucleación en sitios no deseados y el crecimiento de películas no uniformes (Mageshwari & Sathyamoorthy, 2013). En el crecimiento de las capas delgadas de Fe_3O_4 se utilizaron portaobjetos de vidrio (Karter Scientific, 7.5 cm x 2.5 cm), para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las películas y placas de acero inoxidable del grado 316L (1 cm x 5 cm, 0.5 mm). Los sustratos de vidrio se utilizaron para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las películas, mientras de las placas de acero inoxidable como sustrato conductor para la evaluación electroquímica de Fe_3O_4 . Primero los portaobjetos se trataron con ácido nítrico (HNO_3) 3 M (High Purity, 70%) durante 2 horas. Luego, se lavaron con detergente (precisísimo) y agua desionizada. Se colocaron en un baño ultrasónico (BRANSON 2800) durante 1 hora en agua desionizada. Finalmente se limpiaron con acetona industrial y se secaron con aire seco. Por otra parte, los sustratos de acero inoxidable se pulieron con papel de pulido de esmeril (FANDELI, grado 2000) para obtener un acabado rugoso. Después, se trataron con HNO_3 1 M durante 2 horas y se colocaron en un baño ultrasónico en agua desionizada durante 1 hora. Por último, las placas se lavaron con acetona en ultrasonido durante 1 hora y se secaron con aire seco.

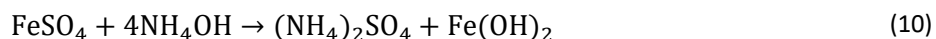
3.2 Síntesis SILAR de Fe_3O_4

A continuación, se describirá la metodología tomada del trabajo publicado por Sheik S. y colaboradores (Sheik Fareed et al., 2016) para la fabricación de capas delgadas de Fe_3O_4 en sustratos de vidrio y acero inoxidable.

La solución precursora se preparó mezclando sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.1 M (Fermont, 99%) con hidróxido de amonio (NH_4OH) 0.5 M (Fermont, 29.2% como NH_3). En 5 ml de

agua desionizada en agitación constante, se añadió 278 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 670.9 μL de NH_4OH a temperatura ambiente. El NH_4OH actúa como fuente aniónica y agente complejante para estabilizar el tamaño de los cristalitas durante el depósito. En resumen, cada ciclo de depósito consta de tres pasos: (1) la inmersión del sustrato en la solución catiónica a una temperatura de 85°C durante 15 s, para la adsorción de los iones y la formación de hidróxido de hierro (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$); (2) la inmersión instantánea del sustrato en agua desionizada a 85°C durante 15 s, para eliminar el exceso de iones no adheridos, así como ayudar a la oxidación y formación de Fe_3O_4 ; (3) el secado del sustrato al ambiente durante 10 s antes del inicio del próximo ciclo de depósito. Repitiendo el proceso anterior se obtuvieron capas delgadas de Fe_3O_4 bien adheridas. Luego de cada 15 ciclos de inmersión, las soluciones catiónicas y aniónicas se reemplazaron con nuevas soluciones. Finalmente, las películas se lavaron con agua desionizada en un baño ultrasónico durante 5 minutos para eliminar el exceso de iones no adheridos sobre el sustrato. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la representación esquemática de un ciclo del método SILAR empleado. Se depositaron películas de 15, 45 y 60 ciclos tanto en los sustratos de vidrio como de acero inoxidable. Las reacciones químicas generales involucradas en la formación de la película de Fe_3O_4 son las siguientes (Sheik Fareed et al., 2016):

- Formación de hidróxido de hierro (II):



- Oxidación del hidróxido de hierro (II) [reacción de Schikorr]:

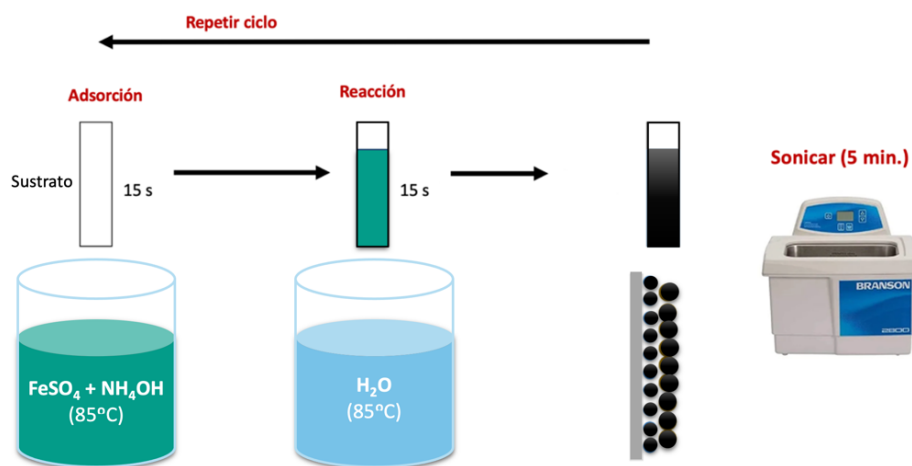
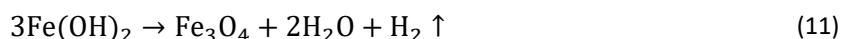


Figura 15. Esquema de la técnica SILAR para la síntesis de Fe_3O_4 (Tomada y modificada de Daoudi et al., 2020).

3.3 Caracterización fisicoquímica

Las películas delgadas de Fe_3O_4 sobre los sustratos de vidrio y acero inoxidable fueron caracterizadas por las técnicas que se describen en las siguientes secciones.

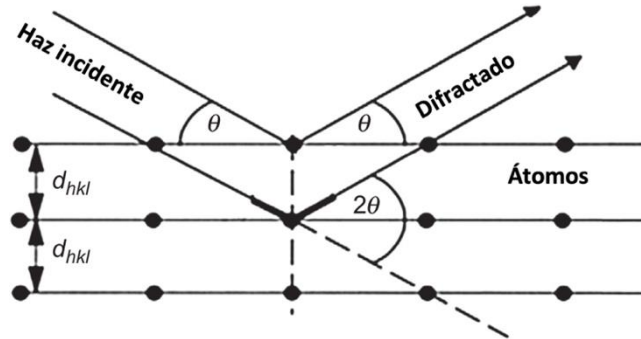
3.3.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) entrega información acerca de la morfología de los materiales al barrer la superficie de estos con una sonda (cantiléver). La interacción entre la punta de la sonda y la muestra se utiliza para generar una imagen de la topografía del material de estudio. Las mediciones se realizan aproximando la punta del AFM a la superficie de la muestra, esta experimenta una fuerza repulsiva dando como resultado una pequeña deflexión del cantiléver. Las pequeñas desviaciones causadas por la interacción punta-muestra son registradas por un fotodiodo sensible a la posición. Entonces al medir las desviaciones del cantiléver se obtiene la imagen de la superficie. Además, es importante conocer que el AFM puede operar en 3 modos: modo de contacto, no contacto y de contacto intermitente. En el modo de contacto, la punta toca la superficie de la muestra y experimenta fuerzas de repulsión. Por su parte, en el modo de no contacto la punta se hace vibrar a una cierta frecuencia y se coloca a una distancia pequeña de la muestra, predominando las fuerzas de atracción. Finalmente, el modo de contacto intermitente, es una combinación de los modos de contacto y no contacto, donde la punta se hace oscilar a una distancia aproximada de 50 nm y esta hace contacto intermitente (Kulkarni, 2015).

En este trabajo se utilizaron los equipos Nanosurf FlexAFM así como Park System modelo XE-70 para visualizar la morfología y rugosidad de las películas sintetizadas. Se obtuvieron imágenes en el modo de operación de no contacto y contacto respectivamente. Se empleó un área de análisis de $98\text{ }\mu\text{m} \times 98\text{ }\mu\text{m}$ y $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$. Las distribuciones de alturas fueron analizadas a través del software Gwyddion.

3.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción es un fenómeno de dispersión; los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas trayectorias la radiación dispersada puede estar en fase. En difracción de rayos X, cuando los rayos X inciden en una estructura cristalina, estos son difractados y sufren interferencias



constructivas o destructivas. La interferencia constructiva (Figura 16) sucede cuando se suman dos ondas en fase y se cumple la ley de Bragg (Kulkarni, 2015).

Figura 16. Representación de la difracción de rayos X por un cristal (Epp, 2016).

La interpretación geométrica de la difracción de rayos X (interferencias constructivas) se describe con la Ley de Bragg (Epp, 2016):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (12)$$

donde n es el orden de difracción ($n = 1, 2, 3 \dots$), λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar correspondiente a los índices de Miller y θ_{hkl} es el ángulo del haz difractado. En general, los datos de difracción se representan como una distribución de intensidad en función del ángulo 2θ .

Además, como la longitud de onda de los rayos X y los parámetros de red de un cristal se encuentran en el mismo orden de magnitud, es posible obtener patrones de difracción. Los patrones de difracción contienen información de las características estructurales del material de estudio (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Por ejemplo, con la posición del pico, se pueden determinar los parámetros de la red, el grupo espacial y la composición química; en función de la intensidad máxima del

pico, se puede obtener información sobre la estructura cristalina y posiciones atómicas. Así mismo, la forma del pico puede brindar información sobre las microtensiones y tamaño de cristalito (Epp, 2016).

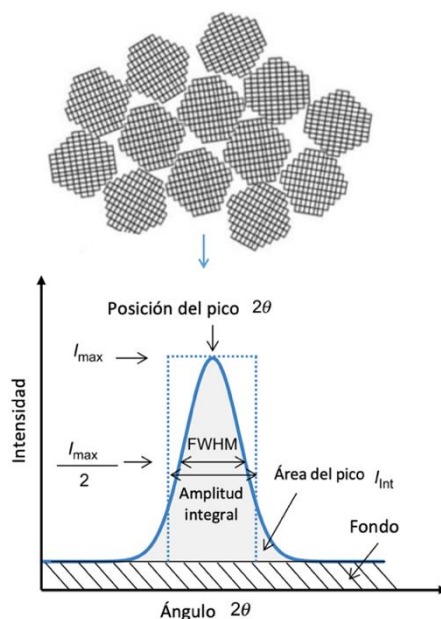


Figura 17. Pico de difracción e información que se puede extraer (Tomada y modificada de Epp, 2016).

La técnica de XRD se utilizó para obtener los patrones de difracción de las películas sintetizadas y así estudiar su estructura cristalina. El análisis se realizó en un difractómetro Philips X'pert empleando un ánodo de cobre para la generación de radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda $1.5406\text{\AA}$, en un intervalo 2θ de 10 a 80° usando un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de paso de 0.5 s. Se utilizó la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure database) con el software Highscore Plus para la identificación de las fases cristalinas.

El tamaño de cristalito se calculó utilizando la ecuación de Scherrer. Esta nos indica que el ancho a la altura media de un pico de difracción (FWHM), varía inversamente con el tamaño de la partícula de la muestra de acuerdo con la ecuación 13:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

donde λ es la longitud de onda, K es la constante de Scherrer que depende del plano de difracción y de la forma del cristal; β es la amplitud integral (área total del pico dividido entre su intensidad) y θ es el ángulo de Bragg del pico de interés.

El parámetro de red de un cristal es la descripción geométrica de la celda unitaria en una red. El parámetro de red (a) se calculó con la relación de la distancia interplanar (d) para el sistema cristalino cúbico (ecuación 14). El valor d , representa la distancia perpendicular entre planos adyacentes que tienen índices de Miller ($h\ k\ l$):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (14)$$

3.3.3 Espectroscopía micro-Raman

La espectroscopia Raman proporciona información acerca de los modos vibracionales de los materiales, lo cual permite identificar su composición química y estructura cristalina. Como resultado de esta técnica, se obtienen espectros considerados firmas espectrales de los distintos compuestos y elementos químicos (Bumrah & Sharma, 2016; Mosca et al., 2021; Shebanova & Lazor, 2003). Cabe mencionar que el corrimiento de los picos con respecto a la frecuencia de excitación se le conoce como corrimiento Raman. En esta espectroscopia, la muestra se incide con un haz láser monocromático que interactúa con las moléculas de la muestra y origina el esparcimiento de la luz. Si la luz que se esparce tiene una frecuencia diferente a la radiación incidente, entonces se tiene un esparcimiento inelástico (Figura 18). El esparcimiento inelástico se utiliza para construir el espectro Raman (Bumrah & Sharma, 2016). La distinción de la espectroscopía micro-Raman, es que emplea un microscopio óptico con el cual se identifica la zona de interés, donde se enfocará el haz láser por medio de los objetivos del microscopio.

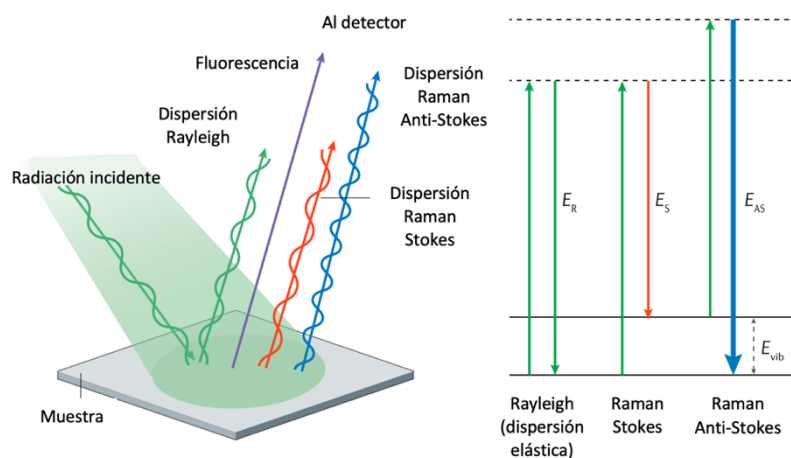


Figura 18. Esquema del esparcimiento Raman (Mosca et al., 2021).

Para la medición de las películas delgadas de Fe_3O_4 se utilizó un equipo Micro-Raman Lambda Solutions P2 con un microscopio óptico Olympus modelo BX41. La medición se realizó en un rango de 200 a 3200 cm^{-1} , con un láser a una longitud de onda $\lambda = 532\text{ nm}$, potencia de 2.04 mW y un objetivo de 100x.

3.3.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FT-IR)

Cuando la radiación infrarroja del espectro electromagnético incide en la materia, esta puede estimular el movimiento (rotación o vibración) de las moléculas y enlaces atómicos. Dependiendo de cómo se excite la molécula, se puede obtener información sobre la estructura e identidad del material. Para absorber radiación infrarroja una molécula debe experimentar un cambio en el momento dipolar como consecuencia del movimiento de vibración (Berthomieu & Hienerwadel, 2009; Blum & John, 2012). La espectroscopia infrarroja (IR) mide las transiciones entre los niveles de energía vibracional de la molécula provocado por la absorción de la radiación infrarroja. Como los niveles de energía vibracional son únicos para cada molécula, el espectro IR es único. Las frecuencias de estas vibraciones dependen de las masas de los átomos, su disposición geométrica y la fuerza de sus enlaces químicos (Dubal et al., 2010).

Para identificar los compuestos y enlaces químicos presentes en las películas delgadas, se utilizó un equipo de FT-IR marca Bruker Tensor con el software OPUS. Se elaboraron pastillas de Fe_3O_4 , raspando las películas depositadas en el sustrato de acero inoxidable y vidrio, con bromuro de potasio (KBr) (sigma-aldrich, 99%) como material ventana. Todas las mediciones se realizaron con una resolución 4 cm^{-1} en un intervalo de longitud de onda de 350 a 4000 cm^{-1} .

3.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica superficial que se basa en el efecto fotoeléctrico. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interactúa con un electrón de energía de enlace (BE), la energía del fotón se transfiere al electrón, dando como resultado la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética (KE) (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) (Oswald, 2006):

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (15)$$

donde ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro. La energía de enlace (BE) puede considerarse como la diferencia de energía entre el estado inicial y final después de que el fotoelectrón abandona el átomo.

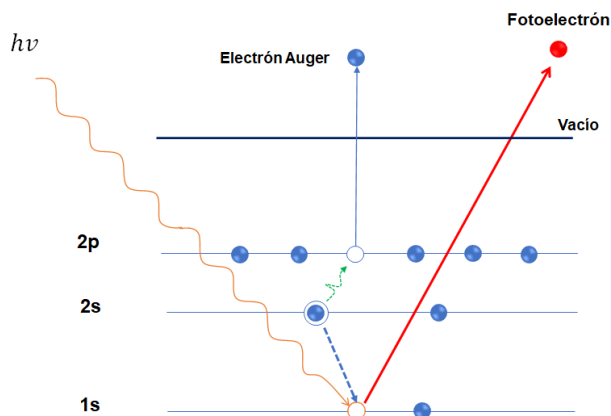


Figura 19. Esquema del proceso de fotoemisión.

En la espectroscopía XPS se irradia el material con rayos X y se mide la energía cinética de los electrones emitidos. Ya que no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace, la medida de la energía cinética permite un análisis elemental. Los datos cuantitativos se obtienen de las alturas o áreas de los picos, y la identificación del entorno químico se puede realizar a partir de las posiciones y separaciones de los picos del espectro (Briggs, 2005).

El análisis cuantitativo y cualitativo del entorno químico, así como de los estados de oxidación de los materiales obtenidos se realizó en un sistema SPECS. El cual, cuenta con un analizador de electrones hemisférico PHOIBOS 150 WAL y una fuente de rayos X monocromática XRC-1000, con radiación Al $K\alpha$ a 200 W. Los espectros de XPS de baja resolución se obtuvieron en el intervalo de energía de enlace de 0 a 1300 eV. Además, se analizaron los espectros de alta resolución para Fe2p, Fe3p, C1s y O1s. El procesamiento deconvolutivo de los datos XPS se llevó a cabo en el software CasaXPS.

Antes de proceder con el estudio de los espectros de alta resolución, se realizó una revisión de la literatura para proponer la deconvolución de cada espectro. En la Tabla 4 y Tabla 5 se muestran las posiciones y el ancho a media altura (FWHM) reportados para los picos del espectro de alta resolución de

O1s y Fe2p, respectivamente. Con la finalidad de hacer un buen estudio de los espectros, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones: en primer lugar, los efectos de carga fueron corregidos utilizando el espectro 1s del carbono presente en cada muestra, ya que se conoce que debe estar situado a una energía de enlace de 284.5 eV. Después, para corregir la línea base del espectro, se aplicó el fondo tipo Shirley. Además, se colocaron restricciones manteniendo el mismo ancho de pico.

Tabla 4. Contribuciones propuestas en la literatura para el espectro de alta resolución del O1s.

Pico	Asignación	B.E. (eV)	FWHM	Referencia
O 1s	O-Fe	529.7	1.6	(Lin et al., 1997)
O 1s	O-Fe	529.9	1.8	(Poulin et al., 2010)
O 1s	Fe-O-Fe	529.9	1.8	(Poulin et al., 2010)
O 1s	O-Fe	528.1	1.8	(Eltouny et al., 2014)
O 1s	Fe-O-Fe	530	-	(Y. Liu et al., 2016)
O 1s	Fe-O-Fe	533.4	-	(Qing et al., 2018)
O 1s	Fe-O-Fe	530.1	-	(Ghosh et al., 2018)
O 1s	Fe-O-Fe	530.1-530.4	1.3	(Navarathna et al., 2019)
O 1s	OH ⁻	531.2	1.6	(Lin et al., 1997)
O 1s	Fe-OH	531.4	1.8	(Eltouny et al., 2014)
O1s	OH ⁻	531.01	-	(Y. Liu et al., 2016)
O1s	OH ⁻	531.4	-	(Qing et al., 2018)
O 1s	Fe-OH	531.6	1.7	(Navarathna et al., 2019)
O 1s	H ₂ O	532.4	1.6	(Lin et al., 1997)
O 1s	H ₂ O	530.3	-	(Qing et al., 2018)
O 1s	O-C	533.3	1.8	(Eltouny et al., 2014)
O 1s	O-C	531.5	-	(Ghosh et al., 2018)

Tabla 5. Contribuciones propuestas en la literatura para el espectro de alta resolución del Fe2p.

Pico	Asignación	B.E. (eV)	FWHM	Referencia
Fe2p _{3/2}	Fe ²⁺	709.7	1.7	(Lin et al., 1997)
Fe2p _{3/2}	Fe ²⁺	708.3	1.2	(Grosvenor et al., 2004)
Fe2p _{3/2}	Fe ²⁺	709.3	1.2	(Grosvenor et al., 2004)
Fe2p _{3/2}	Fe ²⁺	710.4	1.4	(Grosvenor et al., 2004)
Fe2p _{3/2}	Fe ²⁺ _{oct}	709.6	3.4	(Poulin et al., 2010)
Fe2p _{3/2}	Fe ²⁺	708.4	1.2	(Biesinger et al., 2011)
Fe2p _{3/2}	Fe ²⁺	709.2	1.2	(Biesinger et al., 2011)
Fe2p _{3/2}	Fe ²⁺ _{oct}	710.06	3.4	(Eltony et al., 2014)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	711.1	3.4	(Lin et al., 1997)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	710.2	1.4	(Grosvenor et al., 2004)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	711.3	1.4	(Grosvenor et al., 2004)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	712.4	1.4	(Grosvenor et al., 2004)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	713.6	1.4	(Grosvenor et al., 2004)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺ _{tet}	712.9	3.4	(Poulin et al., 2010)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺ _{oct}	710.2	3.4	(Poulin et al., 2010)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	710.2	1.4	(Biesinger et al., 2011)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	711.2	1.4	(Biesinger et al., 2011)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	712.3	1.4	(Biesinger et al., 2011)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	713.4	1.4	(Biesinger et al., 2011)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	714.5	3.3	(Biesinger et al., 2011)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺ _{tet}	713.46	3.4	(Eltony et al., 2014)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺ _{oct}	710.66	3.4	(Eltony et al., 2014)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	710.48	-	(Navarathna et al., 2019)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	712.95	-	(Navarathna et al., 2019)
Fe2p _{3/2}	Fe ³⁺	714.66	-	(Navarathna et al., 2019)
Fe2p _{3/2}	Satélite Fe ²⁺	714.5	2.5	(Lin et al., 1997)
Fe2p _{3/2}	Satélite Fe ²⁺	716.06	5.3	(Eltony et al., 2014)
Fe2p _{3/2}	Satélite Fe ³⁺	719	3.4	(Lin et al., 1997)
Fe2p _{3/2}	Satélite Fe ³⁺	718.7	5.3	(Eltony et al., 2014)
Fe2p _{3/2}	Satélite Fe ³⁺	718.71	-	(Navarathna et al., 2019)

3.4 Caracterización electroquímica

3.4.1 Celda electroquímica

El análisis electroquímico se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos; se utilizaron los electrodos y electrolitos que se indican en la Tabla 6. Para la medición de las películas delgadas de Fe₃O₄ de 15, 45 y 60 ciclos SILAR depositadas en el sustrato de acero inoxidable, se empleó la celda electroquímica (Plate material evaluating cell, BioLogic) con área de contacto de 0.433 cm² (Figura 20).

Tabla 6. Parámetros para el depósito de Fe_3O_4 .

Electrolito	Electrodo de referencia	Contraelectrodo
Hidróxido de potasio (KOH) 1M (Fermont, 85 %)	Hg/HgO (RE-61AP, E=118 mV)	Platino
Cloruro de potasio (KCl) 1M (Fermont, 99 %)	SCE (RE-1CP, E=198 mV)	Platino
Sulfato de sodio (Na_2SO_4) 1M (Fermont, 99.2%)	Ag/AgCl (RE-1S, E=195 mV)	Platino
Sulfito de sodio (Na_2SO_3) 1M (Jalmek, 98%)	Ag/AgCl (RE-1S, E=195 mV)	Platino

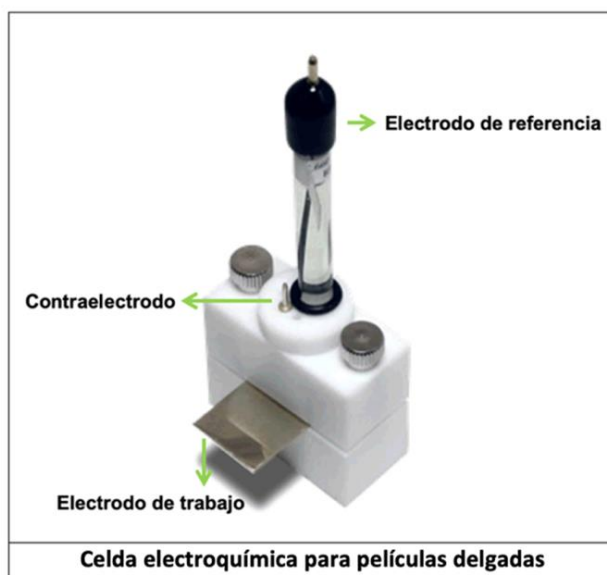


Figura 20. Imagen representativa de la celda electroquímica utilizada en la caracterización de las películas delgadas de Fe_3O_4 sobre acero inoxidable.

3.4.2 Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica es un método electroquímico sencillo y directo para medir procesos redox. Se utiliza para estudiar el comportamiento electroquímico de las especies que se difunden a la superficie de un electrodo, fenómenos interfaciales y las propiedades generales de los materiales de electrodos (Rusling & Suib, 1994; J. Wu et al., 2004). La voltamperometría cíclica se basa en la voltamperometría lineal de barrido (LSV), es una técnica que mide la corriente mientras el potencial se barre linealmente en función del tiempo (**iError! No se encuentra el origen de la referencia.a**). Aquí, la pendiente del cambio de potencial a lo largo del tiempo se define como velocidad de barrido (T. Kim et al., 2020). La voltamperometría cíclica por su parte, consiste en medir la corriente mientras se hace un barrido de potencial desde un voltaje inicial hasta un punto final y en sentido inverso; el sistema responde generando un gráfico de corriente frente al potencial del electrodo de trabajo (**iError! No se encuentra el origen de la referencia.b**). La forma de la curva del grafico depende del mecanismo de almacenamiento de energía, el potencial aplicado y las velocidades de los procesos involucrados. Si el proceso es reversible química y electroquímicamente, la curva que se genera es simétrica (T. Kim et al., 2020).

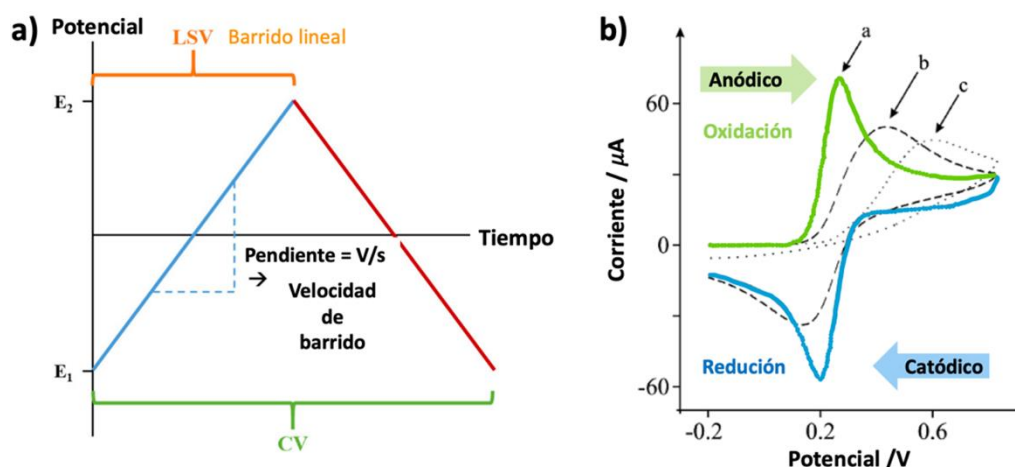


Figura 21. a) Gráfico de potencial vs tiempo para un barrido de potencial lineal en la técnica de voltamperometría cíclica. b) Gráfico de un voltamperograma cíclico típico, representando el pico anódico y catódico. Así como la transferencia de electrones en caso reversible (a), cuasi-reversible (b) e irreversible (c) (Tomada y modificada de T. Kim et al., 2020).

Para este análisis se utilizó un potenciostato OrigaFlex de tres canales controlados por el software OrigaMaster. La caracterización se llevó a cabo a temperatura ambiente en la celda de la Figura 20. Primero se determinó el potencial de circuito abierto (OCP) durante 10 minutos, para evaluar la estabilidad del electrodo en el electrolito y conocer el potencial de partida en la determinación de la ventana de potencial. Después se procedió a encontrar la ventana de potencial a una velocidad de barrido de 100 mV/s durante 5 ciclos. A partir del valor obtenido del OCP, se va abriendo la ventana de potencial equidistante hasta

detectar el límite de la hidrólisis del agua y donde no se dañe el electrodo de trabajo. El procedimiento anterior se representa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se señala con una marca de comprobación la ventana de operación segura. Una vez encontrada la ventana de potencial óptima, es decir, que presente los procesos de interés y no se dañe o sufra alguna transformación el material, se cambió la velocidad de barrido a 50, 20, 10 y 5 mV/s. El proceso anterior se reprodujo para los todos los electrodos de trabajo fabricados en los cuatro electrolitos que se muestran en la Tabla 6.

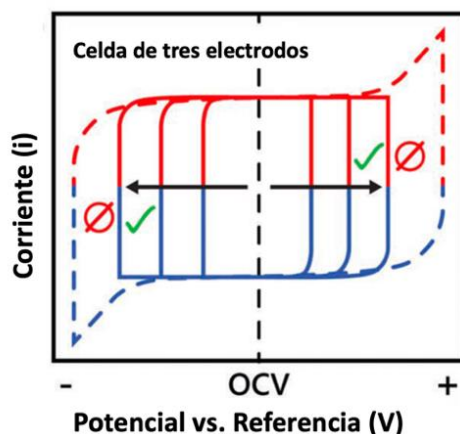


Figura 22. Determinación de la ventana de potencial en un sistema de tres electrodos para una ventana de operación segura (líneas continuas) y ventana con reacciones del electrolito (líneas discontinuas) (Tomada y modificada de Mathis et al., 2019).

3.4.3 Determinación de la capacitancia específica

La capacitancia se define como la cantidad de carga almacenada para un potencial eléctrico dado. Esta propiedad se calculó para las películas de Fe_3O_4 sintetizadas en el sustrato de acero de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\int Idt}{\Delta V * m} \quad (16)$$

donde I es la corriente, V la ventana de potencial y m la masa o área del electrodo.

Los cálculos se realizaron graficando los valores de la corriente del voltamperograma con respecto al tiempo (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) y posteriormente integrando el área bajo la curva de la descarga. Se sumó tanto la parte negativa como la positiva para obtener el valor de $\int Idt$. Finalmente se sustituyeron los valores respectivos en la ecuación 16.

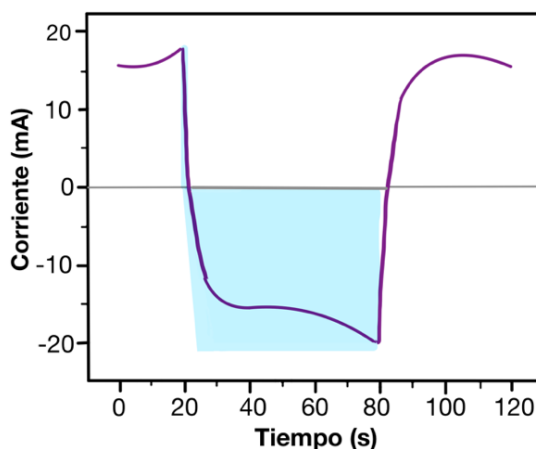


Figura 23. Curva de corriente versus tiempo para el cálculo de la capacitancia. La región sombreada representa el área bajo la curva.

3.4.4 Estudio de las contribuciones a los mecanismos de almacenamiento de energía

De manera cuantitativa se pueden estimar las contribuciones de la corriente de la carga total almacenada. Para esto se analizan los datos de la voltamperometría cíclica a distintas velocidades de barrido. Las corrientes obedecen la siguiente ecuación:

$$i = av^b \quad (17)$$

Donde i es la corriente medida, v es la velocidad de barrido, y a y b son parámetros ajustables. El parámetro b se puede definir como la suma de las corrientes de los procesos lentos controlados por difusión y los procesos rápidos independientes de la difusión. Si solo se producen reacciones controladas por la difusión, la corriente observada es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Por el contrario, la corriente independientes de la difusión tiene un incremento lineal de la corriente con la velocidad de barrido (T. Kim et al., 2020). Así mismo, el parámetro b de las reacciones electroquímicas totales puede tomar valores entre 0.5 (controladas por la difusión) y 1 (independientes de la difusión). Los valores del parámetro b se obtienen a partir de la pendiente de la gráfica del $\log(i)$ frente a $\log(v)$ según la ecuación (20).

$$\log(i) = \log(av^b) \quad (18)$$

$$\log(i) = \log(a) + b \log(v) \quad (19)$$

$$b = \frac{\log(i) - \log(a)}{\log(v)} \quad (0.5 < b < 1) \quad (20)$$

Entonces, la corriente total a un potencial específico es la suma de los procesos rápidos y las reacciones controladas por difusión. Siguiendo el enfoque desarrollado por Dunn et al. (John Wang et al., 2007), para distinguir entre estos procesos se mide la corriente a diferentes velocidades de barrido a un potencial determinado, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (21)$$

k_1 representa la corriente capacitiva con una cinética más rápida, y $k_2 v^{1/2}$ el proceso controlado por difusión. Para determinar k_1 y k_2 se reorganiza la ecuación (21) realizando un ajuste lineal. Primero ambos lados de la ecuación (21) se dividen entre $v^{1/2}$:

$$i/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (22)$$

De acuerdo con la ecuación (22), k_1 se pueden obtener a partir de la pendiente del gráfico de $i/v^{1/2}$ frente a $v^{1/2}$. Luego, ambos lados de la ecuación (21) se dividen entre v :

$$i/v = k_2 v^{-1/2} + k_1 \quad (23)$$

De acuerdo con la ecuación (23), k_2 se puede obtener a partir de la pendiente del gráfico de i/v frente a $v^{-1/2}$. Después de determinar k_1 y k_2 , se consigue cuantificar las dos fracciones de la corriente en cada potencial. Con este procedimiento, se distinguió cuantitativamente entre las corrientes que surgen de los procesos confinados en la superficie y de difusión para las películas delgadas de Fe_3O_4 .

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

En el presente apartado se discute la caracterización morfológica, estructural y química de las películas delgadas de Fe_3O_4 sobre los sustratos planos. De igual forma, la caracterización electroquímica de las películas delgadas sobre los sustratos planos.

4.1 Estudio morfológico por microscopía de fuerza atómica (AFM)

El crecimiento de las películas delgadas de Fe_3O_4 sintetizadas por la técnica SILAR sobre los sustratos de vidrio y acero inoxidable, se confirmó con el estudio por AFM. La Figura 24 presenta las micrografías de los depósitos de 45 y 60 ciclos SILAR sobre sustratos de vidrio. Es posible apreciar un depósito de Fe_3O_4 heterogéneo, con irregularidades y aglomerados de diversos tamaños. Comparando ambas películas, la de 60 ciclos presenta aglomeraciones de material de mayor tamaño; esto se puede observar en la imagen, indicado con un color más claro. El parámetro de la rugosidad cuadrática media (RMS) es una medida de las irregularidades de una superficie. Se calcula elevando al cuadrado la altura de los picos y luego sacando la raíz cuadrada de la media (Y. Ma et al., 2021). La rugosidad del vidrio sin depósito es 10.03 nm. En la sección analizada ($98\ \mu\text{m} \times 98\ \mu\text{m}$) el valor de RMS para la película de 45 ciclos y 60 ciclos, se muestran en la Tabla 7. La diferencia de rugosidad entre los depósitos de 45 y 60 ciclos es grande, aproximadamente 130 nm. Es evidente, que el depósito de 45 ciclos presentó una rugosidad menor, siendo la rugosidad RMS dependientes del número de ciclos SILAR. También se midió la altura máxima media de pico a pico-valle en los depósitos de 45 y 60 ciclos sobre vidrio y los resultados se muestran en la Tabla 7. Se obtuvieron películas gruesas, donde la película de 60 ciclos fue la que presentó mayor espesor.

Tabla 7. Valores de rugosidad obtenidos para las películas de Fe_3O_4 depositada en los sustratos de vidrio y acero inoxidable.

Sustrato	Espesor		Rugosidad	
	Vidrio (nm)	Acero inoxidable (nm)	Vidrio	Acero inoxidable
			RMS (nm)	RMS (nm)
15 ciclos	-	196±14	-	112±5
45 ciclos	884±97	387±10	274±57	131±10
60 ciclos	1009±105	460±21	398±56	188±13

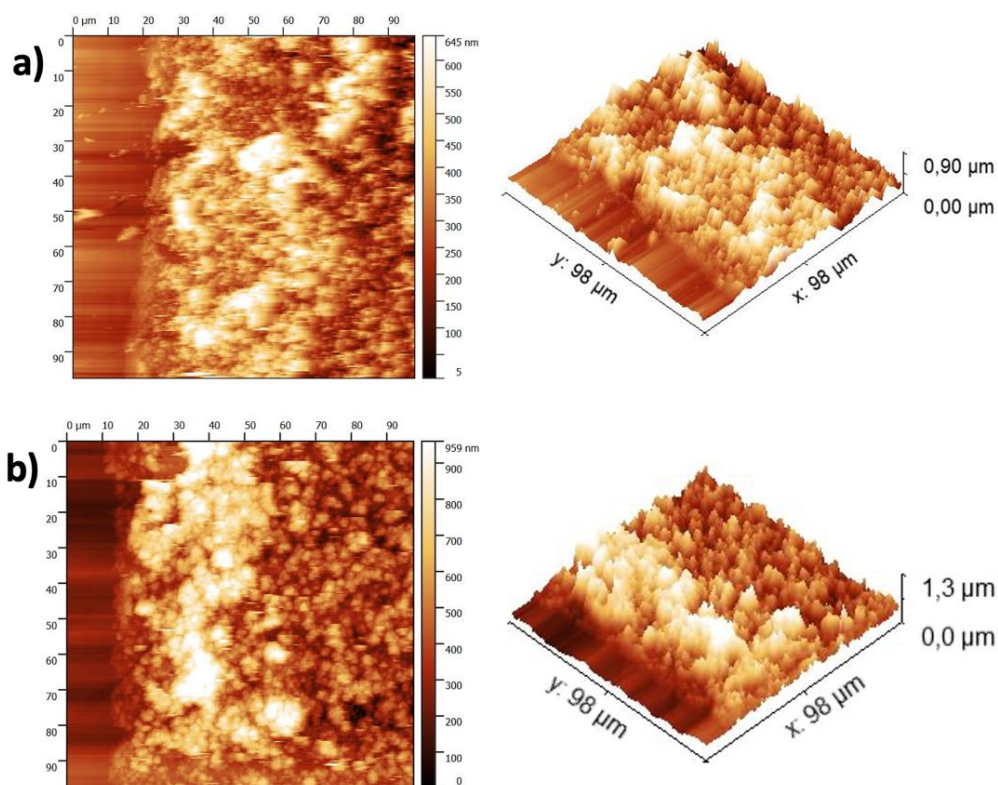


Figura 24. Micrografía de AFM en 2D y 3D de una película de Fe_3O_4 sobre un sustrato de vidrio, sintetizada por medio de la técnica SILAR: a) 45 ciclos, b) 60 ciclos.

La Figura 25 presenta las micrografías de los depósitos de 15, 45 y 60 ciclos sobre sustratos de acero inoxidable. La película de 15 ciclos exhibe una superficie irregular con aglomeraciones de material de diversos tamaños. La película de 45 ciclos muestra una superficie granular y con pocas aglomeraciones de material en comparación a la de 15 ciclos. Por su parte, la película de 60 ciclos presenta la superficie más irregular, con gránulos de mayor tamaño. En el área analizada ($98\ \mu\text{m} \times 98\ \mu\text{m}$) se midió la altura máxima media de pico a pico-valor y se obtuvo un espesor de $\sim 196\ \text{nm}$, $\sim 387\ \text{nm}$ y $\sim 460\ \text{nm}$ en las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR, respectivamente; esta tendencia corrobora que al aumentar el número de ciclos SILAR, se deposita mayor material por lo que se obtienen películas más gruesas. Por otra parte, la rugosidad RMS se presentan en la Tabla 7.

La rugosidad del sustrato de acero inoxidable sin depósito es $57\ \text{nm}$, y los valores de las películas sintetizadas rondan entre 112 y $188\ \text{nm}$. Al igual que el espesor, la rugosidad se incrementó de acuerdo con el número de ciclos SILAR, siendo el depósito de 15 ciclos la película que presentó la rugosidad menor.

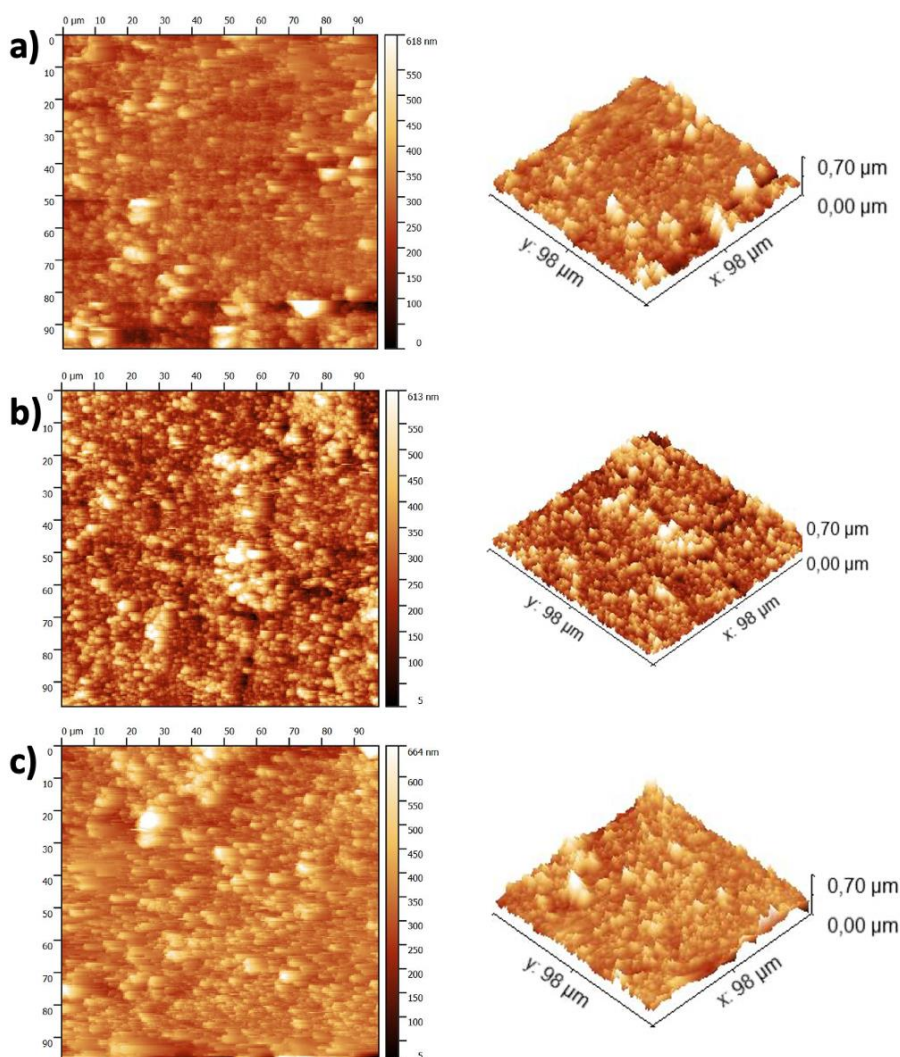


Figura 25. Micrografía de AFM en 2D y 3D de una película de Fe_3O_4 sobre un sustrato de acero inoxidable sintetizado por medio de la técnica SILAR: a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos.

La Figura 26 presenta las gráficas de la rugosidad RMS de las películas depositadas sobre los sustratos de acero inoxidable y vidrio en función del espesor y los recuadros ilustran las fotografías de las películas sintetizadas en sus respectivos sustratos. Se presenta una diferencia significativa de los valores de rugosidad y espesor entre ambos sustratos; estos valores se duplican para las películas de 45 y 60 ciclos sobre vidrio con respecto a las de acero. En ambos sustratos, al realizar un depósito de 60 ciclos SILAR, el material se aglomera más y se deposita una película no uniforme y más rugosa. A diferencia de otras técnicas de síntesis como electrodeposición, ALD o pulverización catódica, es conocido que con la técnica SILAR se obtienen películas heterogéneas y con valores de rugosidad más elevados (Y. Ma et al., 2021; Tang et al., 2004; Yijun Zhang et al., 2017; C. Zhao et al., 2016). También se puede observar, que los depósitos de Fe_3O_4 sobre el sustrato de acero inoxidable son más uniforme en comparación al sustrato de

vidrio. El Fe_3O_4 puede tener una mayor afinidad al sustrato de acero inoxidable. La formación de gránulos de distintos tamaños y aglomeración de material puede ser la causa del incremento de rugosidad en las películas depositadas sobre vidrio. Es evidente que el sustrato exhibe una influencia sobre el crecimiento del material.

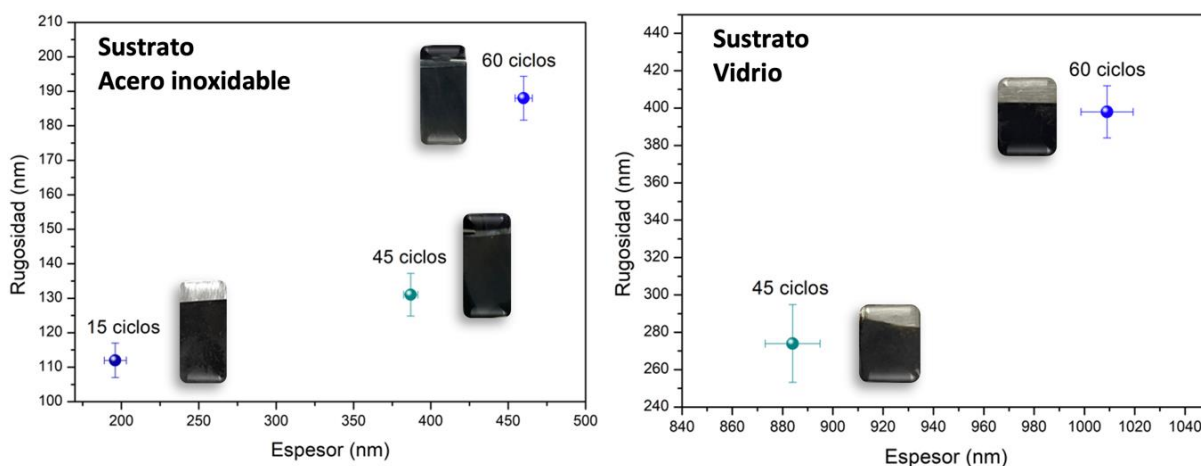


Figura 26. Rugosidad RMS de películas de Fe_3O_4 depositadas sobre los sustratos de acero inoxidable y vidrio en función del espesor.

4.2 Análisis estructural por difracción de rayos X (XRD)

Se caracterizaron las películas crecidas sobre sustratos de vidrio y de acero inoxidable por difracción de rayos X. En la Figura 27 se presenta el perfil de difracción de la película de 60 ciclos sobre el sustrato de vidrio. Se pueden observar los 5 picos característicos de la magnetita (Fe_3O_4) a 2θ de 30.13° , 35.51° , 43.16° , 57.10° y 62.57° , correspondientes a los planos (220), (311), (400), (511) y (440) de la estructura cúbica de acuerdo con el patrón de referencia ICSD No. 020596. No fue posible de caracterizar la película de 15 ciclos depositada sobre el sustrato de vidrio por XRD, ya que no presentaba señal alguna.

Con el fin de estudiar como iniciaba y terminaba el crecimiento de Fe_3O_4 , en la Figura 28 se muestran los patrones de difracción de las películas de 15 y 60 ciclos sobre el sustrato de acero inoxidable. La película de 15 ciclos muestra el pico principal y característico de la estructura de Fe_3O_4 a 2θ de 35.44° relacionado con el plano (311). Es posible que no estén presentes los otros picos asociados a la estructura de Fe_3O_4 , ya que la película de 15 ciclos tiene la menor cantidad de material depositado. Además, se puede tener una película con baja cristalinidad (L. Wang et al., 2014). Por su parte, la película de 60 ciclos presenta los picos de los planos (220), (311), (511) y (440) a 2θ de 30.08° , 35.41° , 56.92° y 62.5° , respectivamente;

confirmando que por el método SILAR la magnetita está presente desde los 15 ciclos hasta los 60 ciclos de depósito. Los difractogramas no muestran indicios de picos que puedan atribuirse a otras fases cristalinas, ya que la fase FeO presenta su pico principal a 42° atribuido al plano (200) (Yan et al., 2021), el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ presenta su pico principal a 32° atribuido al plano (100) (Cornell & Schwertmann, 2003; Sestu et al., 2015) y la estructura de Fe_2O_3 en 33.2° atribuido al plano (104) (Yan et al., 2021).

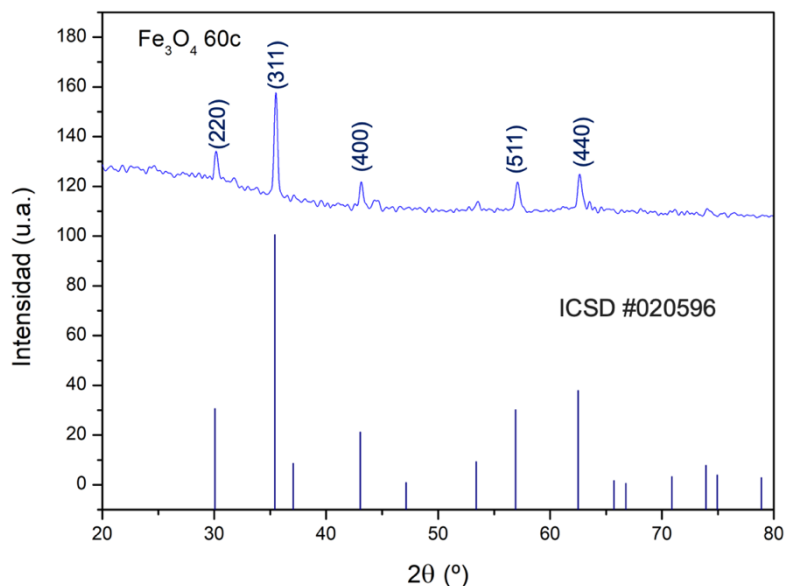


Figura 27. Patrón de difracción de rayos X de la película delgada de Fe_3O_4 de 60 ciclos sobre sustrato de vidrio. Se ha incluido la carta del patrón ICSD #020596 de Fe_3O_4 .

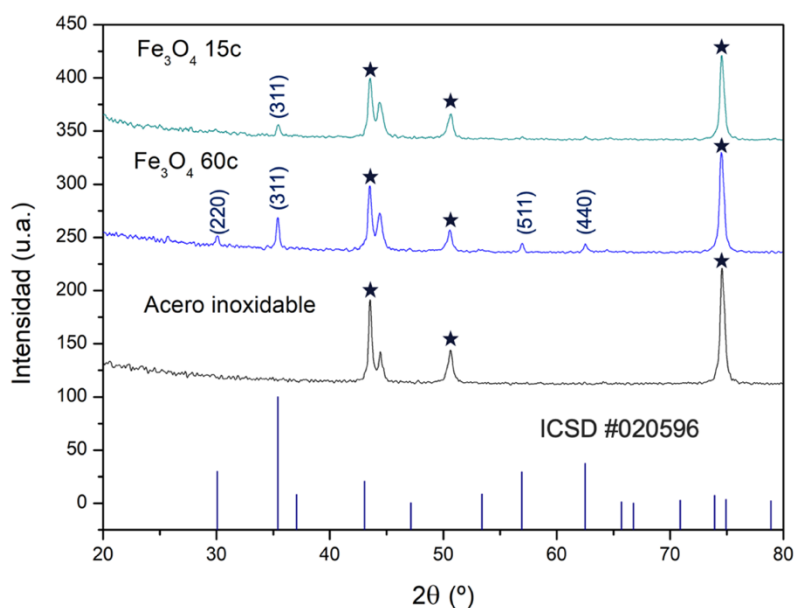


Figura 28. Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de Fe_3O_4 sobre sustrato de acero inoxidable: 15 ciclos, 60 ciclos y el sustrato de acero inoxidable. Se ha incluido la carta del patrón ICSD #020596 de Fe_3O_4 .

Se calculó el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 13), considerando todos los picos que se encuentran en cada muestra y los resultados se presentan en la Tabla 8. El tamaño de cristal justifica la presencia de la naturaleza policristalina del material y sus defectos. El pico distintivo de la estructura con mayor resolución suele utilizarse para este cálculo, aquí corresponde al pico que se atribuye al plano (311). Lo que se destaca en la Tabla 8, es que, en los sustratos de acero inoxidable el tamaño de cristal aumenta con el número de ciclos. Al comparar los depósitos de 60 ciclos sobre acero y vidrio, parece que el vidrio fomenta un mayor tamaño de cristal. La tendencia coincide con lo observado en AFM, donde las películas aumentan su espesor y rugosidad de acuerdo con el número de ciclos, además que las películas depositadas sobre vidrio fueron las más irregulares, con gránulos de distintos tamaños. Este comportamiento se podría estudiar desde la nucleación y crecimiento de las películas. Es probable que el precursor de hierro posea una mayor afinidad por el sustrato de acero inoxidable, y por lo tanto forme más sitios de nucleación en comparación al sustrato de vidrio; esto puede ayudar a crecer una película más homogénea.

Tabla 8. Valores del tamaño de cristalito de las películas de Fe_3O_4 de 15 y 60 ciclos sobre sustratos de acero inoxidable y de 60 ciclos sobre sustrato de vidrio, empleando la ecuación de Scherrer.

Plano	Tamaño de cristal (nm)		
	15 ciclos en acero	60 ciclos en acero	60 ciclos en vidrio
(220)	29.428	38.696	46.448
(311)		58.868	78.479
(400)			60.307
(511)		85.014	31.910
(440)		21.862	65.623

Tabla 9. Comparación de los parámetros de red obtenidos por XRD de las películas delgadas de Fe_3O_4 sintetizadas y los reportados para Fe_3O_4 .

	Sustrato	ICSD 020596 (Å)	Acero inoxidable		Vidrio
	Parámetros de red		15 ciclos (Å)	60 ciclos (Å)	60 ciclos (Å)
Fe_3O_4	a = b = c	8.4000	8.4000	8.4080	8.3852

Por último, en la Tabla 9 se presentan los valores del parámetro de red calculado a partir de los patrones de difracción de acuerdo con la ecuación 14 mostrada en la sección 3.3.2. El parámetro de red hace referencia a la distancia constante entre las celdas unitarias en una estructura cristalina. Entre los distintos óxidos de hierro, Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tienen una estructura cristalina muy parecida (Y. Liu et al., 2016; Poulin et al., 2010), lo que vuelve complicado su distinción. No obstante, el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tiene un parámetro de

red de 8.3500 Å, mientras que Fe₃O₄ de 8.4000 Å (Ozkaya et al., 2009). Los valores que se observan en las tres películas, son muy cercanos a los reportados en la carta patrón de referencia ICSD No.020596, con excepción de una ligera desviación en el sustrato de vidrio de 0.0148 Å (Tiwari, Prakash, et al., 2007). Se concluye que para las películas sintetizadas se tiene una estructura cubica centrada en las caras, característica de Fe₃O₄.

4.3 Caracterización por espectroscopia Raman

Los óxidos de hierro presentan características similares de red, por lo que su identificación con solo los resultados de XRD puede ser complicada. La espectroscopia Raman es una técnica que permite distinguir entre los distintos óxidos y oxihidróxidos de hierro, ya que las fases de estos presentan modos de vibración Raman característicos. En este sentido, se caracterizaron las películas sintetizadas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR sobre los sustratos de vidrio y acero inoxidable por espectroscopia Raman.

Fe₃O₄ pertenece al grupo espacial Fd3m por lo que puede vibrar de acuerdo a los siguientes modos (Fareed et al., 2017; Tiwari, Choudhary, et al., 2007):

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

Los modos activos Raman son A_{1g} , E_g y $3T_{2g}$, mientras que $5T_{1u}$ es un modo activo infrarrojo y los otros (T_{1g} , $2A_{2u}$, $2E_u$, $2T_{2u}$) son modos silenciosos (Tiwari, Choudhary, et al., 2007). La Figura 29 muestra los espectros Raman para las películas de 15, 45 y 60 ciclos depositadas sobre sustratos de vidrio. Los modos A_{1g} , T_{22g} y E_g están presentes en las tres películas, en el intervalo de posiciones reportadas en la literatura para Fe₃O₄ (Fareed et al., 2017; Guo et al., 2011; Tiwari, Choudhary, et al., 2007). El modo principal para identificar a Fe₃O₄ es A_{1g} , surge del estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno en los enlaces Fe-O; el modo E_g se asocia a la vibración simétrica entre los átomos de Fe y O, y los modos T_{22g} se atribuyen al estiramiento asimétrico de los átomos de Fe y O (J.-F. Lin et al., 2014). El análisis se realizó en distintas zonas de las películas y en su mayoría resultaron homogéneas y son los espectros que se representan en la Figura 29. No obstante, en una región de las películas de 15 y 60 ciclos aparecieron bandas que se relacionan con la presencia de otras fases del hierro. En la película de 15 ciclos, se observan bandas en 391 cm⁻¹ y 1314 cm⁻¹, que están presentes en la estructura de Fe(OH)₂ (Cornell & Schwertmann, 2003; Lutz et al., 1994). En la película de 60 ciclos, se observan bandas en 241 cm⁻¹, 698 cm⁻¹ y 1314 cm⁻¹, características de la fase α-Fe₂O₃ (de Faria et al., 1997; Y.-S. Li et al., 2012).

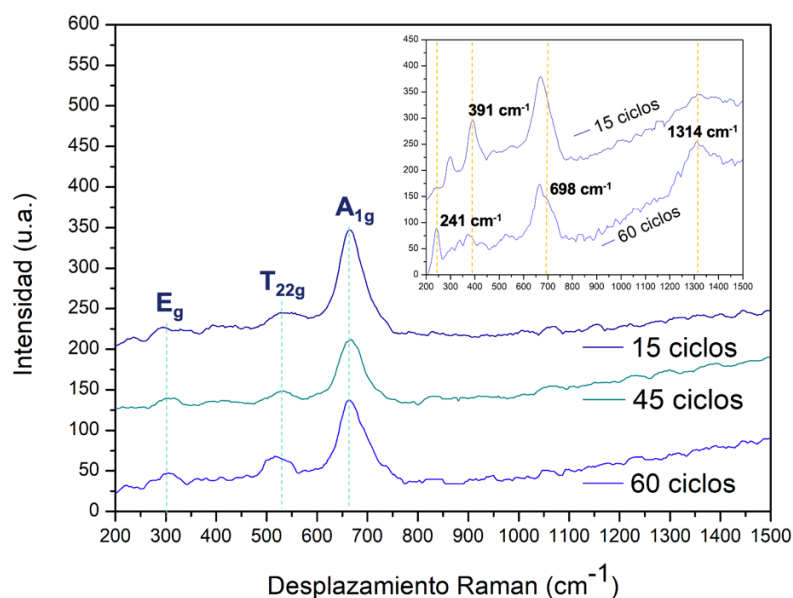


Figura 29. Espectro Raman de las películas de 15, 45 y 60 ciclos de Fe_3O_4 sobre sustrato de vidrio.

La Figura 30 presenta los espectros Raman para las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR depositadas sobre sustratos de acero inoxidable. En las tres películas, se observan las bandas asociadas a los modos de vibración A_{1g} , T_{22g} y E_g , característicos del Fe_3O_4 (Ruby et al., 2000; Tiwari, Prakash, et al., 2007). Se puede notar que, las bandas de los modos de vibración E_g y T_{22g} son anchas. Esto parece indicar una menor cristalinidad (Tiwari, Choudhary, et al., 2007). El análisis se realizó en distintas zonas de las películas y todas resultaron homogéneas a excepción de la película de 15 ciclos. Este espectro se muestra también en la Figura 30. En una región de la película de 15 ciclos el ancho del pico A_{1g} es mayor, junto con la formación de un pico alrededor de 697 cm^{-1} . Lo anterior podría indicar la presencia de otra fase del hierro.

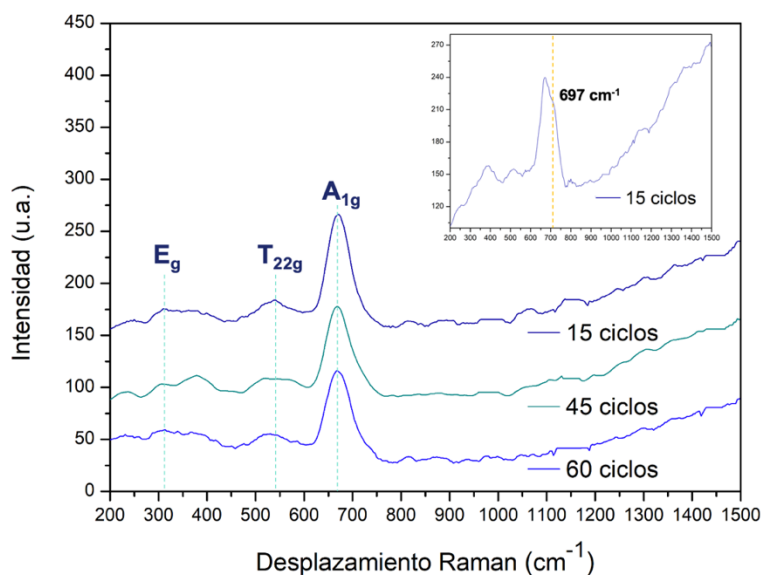


Figura 30. Espectro Raman de las películas de 15, 45 y 60 ciclos de Fe_3O_4 sobre sustrato de acero.

Tabla 10. Posiciones de los modos de vibración presentes en los espectros Raman para las películas delgadas de Fe_3O_4 en sustratos de vidrio y acero inoxidable.

Sustrato de vidrio		Modo de vibración		
Número de ciclos		$A_{1g} (\text{cm}^{-1})$	$T_{22g} (\text{cm}^{-1})$	$E_g (\text{cm}^{-1})$
15		666	529	296
45		668	531	307
60		666	522	305
Sustrato de acero inoxidable		Modo de vibración		
Número de ciclos		$A_{1g} (\text{cm}^{-1})$	$T_{22g} (\text{cm}^{-1})$	$E_g (\text{cm}^{-1})$
15		670	538	309
45		668	531	306
60		669	530	309

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** compara las posiciones de los modos de vibración presentes en los espectros Raman para las películas delgadas de Fe_3O_4 en los sustratos de vidrio y acero inoxidable. En general, para ambos sustratos las posiciones de los modos de vibración entre las tres películas varían poco y se encuentran dentro del intervalo reportado para Fe_3O_4 . Pero como se mencionó anteriormente, en una región de las películas de 15 ciclos sobre acero y vidrio, y en la película de 60 ciclos sobre vidrio están presentes modos de vibración que se encuentran en otros óxidos o hidróxidos de hierro. En los espectros representativos de ambos sustratos, no se encontró evidencia del conjunto de bandas para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (704, 499 y 360 cm^{-1}), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (604, 487, 398, 283, 240 y 219 cm^{-1}) o $\gamma\text{-FeOOH}$ (350, 380 y 530 cm^{-1}) (Fondell et al., 2014; Y.-S. Li et al., 2012; Montoya et al., 2013; Jue Wang et al., 2017). Por arriba de 800 cm^{-1} , los espectros de las películas no muestran bandas que puedan asociarse con la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o el $\alpha\text{-FeOOH}$ (de Faria et al., 1997; Y.-S. Li et al., 2012). En resumen, se confirma la presencia de Fe_3O_4 en los sustratos de vidrio y acero, reafirmando los resultados por XRD. Los modos A_{1g} , T_{22g} y T_{32g} característicos se encuentran en el intervalo de posiciones reportadas. Las películas de 15 ciclos sobre acero y vidrio, y la película de 60 ciclos sobre vidrio, muestran bandas adicionales que podrían asociarse a una mezcla de fases de hierro.

4.4 Caracterización por espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FT-IR)

Se llevó a cabo la caracterización por FT-IR de las películas sintetizadas sobre vidrio y acero inoxidable. En la Figura 31 se muestran los espectros de las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR sobre sustratos de vidrio. En primer lugar, se analizó la región por debajo de 1200 cm^{-1} donde se encuentran las bandas características para las ferritas (El Ghandoor et al., 2012). En los tres espectros se presenta una

banda definida y pronunciada en $\sim 584 \text{ cm}^{-1}$, asociada con el modo de vibración de estiramiento del enlace metal-oxígeno (Fe–O) en la red cristalina de Fe_3O_4 , específicamente de los sitios tetraédricos (Bertolucci et al., 2015; Bozkurt, 2020; El Ghandoor et al., 2012; Gong & Tang, 2020; Han et al., 2016; Jannah & Onggo, 2019; Karimzadeh et al., 2016; Lesiak et al., 2019; López et al., 2021; M. Ma et al., 2013; Master et al., 2011; Nalbandian et al., 2016; Ozkaya et al., 2009; Singh & Goswami, 2021; Tan et al., 2014; Wei et al., 2018; Yang et al., 2018). En las tres películas, también está presente una banda entre $\sim 418\text{-}476 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al modo vibracional del estiramiento de enlace metal-oxígeno (Fe–O) en los sitios octaédricos de Fe_3O_4 (Bozkurt, 2020; Karimzadeh et al., 2016; Kulal et al., 2011; Master et al., 2011; Ozkaya et al., 2009; P. R. Patil & Joshi, 2007). Así mismo, se identificó una banda de baja intensidad en $\sim 1262 \text{ cm}^{-1}$ atribuida a las vibraciones de flexión del enlace O-H unido con átomos de Fe (Kulal et al., 2011). Evidentemente, la presencia de las bandas principales de los enlaces Fe–O en los tres espectros, corrobora la presencia de Fe_3O_4 en las muestras.

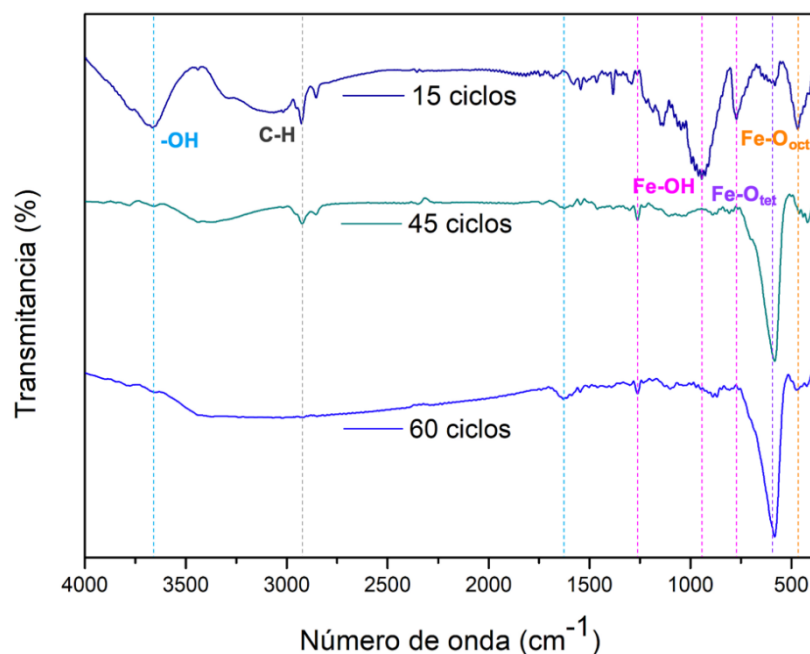


Figura 31. Espectros FTIR de las películas de Fe_3O_4 de 15, 45 y 60 ciclos SILAR sobre sustrato de vidrio.

Estudiando la Figura 31, se puede identificar un perfil de bandas distinto entre el espectro de menor número de ciclos SILAR, es decir, el de 15 ciclos y los de 45 y 60 ciclos; esto principalmente por la presencia de grupos -OH en el material. El espectro de la película de 15 ciclos, muestra bandas entre $700\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, asignadas a la vibración de grupos hidroxilo (El Ghandoor et al., 2012). Se destacan dos bandas pronunciadas en ~ 945 y 769 cm^{-1} , incluso de mayor intensidad que la banda Fe-O en los sitios tetraédricos. Estas bandas están asociadas a las vibraciones de flexión del enlace O-H unido con átomos de Fe (Kulal et

al., 2011). Al mismo tiempo, se observa una banda amplia en 3658 cm^{-1} correspondiente a grupos -OH en la estructura del $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que disminuye su intensidad en las películas de 45 y 60 ciclos (Cornell & Schwertmann, 2003; Lutz et al., 1994). De manera semejante a los resultados por espectroscopia Raman, podría estar involucrada un hidróxido de hierro en el crecimiento de la película de 15 ciclos.

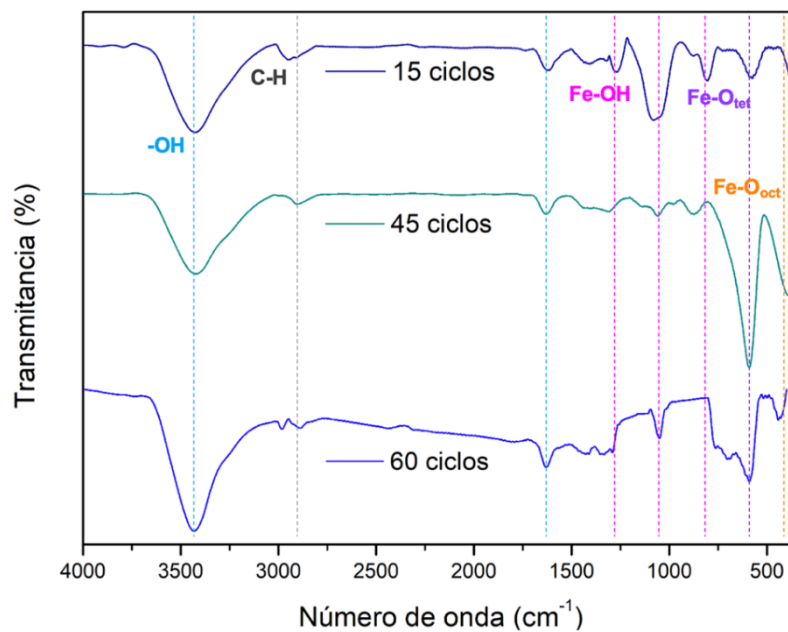


Figura 32. Espectros FTIR de las películas de Fe_3O_4 de 15, 45 y 60 ciclos SILAR sobre sustrato de acero inoxidable.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra los espectros FT-IR de las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR sintetizadas sobre los sustratos de acero inoxidable. En primer lugar, los tres espectros muestran la banda característica del Fe_3O_4 , es decir, el modo de vibración de estiramiento del enlace metal-oxígeno (Fe-O) en los sitios tetraédricos en $\sim 591\text{ cm}^{-1}$ (Bertolucci et al., 2015; Bozkurt, 2020; El Ghandoor et al., 2012; Gong & Tang, 2020; Han et al., 2016; Jannah & Onggo, 2019; Karimzadeh et al., 2016; Lesiak et al., 2019; López et al., 2021; M. Ma et al., 2013; Master et al., 2011; Nalbandian et al., 2016; Ozkaya et al., 2009; Singh & Goswami, 2021; Tan et al., 2014; Wei et al., 2018; Yang et al., 2018). Además, la banda de menor intensidad en $\sim 438\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al modo de vibración de estiramiento del enlace metal-oxígeno (Fe-O) en los sitios octaédricos (Bozkurt, 2020; Karimzadeh et al., 2016; Kulal et al., 2011; Master et al., 2011; Ozkaya et al., 2009; P. R. Patil & Joshi, 2007). A diferencia del sustrato de vidrio, las tres películas depositadas sobre acero muestran bandas más intensas asociadas a grupos hidroxilo; estos grupos funcionales habitualmente se encuentran en películas sintetizadas por la técnica SILAR (Dubal et al., 2010; Kulal et al., 2011; U. M. Patil et al., 2009). Las bandas en $\sim 1629\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3425\text{ cm}^{-1}$ en los espectros se atribuyen a la flexión de -OH y al estiramiento de -OH de H_2O libres en la superficie de la

película, respectivamente (El Ghandoor et al., 2012; Jannah & Onggo, 2019; Karimzadeh et al., 2016; Kulal et al., 2011; López et al., 2021; Nalbandian et al., 2016; P. R. Patil & Joshi, 2007; Singh & Goswami, 2021). También, las bandas en $\sim 1073\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 866\text{ cm}^{-1}$ al igual que en la película de 15 ciclos depositada sobre vidrio se atribuye a las vibraciones de flexión de -OH con átomos de Fe (Kulal et al., 2011).

Tabla 11. Modos vibraciones presentes en los espectros FTIR de las películas delgadas de Fe_3O_4 .

Sustrato	Vidrio			Acero inoxidable		
Modo vibracional	15 ciclos (cm^{-1})	45 ciclos (cm^{-1})	60 ciclos (cm^{-1})	15 ciclos (cm^{-1})	45 ciclos (cm^{-1})	60 ciclos (cm^{-1})
-OH	3658	1629	1629	3425, 1624	3425, 1629	3433, 1630
C-H	2924	2924		2947	2905	2898
Fe-OH	1243, 946, 770	1262	1262	1272, 1073, 802	1061, 874	1054, 866
Fe-O (tetraédrico)	584	584	583	574	591	591
Fe-O (octaédrico)	467	418	476		394	439

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan los valores específicos de las posiciones de los modos de vibración presentes en los espectros de las películas delgadas de Fe_3O_4 depositadas en los sustratos de vidrio y acero inoxidable. Los valores en los que se posicionan las bandas asociadas a los distintos grupos funcionales se encuentran en intervalos conocidos para el Fe_3O_4 , y entre ambos sustratos se diferencian en las posiciones de los enlaces Fe-O de los sitios octaédricos. Cabe destacar que, en la película de 15 ciclos sobre acero, se encuentra desplazada la banda asociada al modo de vibración del Fe-O en los sitios octaédricos. El desplazamiento se puede relacionar con una distorsión en la red del material (Ananth et al., 1998). Por medio de las técnicas de XRD y Raman, ya se confirmó el crecimiento de las películas de Fe_3O_4 ; en FT-IR se encontraron las bandas asociadas a Fe_3O_4 , por lo que también se podría confirmar su presencia en ambos sustratos. Sin embargo, en el caso de la película de 15 ciclos sobre vidrio y las 3 películas depositadas sobre acero, se resalta la naturaleza hidratada de las muestras con la aparición de los grupos hidroxilo. Esto puede indicar que existe una influencia del sustrato en el crecimiento de las películas.

4.5 Estudio de la composición química por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se utilizó la técnica de XPS para analizar la composición química de las películas de Fe_3O_4 , los estados de oxidación del hierro, así como la identificación de las especies formadas en el crecimiento de la película delgada (posible oxidación o formación de hidróxidos). Por lo que se seleccionaron las muestras en el

sustrato de vidrio de menor y mayor número de ciclos SILAR. Además, se analizaron las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR depositadas en el sustrato de acero inoxidable. En primer lugar, la Figura 33 presenta los espectros generales de las películas de 15 y 60 ciclos de Fe_3O_4 obtenidas sobre sustratos de vidrio. Se pueden observar las señales de fotoionización correspondientes a los niveles del hierro (2p, 3s y 3p), oxígeno (1s) y carbón (1s). Además, se distinguen las señales Auger del oxígeno (OKLL) y del hierro (Fe LMM), corroborando el entorno químico para un óxido de hierro en ambas películas (Lesiak et al., 2019).

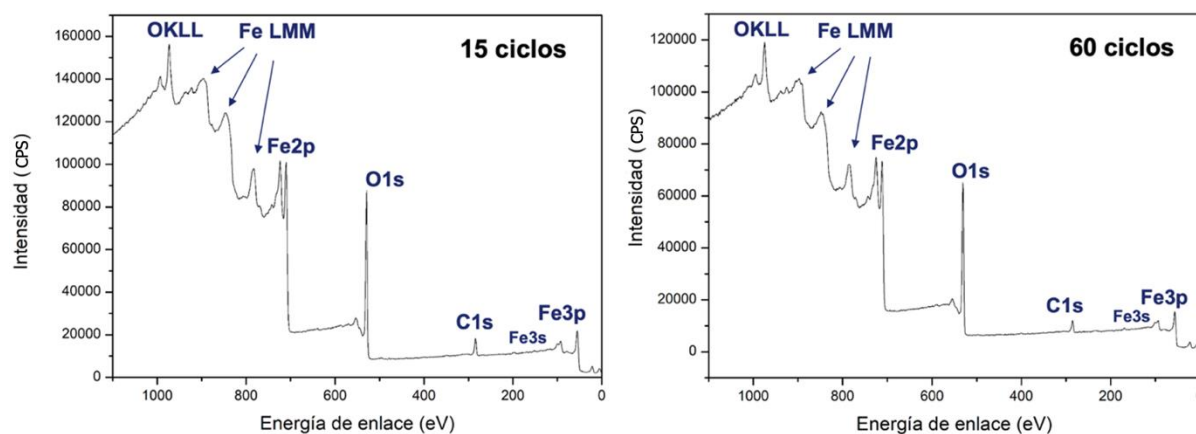


Figura 33. Espectros generales de XPS obtenidos para las películas de Fe_3O_4 de 15 ciclos SILAR y 60 ciclos SILAR en sustratos de vidrio.

En la Figura 34 se presentan los espectros de alta resolución de Fe 2p, Fe 3p y O 1s obtenidos para las películas de 15 y 60 ciclos sobre sustratos de vidrio. La región del espectro Fe 2p se caracteriza por el doblete Fe $2p_{3/2}$ y Fe $2p_{1/2}$ del acoplamiento espín-órbita (Kouotou et al., 2018). En ambas películas se observa el perfil del espectro esperado, donde el pico Fe $2p_{3/2}$ es más angosto e intenso, y con mayor área en comparación al pico del Fe $2p_{1/2}$. Los valores en los que se posicionan los picos Fe $2p_{3/2}$ y Fe $2p_{1/2}$ para la película de 15 ciclos son 710.44 eV y 723.90 eV respectivamente, con una energía de separación de 13.46 eV. Para el caso de la película de 60 ciclos, los picos Fe $2p_{3/2}$ y Fe $2p_{1/2}$ se sitúan en 710.62 eV y 724.13 eV respectivamente, con una energía de separación de 13.51 eV.

Las posiciones de los picos en las películas de 15 y 60 ciclos, están en el rango de valores reportados de acuerdo con la formación de Fe_3O_4 (Guan et al., 2020; Joong Kim et al., 2000; M. Kim & Kim, 2017; Y. Liu et al., 2016). Las distinciones que se encuentran entre estos dos espectros son la energía de separación del doblete. La energía de separación del doblete para Fe_3O_4 se reporta en 13.5 y 13.9 eV (Allen et al., 1974; Mills & Sullivan, 1983).

Con relación al espectro de alta resolución del Fe 3p (Figura 34), las películas de 15 y 60 ciclos exhiben un pico situado en 55.3 eV y 55.4 eV respectivamente. Estos valores concuerdan con los reportados para Fe_3O_4 (Petran et al., 2018; Ruby et al., 2000). Por su parte, el espectro de alta resolución del O 1s (Figura 34), muestra su pico característico a 529.7 eV y 529.8 eV para la película de 15 y 60 ciclos respectivamente (Aronniemi et al., 2007).

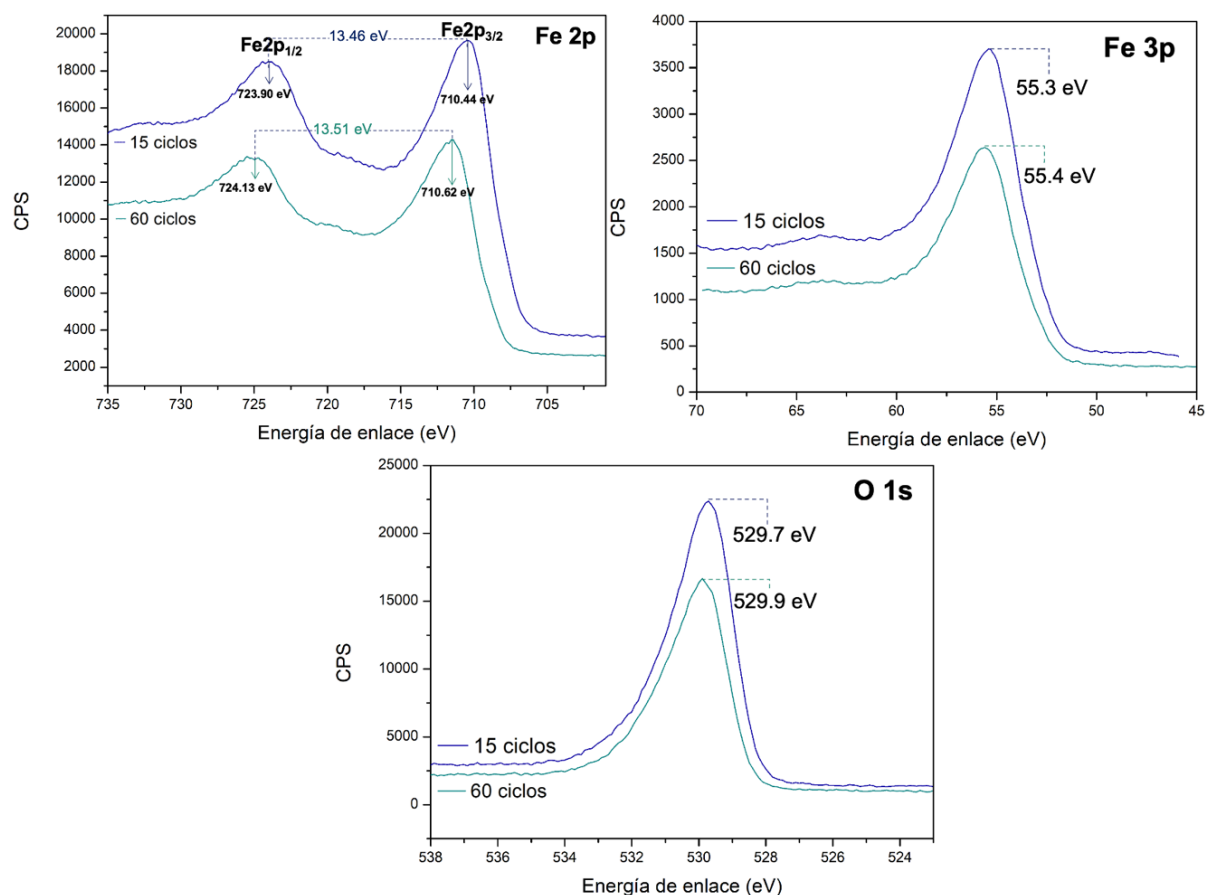


Figura 34. Espectros de XPS de alta resolución de energía de las películas de Fe_3O_4 (15 y 60 ciclos SILAR) sobre sustratos de vidrio de las señales: Fe 2p, Fe 3p y O 1s.

Ahora bien, los espectros Fe 2p de alta resolución de Fe_3O_4 pueden presentar cambios en cuanto a la química del material debido al estado de oxidación del hierro (Fe^{2+} o Fe^{3+}), al entorno estructural en relación a los sitios octaédrico o tetraédrico que pueden ocupar los iones, y a las contribuciones del desorden cristalino que se pueden analizar con el espectro O 1s (Poulin et al., 2010). Por lo anterior, se realizó la deconvolución de los espectros Fe 2p (Figura 35) para las películas delgadas de 15 y 60 SILAR sobre sustratos de vidrio. Las contribuciones de cada espectro fueron asociadas considerando lo reportado en la literatura (Biesinger et al., 2011; Eltouny & Ariya, 2014; Grosvenor et al., 2004; T.-C. Lin et al., 1997).

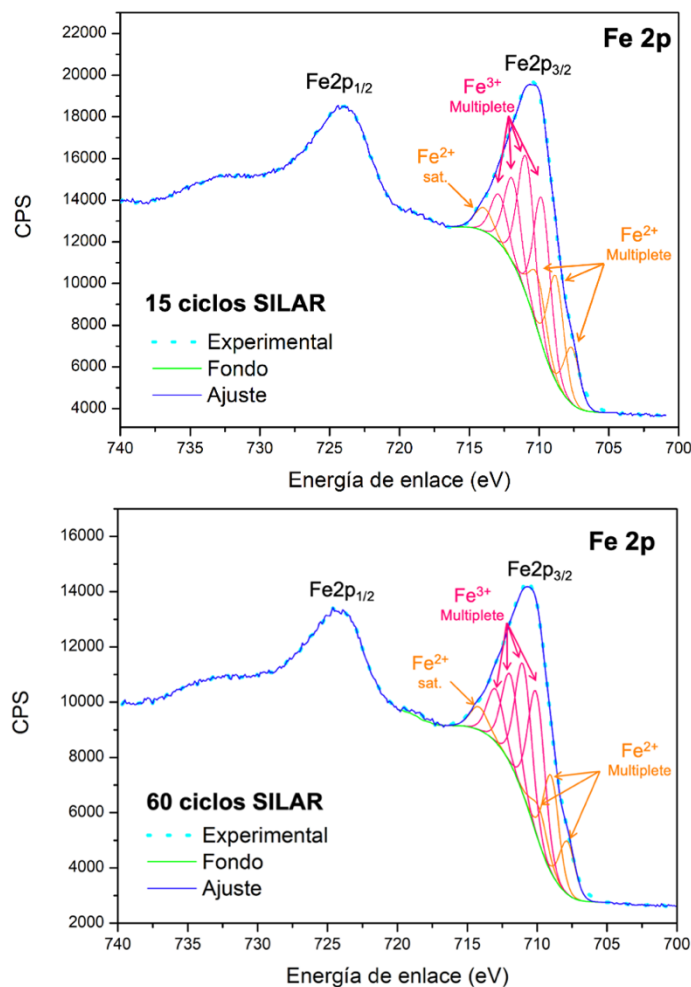


Figura 35. Espectros de XPS de alta resolución de energía del Fe 2p para las películas de Fe₃O₄: 15 ciclos SILAR y 60 ciclos SILAR en el sustrato de vidrio.

Con el análisis procedente de la deconvolución, los espectros de Fe2p se asociaron a estados de multiplete de un mismo estado de oxidación: Fe³⁺ en energías de enlace mayores y Fe²⁺ en energías de enlace menores (Figura 35). Los espectros se ajustaron en una combinación de ambos estados, donde destaca un pico del multiplete Fe²⁺ en ~709 eV que no se superpone con otros en ambas películas que confirma la presencia de Fe₃O₄ (Biesinger et al., 2011; Grosvenor et al., 2004). Los valores de las energías de enlace en la que se posiciona cada pico que conforman estos multipletes se muestran en la Tabla 12.

En resumen, los picos teóricos del multiplete para Fe₃O₄ aparecen en ambos espectros a energías de enlace muy cercanas. En la estructura de la magnetita (Fe₃O₄) la relación Fe²⁺: Fe³⁺ es de 1:2 (Guan et al., 2020; Tiwari, Prakash, et al., 2007). A partir del área de cada multiplete asociado a cada estado de oxidación del hierro (Tabla 12) se calculó el porcentaje de cada uno de ellos para cada película. En la

película de 15 ciclos se calculó un porcentaje de ocupación de 35.59% para Fe^{2+} y de 64.41% para Fe^{3+} , y un porcentaje de ocupación de 32.35% para Fe^{2+} y de 67.66% para Fe^{3+} en la película de 60 ciclos. Se determinó que la relación de Fe^{3+} a Fe^{2+} en la película de 15 ciclos es 1.81, mientras que en la película de 60 ciclos la relación es de 2.09, confirmando la estequiometría de la magnetita. Por lo tanto, podemos observar que en la película de 15 ciclos SILAR puede no estar completamente formado el óxido de hierro y que al crecer la película hasta 60 ciclos en un sustrato de vidrio se encuentre ya formado la fase Fe_3O_4 . De acuerdo con los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización Raman y FT-IR, se presentan evidencias de una mezcla de la magnetita con un hidróxido de hierro en la película de 15 ciclos.

Tabla 12. Ajuste XPS de los picos para las señales Fe 2p de las películas de Fe_3O_4 de 15 y 60 ciclos SILAR sobre sustratos de vidrio.

15 ciclos SILAR								
	<i>Fe 2p_{3/2}</i>							
	<i>Pico 1</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 2</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 3</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 4</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 5</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 6</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 7</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 8</i> <i>Fe²⁺sat.</i>
BE (eV)	707.66	708.79	710.09	709.78	710.93	711.90	712.85	713.96
Área bajo la curva	3831.67	7178.18	3998.01	10695.15	10105.32	6158.76	3540.69	1846.64
% Atómico	8.09	15.16	8.45	22.58	21.34	13.01	7.48	3.89
60 ciclos SILAR								
	<i>Fe 2p_{3/2}</i>							
	<i>Pico 1</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 2</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 3</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 4</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 5</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 6</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 7</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 8</i> <i>Fe²⁺sat.</i>
BE (eV)	707.84	709.00	709.81	710.05	710.98	711.93	712.97	714.17
Área bajo la curva	2714.02	4999.86	1903.46	7882.64	7216.31	4940.00	2921.53	1361.53
% Atómico	8.00	14.73	5.61	23.23	21.26	14.56	8.61	4.01

Se analizaron también por XPS las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR crecidas sobre sustratos de acero inoxidable. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** presenta los espectros generales para las tres películas, donde podemos observar las señales de fotoionización correspondientes a los niveles del hierro (2p, 3s y 3p), oxígeno (1s), carbón (1s), cromo (2p), silicio (2s) y se distinguen las señales Auger del oxígeno (OKLL). La presencia de cromo y silicio proviene del sustrato de acero inoxidable utilizado (Hryniewicz et al., 2008). Con excepción del cromo y silicio, las tres películas crecidas sobre el sustrato de acero muestran que se tiene el entorno químico de un óxido de hierro. Los espectros XPS presentan cambios de acuerdo con el sustrato utilizado, ya que las intensidades y el perfil de los picos del sustrato de acero es distinto en comparación a los observados en el sustrato de vidrio (Figura 33).

En la Figura 37 se presentan los espectros de alta resolución para el Fe 2p, Fe 3p y O 1s de las películas de 15, 45 y 60 ciclos sobre los sustratos de acero inoxidable. En la región del espectro Fe 2p se observa el característico doblete Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}, que se presentan a 710.90 eV y 724.86 eV para la

película de 15 ciclos con una energía de separación de 13.96 eV, a 710.86 eV y 724.70 eV para la película de 45 con una energía de separación de 13.84 eV, y en la película de 60 ciclos se sitúan en 710.50 eV y 724.50 eV con una energía de separación de 14.00 eV. Las posiciones de los picos de las películas sintetizadas están en el rango de valores reportados de acuerdo con la formación tanto de Fe_3O_4 como de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Gao & Chambers, 1997; Guan et al., 2020; Joong Kim et al., 2000; M. Kim & Kim, 2017; Y. Liu et al., 2016; Y. Ma et al., 2021). Además, las tres películas muestran un pico adicional en 706.80 eV asociado a hierro metálico (Fe^0) (Graat & Somers, 1996; Joong Kim et al., 2000; Roosendaal et al., 1999).

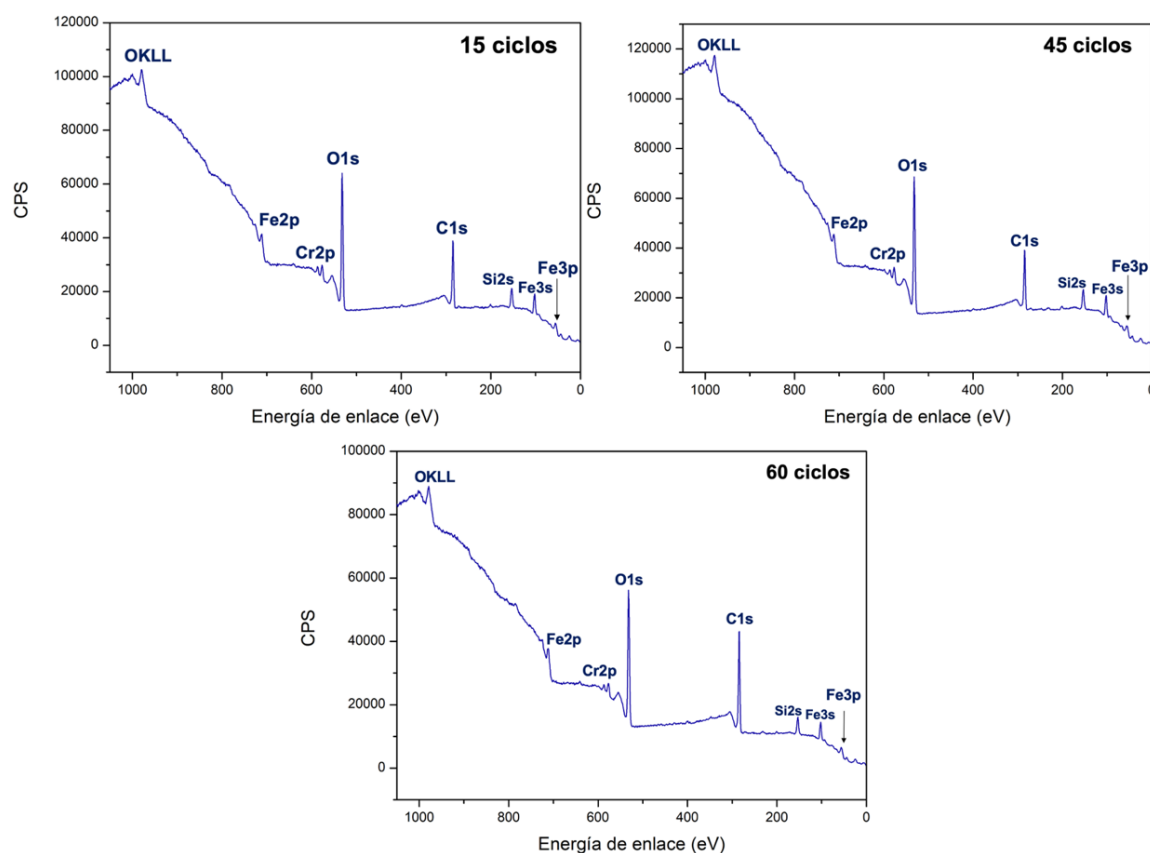


Figura 36. Espectro XPS obtenido en condiciones de resolución de baja energía para las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos SILAR, 45 ciclos SILAR y 60 ciclos SILAR sobre sustratos de acero inoxidable.

Considerando la presencia de cromo y silicio en los espectros generales (**iError! No se encuentra el origen de la referencia.**) se puede asumir que el hierro metálico detectado proviene del sustrato de acero inoxidable debido a la porosidad aparente de la película depositada por la técnica SILAR. Las diferencias que se observan entre los tres espectros se encuentran en las variaciones de las posiciones de los dobletes y sus energías de separación. Las películas de 15 y 45 ciclos, están posicionadas hacia energías

de enlace ligeramente mayor que la película de 60 ciclos; esta última, tiene la separación mayor. El pico del Fe^0 disminuyen su intensidad conforme se aumenta el depósito de material.

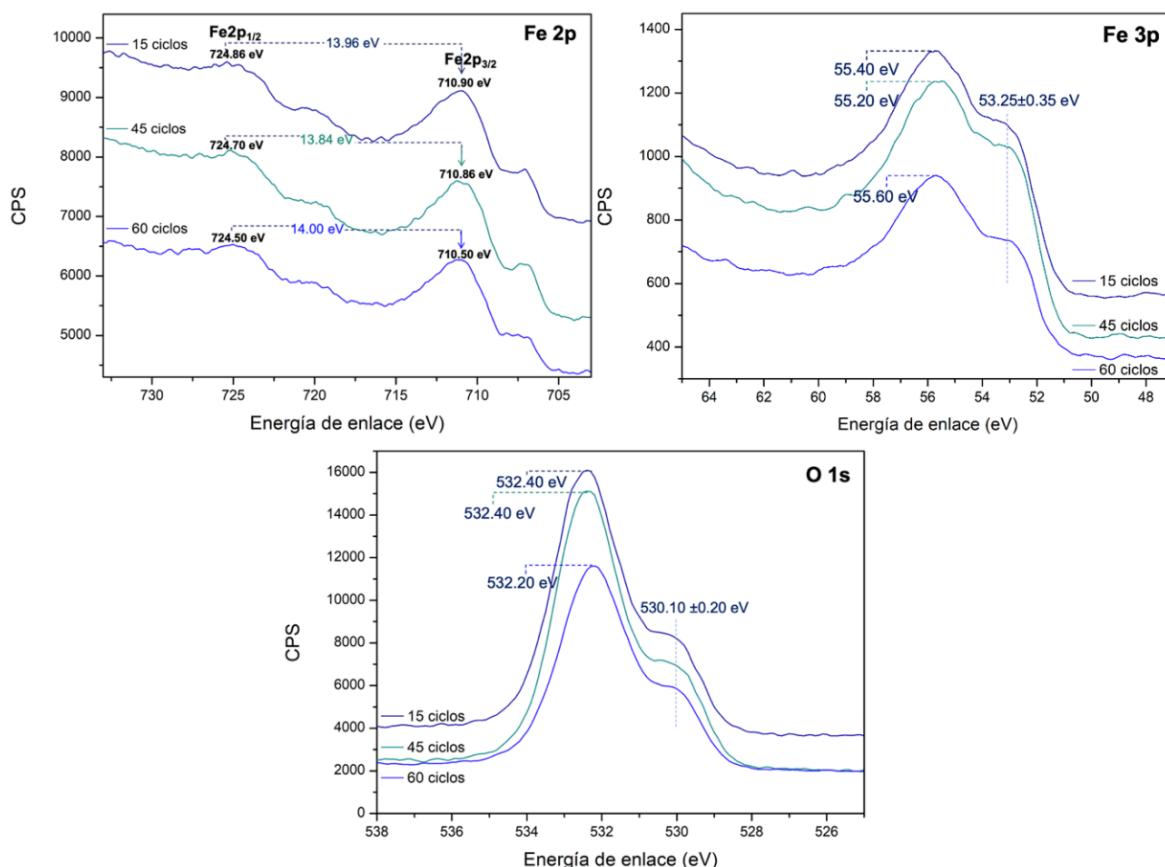


Figura 37. Espectros de XPS de alta resolución de energía de las películas de Fe_3O_4 (15, 45 y 60 ciclos SILAR) de las señales de Fe 2p, Fe 3p y O 1s, sobre sustratos de acero inoxidable.

La Figura 37 muestra también el espectro de alta resolución del Fe 3p. Las películas de 15, 45 y 60 ciclos presentan un pico máximo situado en 55.4 eV, 55.2 eV y 55.6 eV, respectivamente. Estos valores son cercanos a los reportados en la literatura y se observa la presencia de un hombro a 53.25 eV, que se asocia a una mayor presencia de Fe^{2+} (Petran et al., 2018; Ruby et al., 2000). Por último, la Figura 37 muestra el espectro de alta resolución del O 1s para las tres películas, donde se presenta el pico característico en ~ 530 eV correspondiente a las contribuciones del oxígeno en el óxido de hierro. Además, en los tres espectros aparece un pico de mayor intensidad situado en ~ 532.40 eV asignado al oxígeno en el grupo hidroxilo (OH^-) (Aronniemi et al., 2007; Guan et al., 2020; Kouotou et al., 2018; T.-C. Lin et al., 1997; Selvaraj et al., 2016). La mayor presencia de grupos OH^- en los sustratos de acero inoxidable se manifiesta también en los resultados de los espectros por FT-IR.

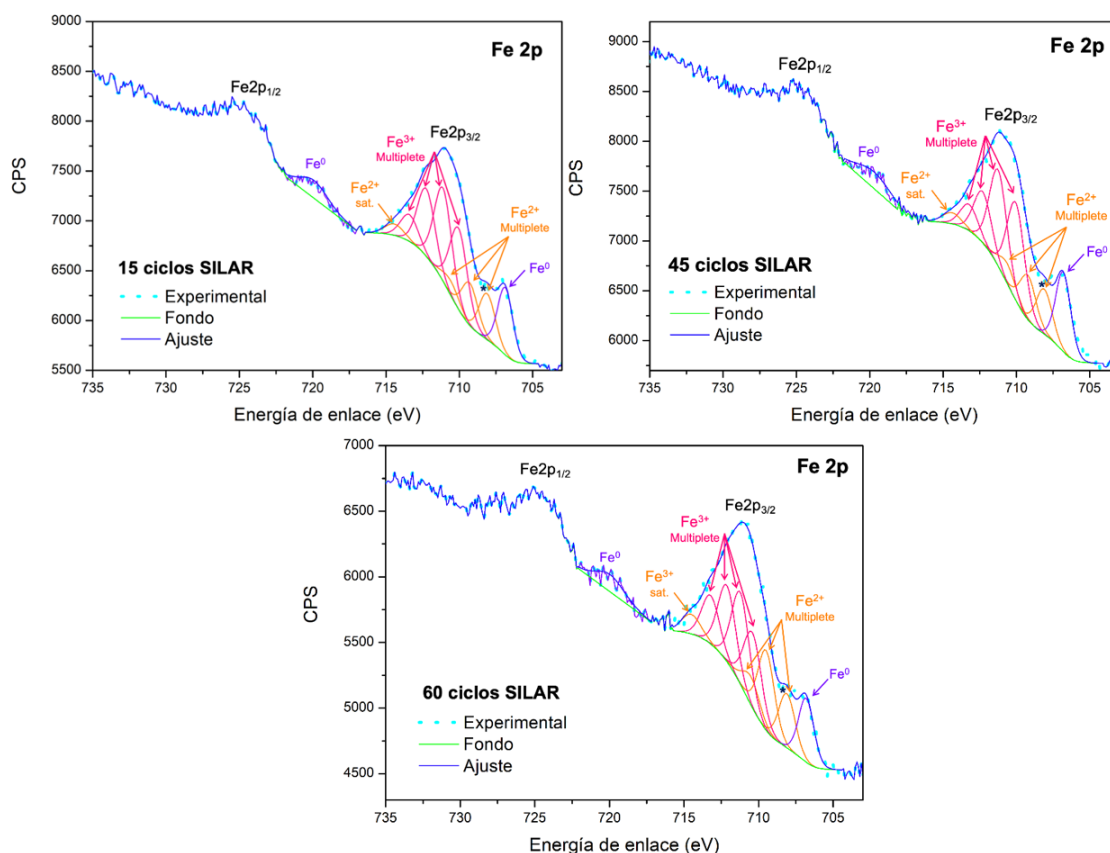


Figura 38. Espectros de XPS de alta resolución de energía del Fe 2p para las películas de Fe_3O_4 de 15 ciclos SILAR, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en el sustrato de acero inoxidable.

En la **Figura 38** se puede observar la deconvolución llevada a cabo en los espectros de Fe2p, donde se asociaron a estados de multiplete de un mismo estado de oxidación: Fe^{3+} en energías de enlace mayores y Fe^{2+} en energías de enlace menores y un pico para Fe^0 . También se observa la contribución del Fe^0 en el doblete $\text{Fe}2p_{1/2}$. Al igual que en los depósitos sobre los sustratos de vidrio, se destaca un pico del multiplete Fe^{2+} en la misma posición de ~ 709 eV que no se superpone con otros (Biesinger et al., 2011; Grosvenor et al., 2004). En la Tabla 13 se muestran los valores de las energías de enlace en la que se posiciona cada pico que conforman estos multipletes. Los picos teóricos del multiplete para Fe_3O_4 aparecen en ambos espectros y los valores de los ajustes son muy parecidos entre las películas.

A partir del área de cada multiplete asociado a cada estado de oxidación del hierro (Tabla 13) se calculó el porcentaje de cada uno de ellos para cada película. En la película de 15 ciclos se calculó un porcentaje de ocupación de 24.86% para Fe^{2+} y de 61.84% para Fe^{3+} , un porcentaje de ocupación de 25.07% para Fe^{2+} y de 59.83% para Fe^{3+} en la película de 45 ciclos, así como un porcentaje de ocupación de 33.29% para Fe^{2+} y de 56.16% para Fe^{3+} en la película de 60 ciclos. Se determinó que la relación de Fe^{3+}

a Fe^{2+} en la película de 15 ciclos es 2.48, la película de 45 ciclos guarda la relación 2.38, mientras que en la película de 60 ciclos la relación fue de 1.69. Las películas no guardan la relación 1:2 de la estequiometría para la magnetita, puede ser a causa de la formación de una película de óxido pasivo debido a la oxidación del sustrato (Jung et al., 2012; Natarajan et al., 2009). La película de 60 ciclos fue la que conservó la relación más cercana de Fe_3O_4 y la que además presenta el porcentaje de ocupación más bajo para Fe^0 , como se observa en la Tabla 13.

Tabla 13. Ajuste XPS de los picos para las señales Fe 2p de las películas de Fe_3O_4 de 15, 45 y 60 ciclos SILAR sobre sustratos de acero inoxidable.

15 ciclos SILAR									
<i>Fe 2p_{3/2}</i>									
	<i>Pico 1</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 2</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 3</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 4</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 5</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 6</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 7</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 8</i> <i>Fe²⁺sat.</i>	<i>Pico 9</i> <i>Fe⁰</i>
BE (eV)	708.10	709.29	710.57	710.10	711.11	712.26	713.41	714.43	706.86
Área bajo la curva	647.64	599.94	225.55	1246.77	1430.57	1039.10	411.41	186.20	888.40
% Atómico	9.70	8.99	3.38	18.68	21.43	15.57	6.16	2.79	13.31
45 ciclos SILAR									
<i>Fe 2p_{3/2}</i>									
	<i>Pico 1</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 2</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 3</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 4</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 5</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 6</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 7</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 8</i> <i>Fe²⁺sat.</i>	<i>Pico 9</i> <i>Fe⁰</i>
BE (eV)	708.10	709.20	710.60	710.04	711.23	712.30	713.22	714.39	706.80
Área bajo la curva	632.55	624.27	310.50	1499.67	1479.10	787.37	403.32	183.79	1049.75
% Atómico	9.01	8.96	4.46	21.52	21.22	11.30	5.79	2.64	15.06
60 ciclos SILAR									
<i>Fe 2p_{3/2}</i>									
	<i>Pico 1</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 2</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 3</i> <i>Fe²⁺</i>	<i>Pico 4</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 5</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 6</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 7</i> <i>Fe³⁺</i>	<i>Pico 8</i> <i>Fe²⁺sat.</i>	<i>Pico 9</i> <i>Fe⁰</i>
BE (eV)	708.10	709.48	710.49	710.40	711.22	712.13	713.22	714.52	706.80
Área bajo la curva	582.29	857.76	331.75	877.60	1069.88	887.56	565.62	244.32	639.48
% Atómico	9.62	14.16	5.48	14.49	17.67	14.66	9.34	4.03	10.56

El sustrato de acero inoxidable influyó significativamente en los espectros de las películas depositadas, en comparación a los espectros de las películas depositadas sobre vidrio. Con XRD, RAMAN y FT-IR, ya se confirmó la presencia de Fe_3O_4 . Por XPS se encontró la combinación de estados de oxidación Fe^{3+} y Fe^{2+} para Fe_3O_4 . Podemos concluir que se tienen películas hidratadas y porosas o con huecos, por lo que se detecta Fe^0 . Con respecto a las películas depositadas sobre vidrio, se encontró que en la película de 15 ciclos puede no estar formado completamente el óxido de hierro, pero a medida que la película crece hasta 60 ciclos la fase Fe_3O_4 se encuentra mayormente presente.

Cabe resaltar, que el análisis detallado de los espectros XPS del hierro se vuelve complejo a causa del acoplamiento espín-orbita, los múltiples estados de oxidación y su estructura satelital. Esto complica el análisis cuantitativo y la determinación de las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} (T.-C. Lin et al., 1997). Por

lo que no se calculó la contribución catiónica del material ni el grado de inversión de la estructura de espinela.

4.6 Caracterización electroquímica de Fe_3O_4 por medio de Voltamperometría Cíclica

A continuación, se discutirán los resultados obtenidos de la caracterización por voltamperometría cíclica (CV) de las películas delgadas de Fe_3O_4 , depositadas en el sustrato de acero inoxidable. En primer lugar, se presentarán los voltamperogramas cíclicos de las películas de 15, 45 y 60 ciclos en los electrolitos: Na_2SO_4 1 M, Na_2SO_3 1 M, KOH 1M y KCl 1M. En segundo lugar, se analizarán los resultados de las contribuciones de la corriente al almacenamiento de energía de las muestras descritas anteriormente.

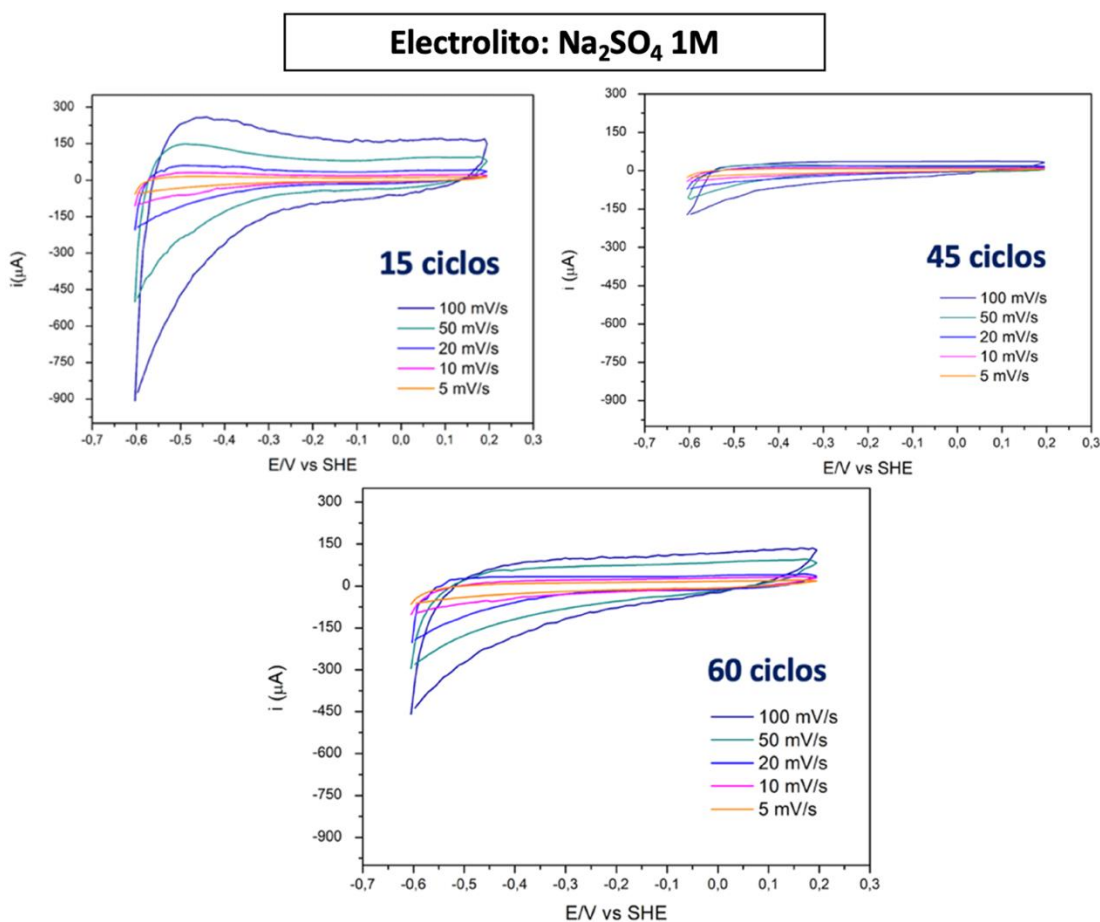


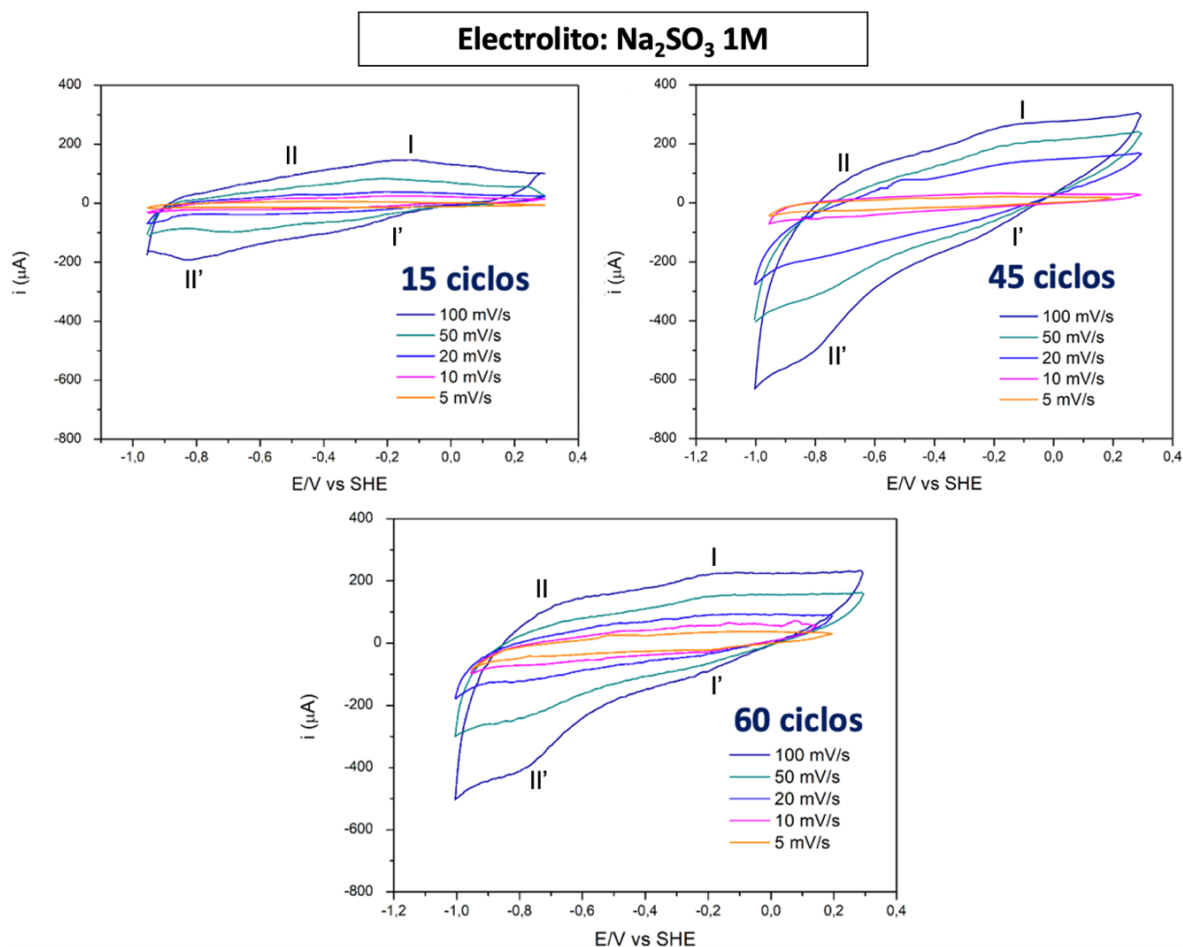
Figura 39. Voltamperometría cíclica de las películas delgadas de Fe_3O_4 de 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos en Na_2SO_4 1 M a distintas velocidades de barrido.

La Figura 39 muestra los voltamperogramas cíclicos para las películas de 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos, evaluadas en el electrolito Na_2SO_4 1M. Las curvas se encuentran a diferentes velocidades de barrido desde 5 a 100 mV/s, dentro de una ventana de potencial de -0.6 V a 0.2 V. Las películas de 45 y 60 ciclos exhiben un perfil CV casi rectangular, el cual es típico de un mecanismo de almacenamiento de doble capa (Dupont & Donne, 2015) y que se relaciona con el comportamiento propio de la magnetita (Fe_3O_4) en este electrolito neutro (S.-Y. Wang et al., 2006). El Na_2SO_4 no es un electrolito activo redox, el ion SO_4^{2-} es estable en la ventana de potencial y no participa en las reacciones redox (Zhai et al., 2018). En el caso particular de la película de 15 ciclos, se observa una contribución faradámica más pronunciada en el intervalo de -0.4V a -0.6V, adicional al comportamiento observado en las otras películas. El mayor intervalo de corriente obtenido de los voltamperogramas, que refleja el mayor almacenamiento de carga lo exhibe la película de 15 ciclos, seguida de la de 60 y por último la de 45 ciclos. Este comportamiento se puede asociar con la morfología de las películas ya que presentan un mecanismo de almacenamiento de doble capa que es superficial. De acuerdo con los resultados por AFM la película de 45 ciclos tiene una superficie más uniforme. Por el contrario la película de 15 ciclos presenta más relieve, que podría involucrar más área, hay

una mayor cantidad de grupos OH^- , y existe evidencia de una posible mezcla de fases. Todo lo anterior podría estar involucrado en su respuesta electroquímica.

Figura 40. Voltamperometría cíclica de las películas delgadas de Fe_3O_4 de 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en Na_2SO_3 1 M a distintas velocidades de barrido.

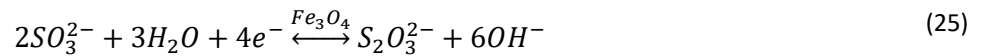
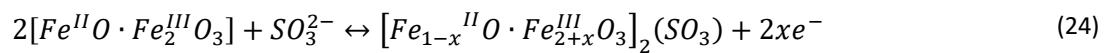
La Figura 40 muestra los voltamperogramas para las películas de 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos en Na_2SO_3 1M. Las curvas se encuentran a diferentes velocidades de barrido desde 5 a 100 mV/s, dentro de una ventana de potencial de -1 V a 0.2 V. Los voltamperogramas de las tres películas muestran un perfil rectangular y procesos faradáicos relacionados con un mecanismo de almacenamiento pseudocapacitivo; estos procesos se manifiestan en las curvas como las jorobas o protuberancias que no están definidas en un intervalo de potencial. La película de 15 ciclos exhibe dos procesos redox en -0.16 V/-0.11 V y -0.6 V/-0.83 V asociados a reacciones redox superficiales. Al aumentar la velocidad de barrido los procesos disminuyen gradualmente. En la película de 45 ciclos se observa dos procesos redox en -0.16 V/-0.21 V y -0.77 V/-0.75 V, que al aumentar la velocidad de barrido van separándose, además, el voltamperograma se va inclinando. Este comportamiento indica una resistencia iónica en el Fe_3O_4 . Con respecto a la película



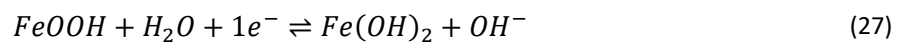
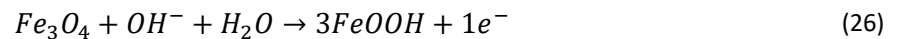
obtenida de 60 ciclos, los procesos asociados a pares redox se posicionan en -0.2 V/-0.18 V y -0.71 V/-0.75

V. Al igual que en la película de 45 ciclos, al aumentar la velocidad de barrido los procesos redox se van separando. La respuesta de la corriente en los voltamperogramas de las tres películas guarda relación con la cantidad de material depositado, donde la película de mayor espesor (60 ciclos) es la que presenta una respuesta mayor.

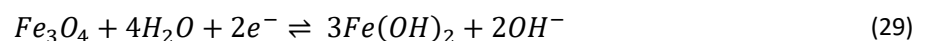
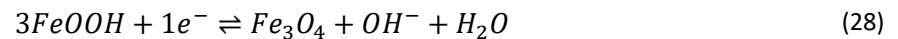
Los procesos pseudocapacitivos de la magnetita en este electrolito, surgen de la reacción redox entre Fe^{2+} y Fe^{3+} , donde la magnetita se oxida a hematita (ecuación 24) y la reacción redox superficial del azufre en forma de aniones sulfito; puesto que estos aniones presentan una adsorción específica sobre el óxido de hierro (ecuación 25) (Chen et al., 2009; L. Wang et al., 2014; X. Zhao et al., 2010):



En la Figura 41 se presentan los voltamperogramas obtenidos en un electrolito de KOH 1M, para las películas de 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos. Los voltamperogramas se encuentran a diferentes velocidades de barrido desde 5 a 100 mV/s, dentro de una ventana de potencial de -1.1 V a -0.3 V. En general, todas las películas presentan un perfil voltamperométrico muy similar entre sí, con procesos faradáicos asociados a un mecanismo de almacenamiento pseudocapacitivo. Dichos procesos se presentan como pares redox en -0.52 V/-0.4V y -0.85 V/-0.8 V para la película de 15 ciclos, -0.52 V/-0.4V y -0.85 V/-0.77 V para la película de 45 ciclos y en -0.52 V/-0.45V y -0.84 V/-0.77 V para la película de 60 ciclos. Estos procesos pueden surgir debido a una transición de fase del material del electrodo en la interfaz electrodo/electrolito en el medio alcalino (M. Kim & Kim, 2017; Malaie & Scholz, 2019). Es posible que el Fe_3O_4 se oxide a un oxihidróxido de hierro ($FeOOH$), y este se reduzca a un hidróxido de hierro II ($Fe(OH)_2$).



Por su parte, si se formara el Fe_3O_4 de nuevo, tendrían que ocurrir las siguientes reacciones:



Sin embargo, sería necesario caracterizar los electrodos con una técnica en operando para conocer realmente las especies formadas.

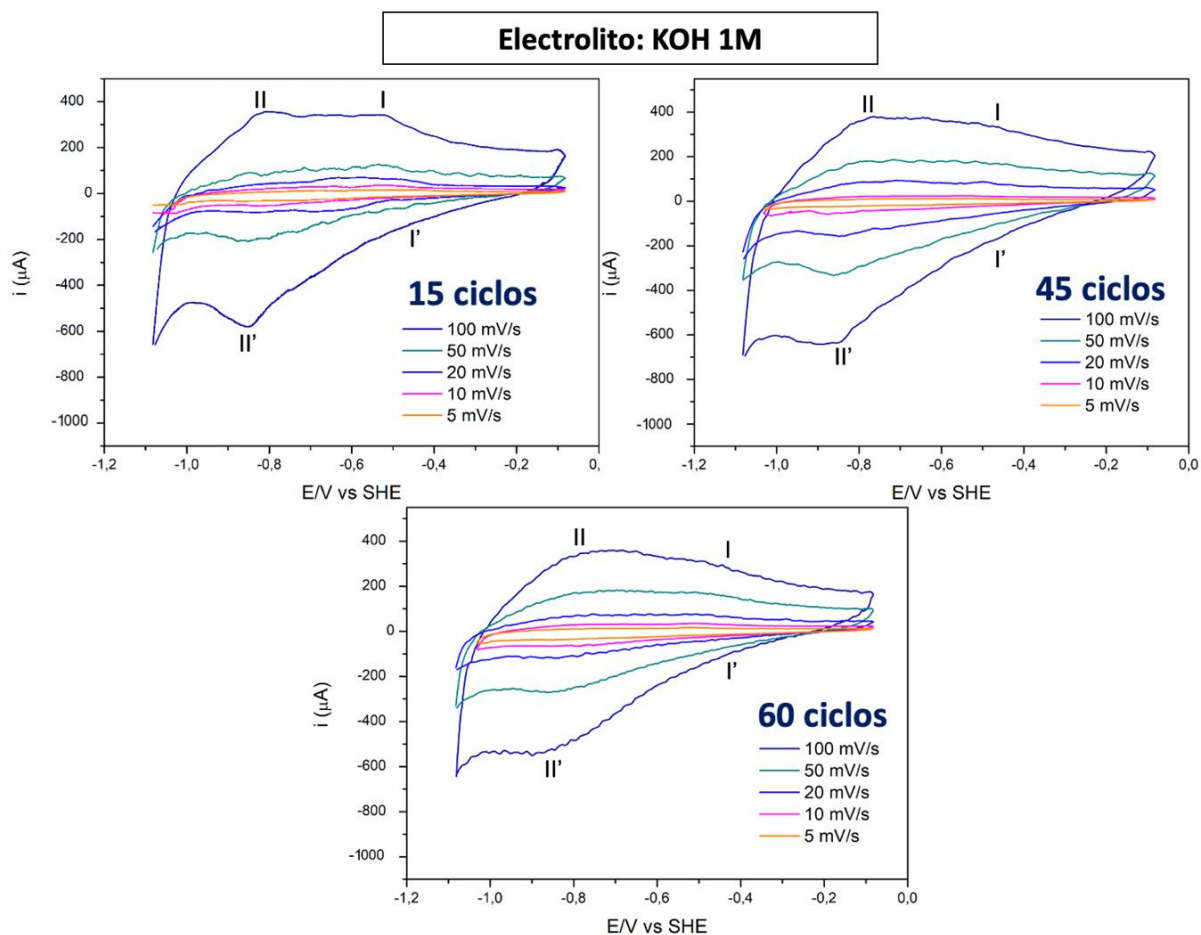


Figura 41. Voltamperometría cíclica de las películas delgadas de Fe₃O₄ DE 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en KOH 1 M a distintas velocidades de barrido.

En la Figura 42 se pueden observar los voltamperogramas obtenidos en el electrolito de KCl 1M para las películas obtenidas a 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos a una ventana de potencial de -1 V a 0 V. Las tres películas muestran un par redox en: -0.5 V/-0.75 V, -0.6 V/-0.75 V, así como -0.6 V/-0.75 V, respectivamente. La mayor respuesta de corriente denotada por un área mayor del voltamperograma, la presenta la película de 60 ciclos, seguida de la de 45 y por último la de 15 ciclos. Se puede observar que las películas tienen una relación con la cantidad de material depositado. Los procesos observados en los voltamperogramas pueden surgir a partir de la reacción redox reversible entre Fe^{2+} y Fe^{3+} del Fe_3O_4 (ecuación 30). Además, el electrolito KCl se disocia fácilmente en agua porque es una sal de ácido y base fuerte, por lo que es probable que los iones Cl^- se adsorban físicamente en la superficie del Fe_3O_4 (Thakur & Lokhande, 2017):

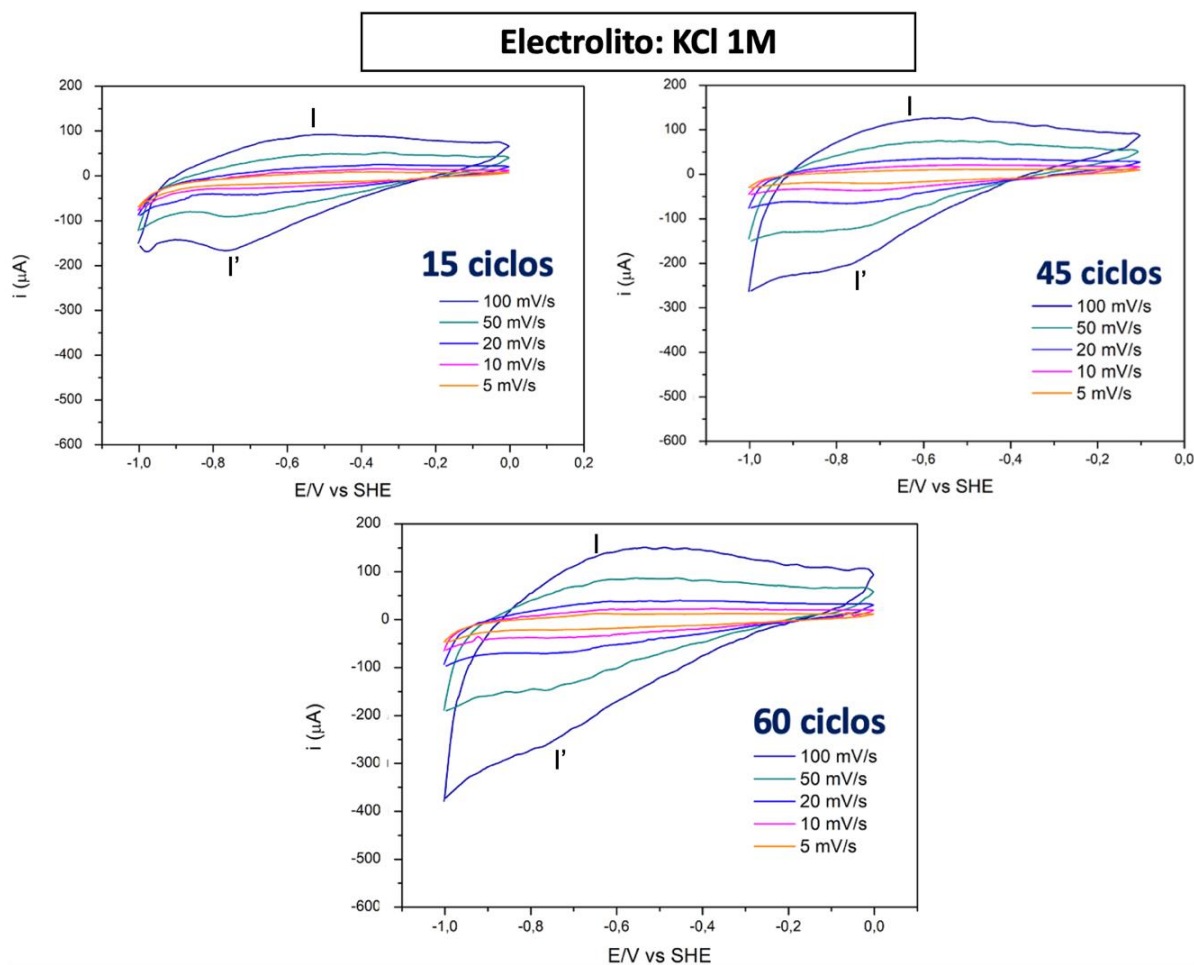
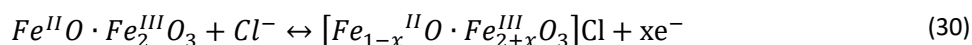


Figura 42. Voltamperometría cíclica de las películas delgadas de Fe_3O_4 de 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en KCl 1 M a distintas velocidades de barrido.

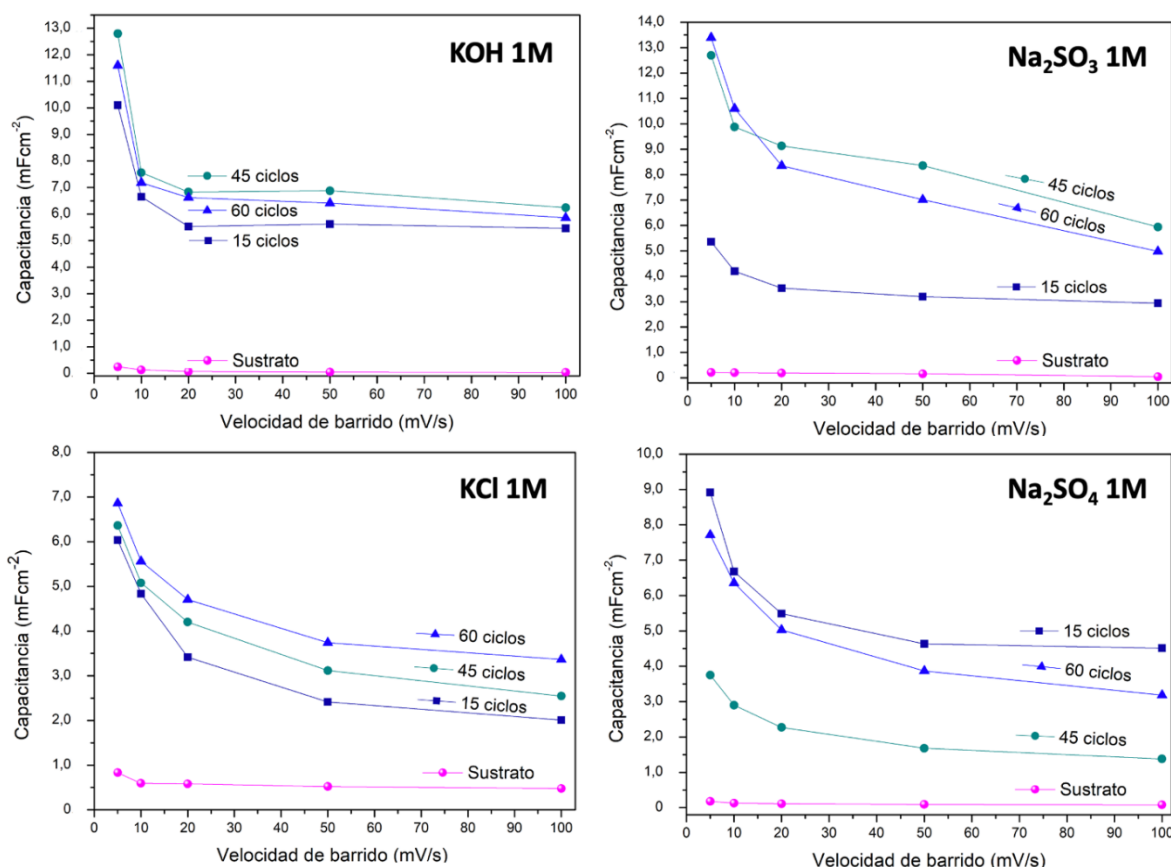


Figura 43. Valores calculados de la capacitancia en los sustratos de acero inoxidable de las películas delgadas de Fe₃O₄ de 15, 45 y 60 ciclos SILAR en los electrolitos KOH 1M, KCl 1M, Na₂SO₄ 1M y Na₂SO₃ 1M a distintas velocidades de barrido.

La Figura 43 proporciona los valores de capacitancia calculados para las películas de 15, 45 y 60 ciclos crecidas sobre sustratos de acero inoxidable, en todos los electrolitos estudiados (KOH 1M, KCl 1M, Na₂SO₄ 1M y Na₂SO₃ 1M). En general, se puede observar una mayor capacitancia a velocidades de barrido lentas (5-20 mV/s) en todos los electrolitos, que va disminuyendo al aumentar la velocidad de barrido hasta los 100 mV/s. Esta tendencia decreciente de la capacitancia sugiere que partes de la superficie de los electrodos son inaccesibles a velocidades de barrido más altas. Es decir, los sitios activos redox internos no son accesibles completamente al aumentar la velocidad de barrido y por lo tanto no participan en el almacenamiento de carga.

En particular, en el electrolito de KOH se puede observar que las películas muestran valores de capacitancia similares entre ellas, principalmente las películas de 45 y 60 ciclos. La película obtenida con 45 ciclos SILAR, presentó la mayor capacitancia de 12.80 mF/cm² a 5 mV/s. La magnetita se le conoce como un óxido metálico que interactúa con los aniones del electrolito en su mecanismo de almacenamiento de

carga (Malaie & Ganjali, 2021). Por lo tanto, un electrolito con el mismo catión, pero diferente anión como el KCl, fue empleado para su estudio electroquímico. En este caso, el sustrato de acero inoxidable tiene cierta actividad en el electrolito, pero al incorporar las capas delgadas de Fe_3O_4 la capacitancia aumenta en todos los electrodos estudiados y muestra la misma tendencia en todas las velocidades de barrido empleadas. El electrodo con 60 ciclos mostró los valores de capacitancia mayores, a 5 mV/s se calculó un valor de 6.68 mF/cm².

En la Figura 43, también se muestran los valores de capacitancia de las tres películas estudiadas en el electrolito neutro Na_2SO_4 . Se puede observar que a velocidades de barrido bajas (5 y 10 mV/s), los valores de capacitancia para la película de 60 ciclos fueron de hasta 7.72 mF/cm² que al aumentar la velocidad de barrido baja hasta alrededor de los 4 mF/cm². La película de 15 ciclos presenta valores ligeramente mayores a partir de los 20 mV/s, mientras que la película de 45 ciclos es la que menores valores de capacitancia presentó. Finalmente, en el Na_2SO_3 se presentaron los mayores valores de capacitancia para los electrodos con 60 y 45 ciclos SILAR, las cuales fueron películas estructuralmente muy parecidas. La capacitancia máxima fue para la película de 60 ciclos con un valor de 13.40 mF/cm² a 5 mV/s. La capacitancia mejorada puede ser resultado de las reacciones adicionales provocadas por los iones sulfito.

4.6.1 Contribuciones de los mecanismos de almacenamiento de energía

La capacitancia total de un electrodo se puede dividir en dos procesos: uno es el proceso electroquímico rápido que incluye la adsorción y desorción de iones (es decir, la doble capa eléctrica) y la reacción faradaica rápida de especies redox. El otro proceso está controlado por la difusión de iones en el material del electrodo, así como en el electrolito (Lan et al., 2018). Las contribuciones específicas a los mecanismos de almacenamiento de energía se ejemplifican con los voltamperogramas a una velocidad de barrido de 10 mV/s (Figura 44) para las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR evaluadas en el electrolito Na_2SO_4 1M. Se compara el perfil de voltaje de las corrientes dependientes, así como independientes de la difusión, con las corrientes totales obtenidas. Los gráficos muestran un buen ajuste de los cálculos realizados con los datos experimentales en las tres películas. Se observa una mayor contribución de la corriente independiente de la difusión en las películas más delgadas, y, por el contrario, una mayor contribución de la corriente dependiente de la difusión en las películas con mayor número de ciclos SILAR.

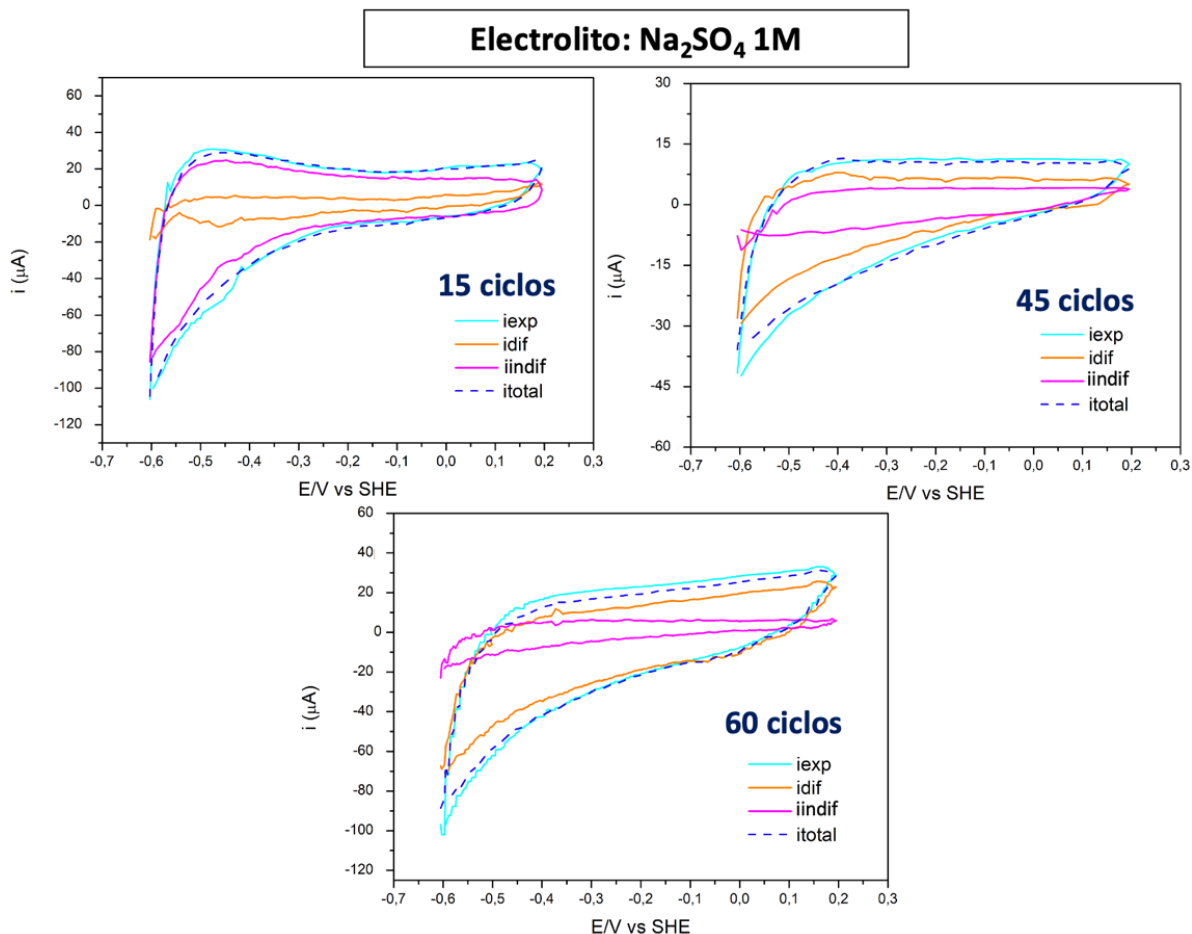


Figura 44. Voltamperogramas cíclicos de las películas de Fe₃O₄: 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR que representan las contribuciones dependiente e independiente de la difusión, calculadas en Na₂SO₄ 1 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

La Figura 45 muestran el porcentaje de la contribución de la corriente controlada por la difusión respecto a la carga total almacenada a 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s. Para la película de Fe₃O₄ de 15 ciclos, la respuesta de la corriente total surge principalmente por una contribución independiente de la difusión. Donde a 5 mV/s y 100 mV/s se encontró que los procesos rápidos contribuyeron con el 74.4% y 93.1% del almacenamiento total, respectivamente. Por su parte, en las películas de 45 y 60 ciclos, la respuesta de la corriente total surge principalmente de los procesos controlados por la difusión de iones. Para la película de 45 ciclos, a 5 mV/s y 100 mV/s se encontró que los procesos controlados por la difusión contribuyeron con el 75.5% y 40.9% del almacenamiento total, respectivamente. Mientras que, para la película de 60 ciclos, a 5 mV/s y 100 mV/s los efectos controlados por la difusión contribuyeron con el 84.6% y 55.1% del almacenamiento total, respectivamente. A medida que se va aumentando la velocidad de barrido, las contribuciones independientes de la difusión comienzan a tener más influencia en el mecanismo de almacenamiento.

El comportamiento anterior guarda relación con lo reportado en la literatura (Dupont et al., 2018; R. Li & Liu, 2014; John Wang et al., 2007). Para el caso de velocidades de barrido rápidas, el mecanismo de almacenamiento de carga es dominado por el almacenamiento capacitivo de doble capa en la superficie de fácil acceso del electrodo. Mientras tanto, para velocidades de barrido intermedias, el almacenamiento de energía es originado por una combinación del almacenamiento de carga de doble capa y la contribución de los procesos de difusión. Para el caso de velocidades de barrido lentas, la contribución principal se debe a los procesos de difusión. Este mecanismo depende de la capacidad de un ion para desolvatarse e insertarse en la mayor parte del electrodo (Dupont et al., 2018).

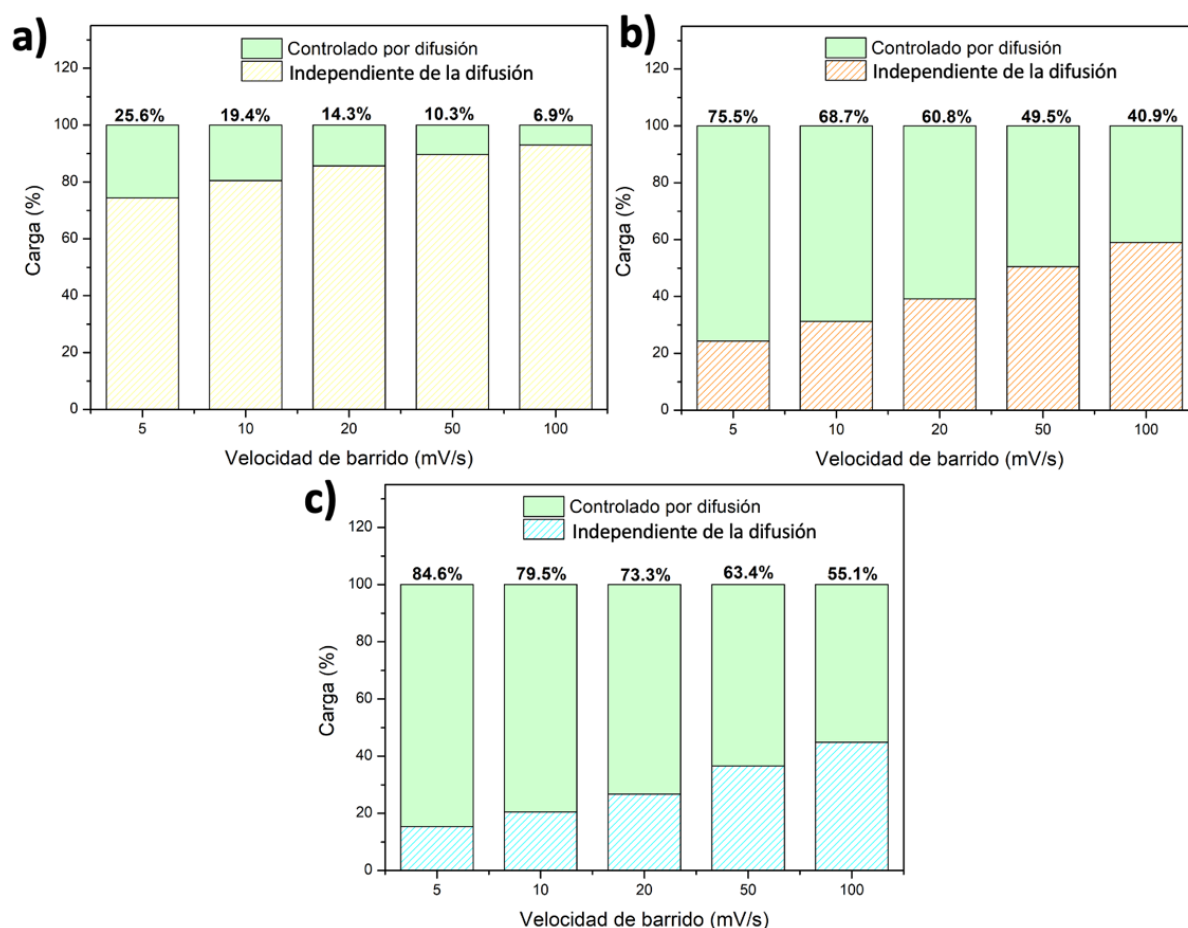


Figura 45. Contribución de la corriente dependiente e independiente de la difusión de las películas de Fe_3O_4 : a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en Na_2SO_4 1 M a diferentes velocidades de barrido.

Por otra parte, el parámetro b se utiliza para proporcionar información acerca de las reacciones electroquímicas (como se describió en la sección 3.4.4). Hay dos condiciones bien definidas, $b=0.5$ y $b=1$. Un valor b de 1, se refiere a contribuciones rápidas con actividades cercanas a la superficie. Mientras que

un valor b de 0.5, representa los procesos lentos faradáicos controlados por difusión que se producen en el material en bulto (J. Liu et al., 2018). Los valores calculados del parámetro b se muestran en la Figura 46. El parámetro b promedio fue 0.91, 0.76 y 0.67, para las películas de 15, 45 y 60 ciclos, respectivamente. Los valores se encontraron constantes en el intervalo de potencial evaluado. Estos resultados confirman la mayor contribución de los procesos superficiales en las películas más delgadas y una contribución mixta entre los procesos rápidos y lentos en las películas más gruesas en el electrolito Na_2SO_4 .

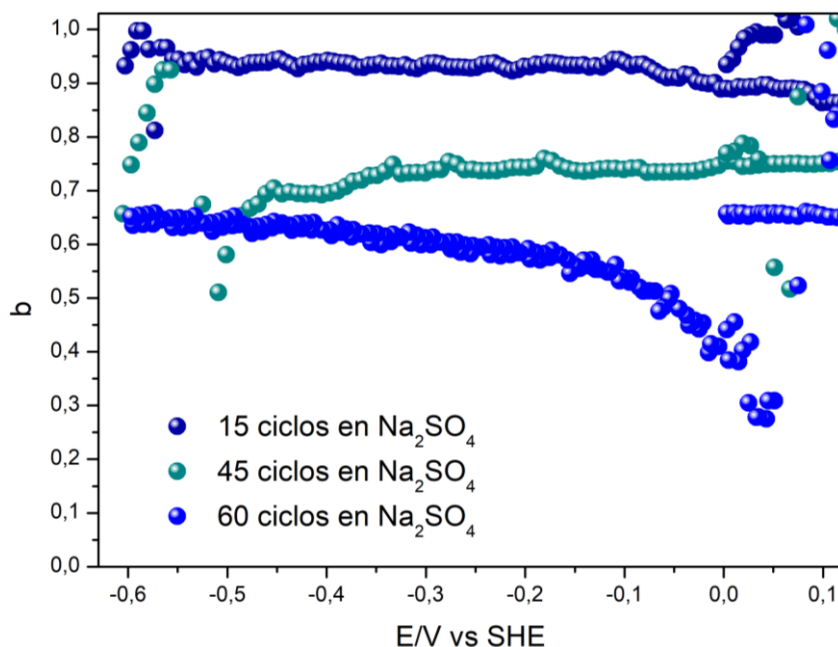


Figura 46. Parámetro b de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en Na_2SO_4 1 M.

En la Figura 47 se presenta el perfil de voltaje para las corrientes dependientes, así como independientes de la difusión y las corrientes totales obtenidas, de las películas de 15, 45 y 60 ciclos evaluadas en el electrolito Na_2SO_3 1M a 10 mV/s. Los gráficos muestran un ajuste aceptable de los cálculos realizados con los datos experimentales. Al igual que en el electrolito Na_2SO_4 , se hace evidente la mayor contribución de la corriente independiente de la difusión en las películas más delgadas. La superficie de Fe_3O_4 puede estar brindando más oportunidades para reacciones redox. En general, las contribuciones de los procesos rápidos o lentos son dependientes del espesor de las películas.

La Figura 48 muestran el porcentaje de la contribución de la corriente controlada por la difusión respecto a la carga total almacenada a 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s. En las películas de 15 y 45 ciclos en Na_2SO_3 , las contribuciones independientes de la difusión son las dominantes a distintas

velocidades de barrido. En 5 mV/s y 100 mV/s se encontró que los efectos capacitivos contribuyeron con el 61.8% y 87.8%, y 76.3% y 93.6% del almacenamiento total, respectivamente. La película de 60 ciclos exhibe porcentajes más elevados para las contribuciones controladas por difusión, 76.1% y 41.6% a 5 mV/s y 100 mV/s, del almacenamiento total, respectivamente. Los procesos más rápidos en la película de 45 ciclos podrían verse influenciados por la estructura y composición más pura de Fe_3O_4 .

Por su parte, el parámetro b promedio (Figura 49), fue 0.82, 0.91 y 0.65, para las películas de 15, 45 y 60 ciclos, respectivamente. Los valores son superiores a 0.5 y cercanos a 1, lo que sugiere una influencia de ambas contribuciones, principalmente lentas en la película de 60 ciclos. El valor del parámetro b se mantiene constante en la venta de potencial, pero disminuye su valor en los potenciales donde se presentan procesos redox. Estos resultados confirman la contribución de los procesos superficiales al mecanismo de almacenamiento en las películas más delgadas en el electrolito Na_2SO_3 .

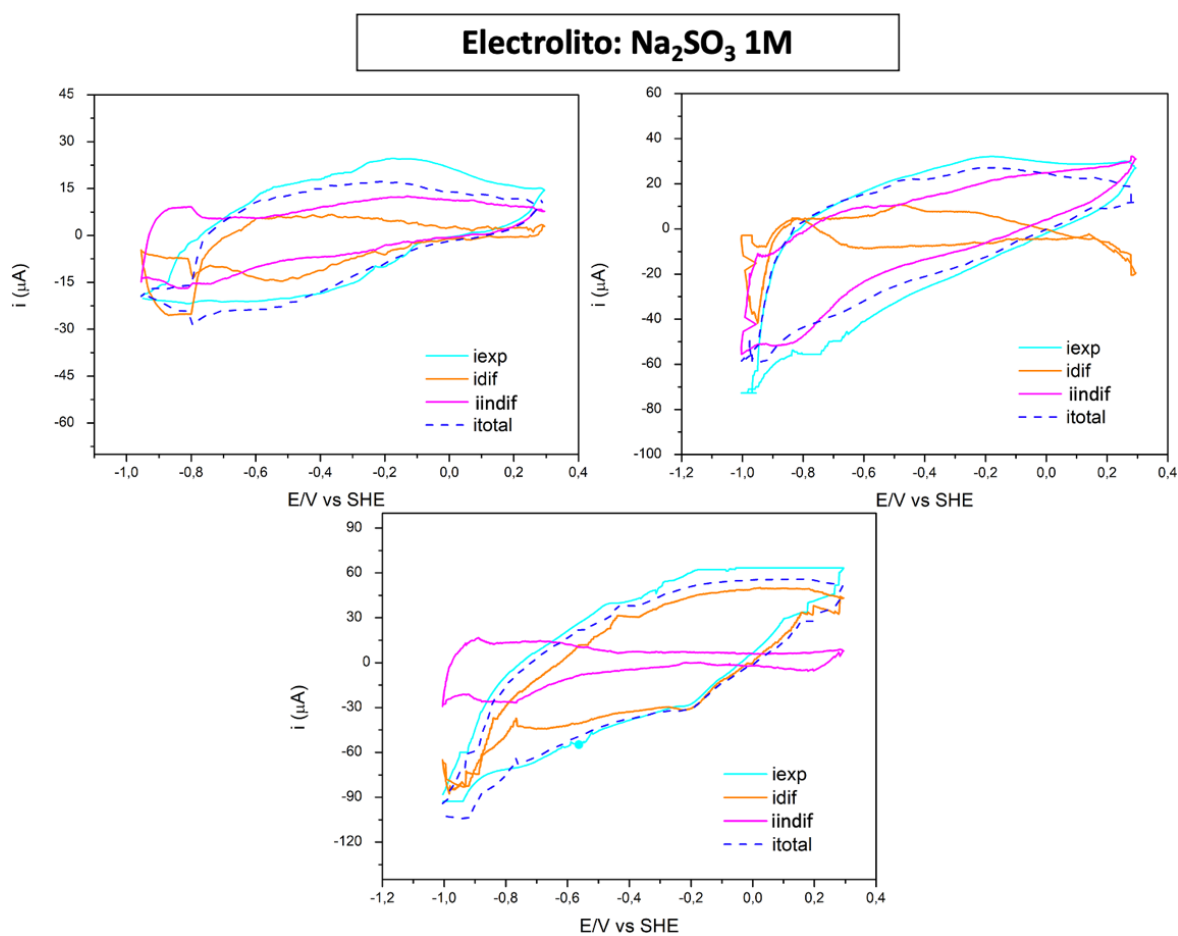


Figura 47. Voltamperogramas cíclicos de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR que representan la contribución dependiente e independiente de la difusión calculados en Na_2SO_3 1 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

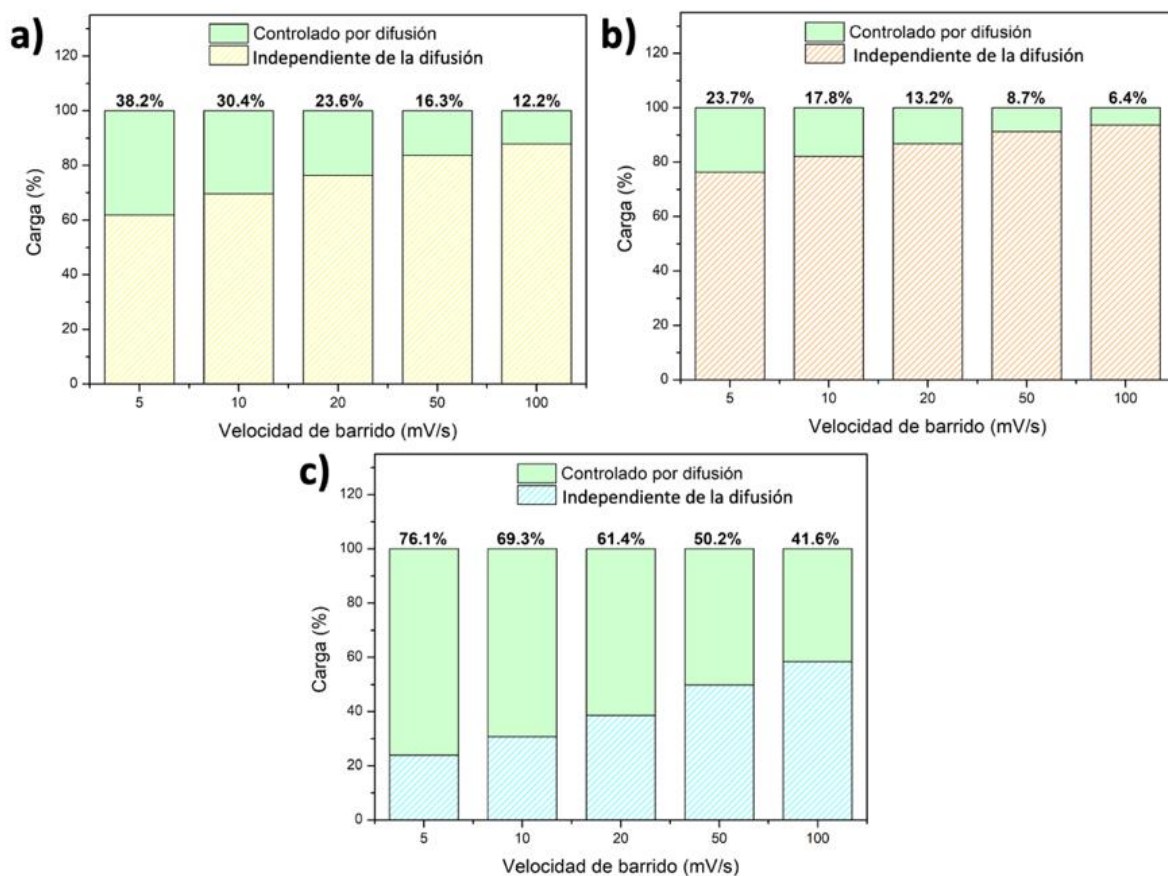


Figura 48. Contribución de la corriente dependiente e independiente de la difusión de las películas de Fe₃O₄: a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en Na₂SO₃ 1 M a diferentes velocidades de barrido.

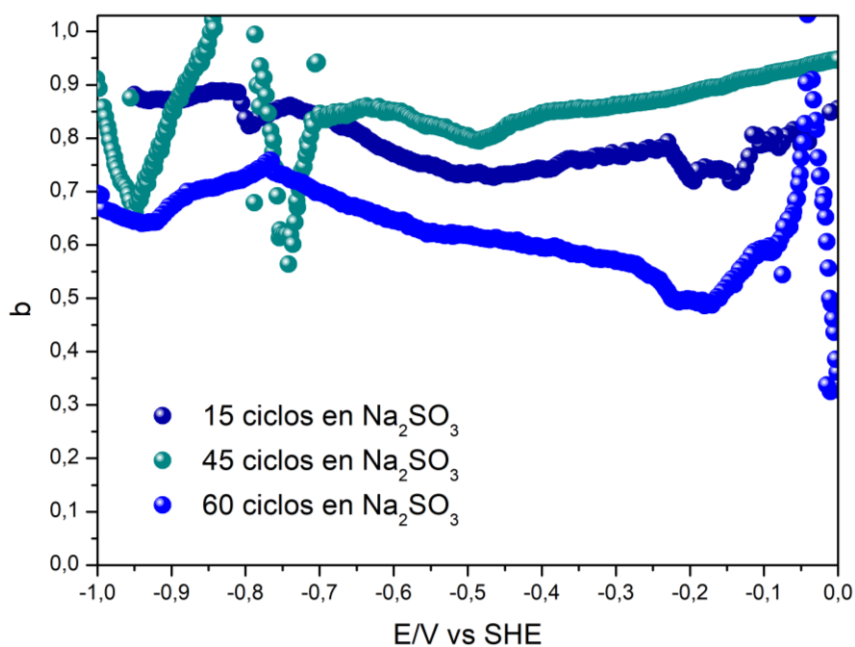


Figura 49. Parámetro *b* de las películas de Fe₃O₄: 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en Na₂SO₃ 1 M.

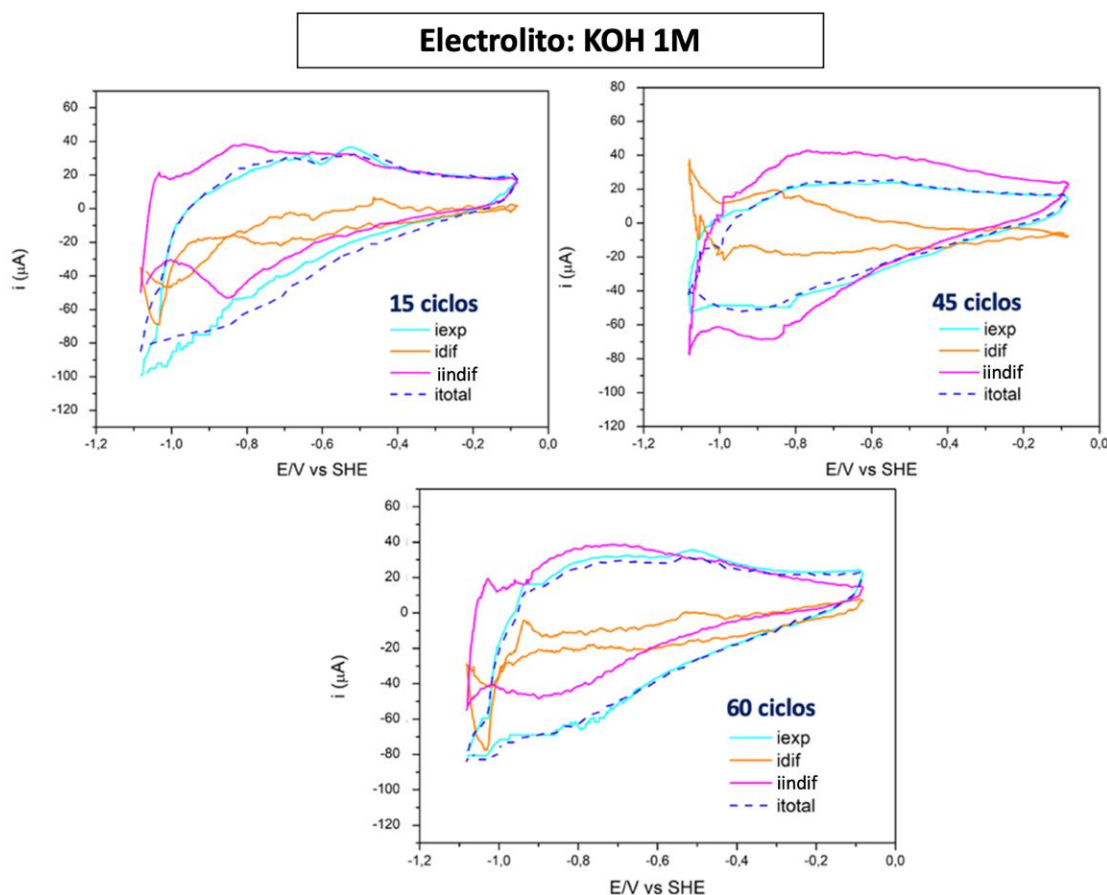


Figura 50. Voltamperogramas cíclicos de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR que representan la contribución dependiente e independiente de la difusión calculados en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

En la Figura 50 se presenta el perfil de voltaje para las corrientes dependientes, así como independientes de la difusión y las corrientes totales obtenidas de las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR evaluadas en el electrolito KOH 1M a 10 mV/s. Los gráficos muestran un buen ajuste de los cálculos realizados con los datos experimentales. No obstante, la película de 45 ciclos presentó una sobrestimación de los valores en las contribuciones rápidas. Se observa una mayor contribución de los procesos independientes de la difusión en las tres películas. La Figura 51 muestra las contribuciones porcentuales de la corriente controlada por la difusión, respecto a la carga total almacenada a 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s. La contribución independiente de la difusión en las películas de 15, 45 y 60 ciclos, alcanza hasta el 82.3%, 39.8% y 80.9% respectivamente, a la velocidad de barrido más lenta (5 mV/s). Cuando la velocidad de barrido aumenta a 100 mV/s, las contribuciones rápidas alcanzan valores hasta de 95.4%, 90.9% y 94.98% respectivamente; lo que nos revela las reacciones redox más rápidos entre los electrolitos evaluados. Por su parte, el parámetro b promedio (Figura 52) se encontró cercano a 1, fue 0.92, 0.87 y 0.86, para las películas de 15, 45 y 60 ciclos, respectivamente. Estos resultados indican una

contribución de los procesos superficiales rápidos al mecanismo de almacenamiento en las tres películas de Fe_3O_4 en el electrolito KOH.

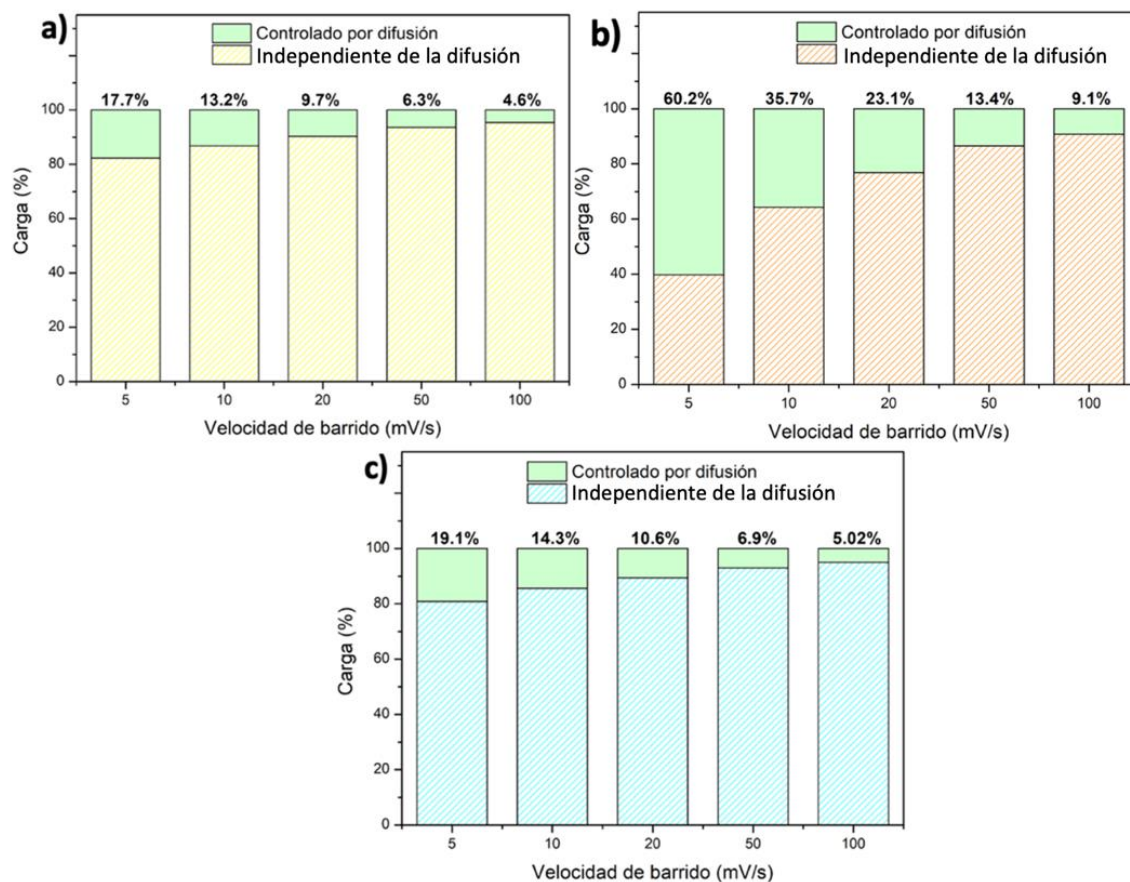


Figura 51. Contribución de la corriente dependiente e independiente de la difusión de las películas de Fe_3O_4 : a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en KOH 1 M a diferentes velocidades de barrido.

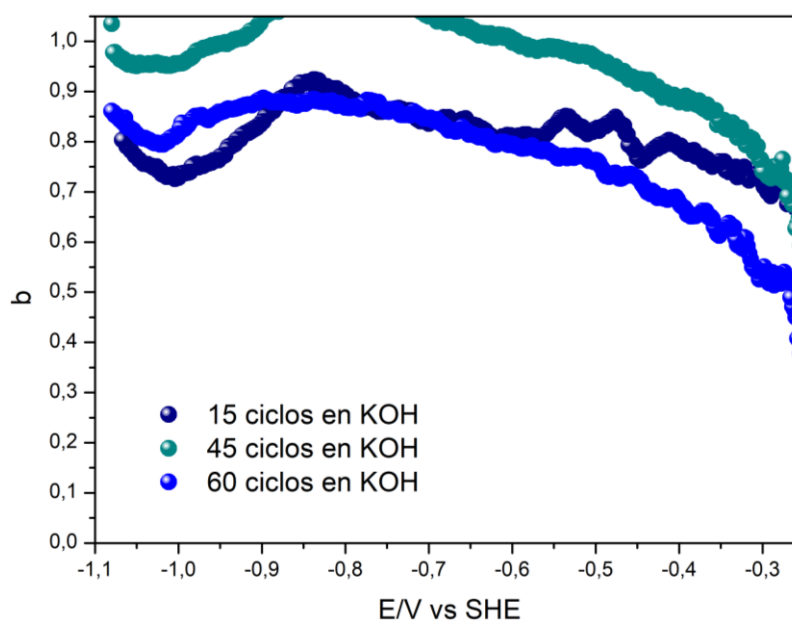


Figura 52. Parámetro b de las películas de Fe_3O_4 : 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR en KOH 1 M.

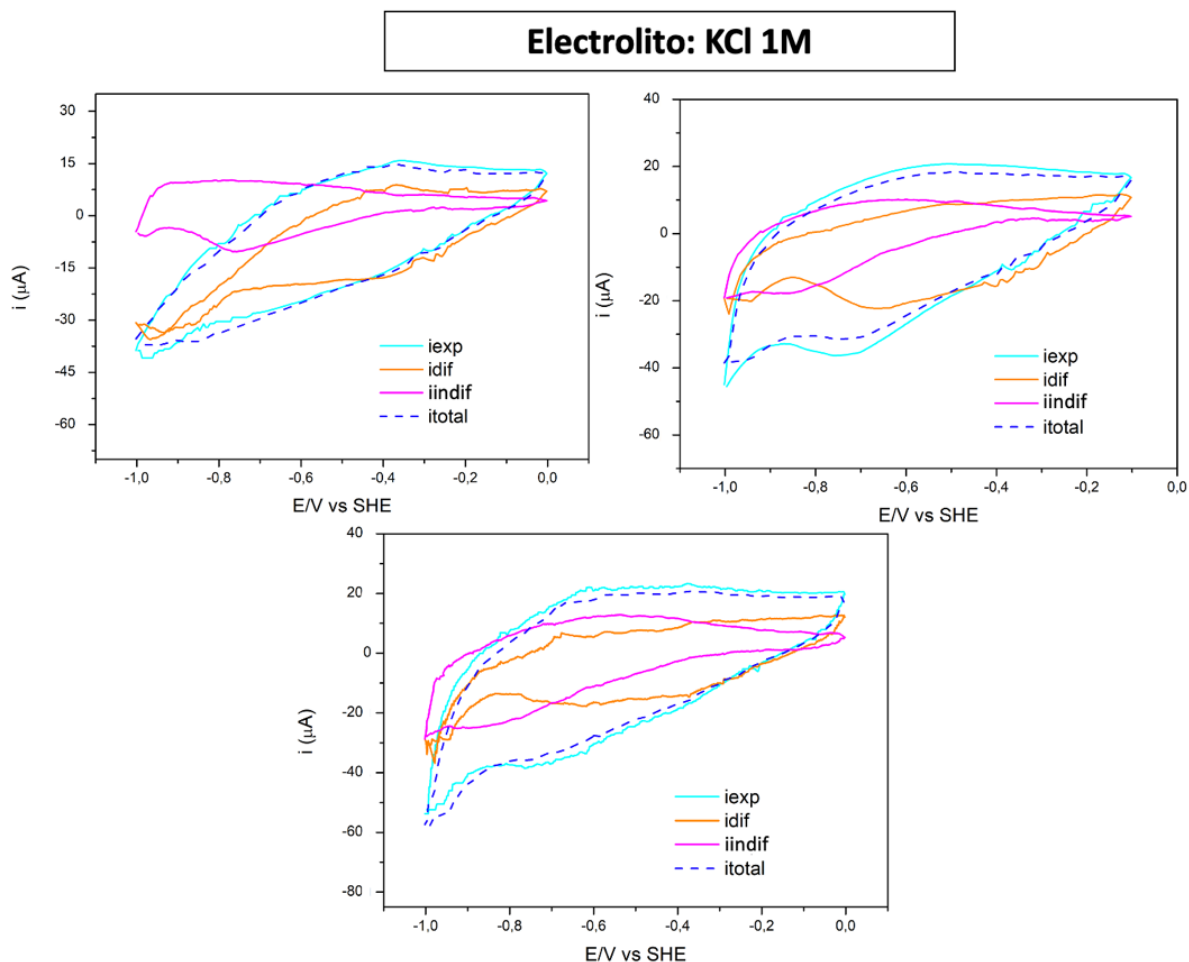


Figura 53. Voltamperogramas cíclicos de las películas de Fe₃O₄: 15 ciclos, 45 ciclos y 60 ciclos SILAR que representan la contribución dependiente e independiente de la difusión calculados en KCl 1 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

En la Figura 53 se presenta el perfil de voltaje para las corrientes dependientes, así como independientes de la difusión y las corrientes totales obtenidas para las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR evaluadas en el electrolito KCl 1M a 10 mV/s. Los gráficos muestran un ajuste aceptable de los cálculos realizados con los datos experimentales. Se observa una contribución dominante de los procesos dependientes de la difusión en las tres películas. La Figura 54 muestran las contribuciones porcentuales de la corriente controlada por la difusión respecto a la carga total almacenada a 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s, en el electrolito KCl 1M. En 100 mV/s, las películas de 15, 45 y 60 ciclos SILAR muestran una contribución rápida de 71.1%, 65.5% y 77.1%, respectivamente. Por lo contrario, cuando la velocidad de barrido disminuye, tal como 20 mV/s, el papel significativo del proceso controlado por difusión se manifiesta aún más con un 47.6%, 54.1% y 39.1%, respectivamente. Por su parte, el parámetro *b* promedio (Figura 55), fue 0.63, 0.72 y 0.75, para las películas de 15, 45 y 60 ciclos, respectivamente.

Estos resultados indican una contribución mixta de los procesos rápidos y lentos al mecanismo de almacenamiento en las tres películas de Fe_3O_4 en el electrolito KCl.

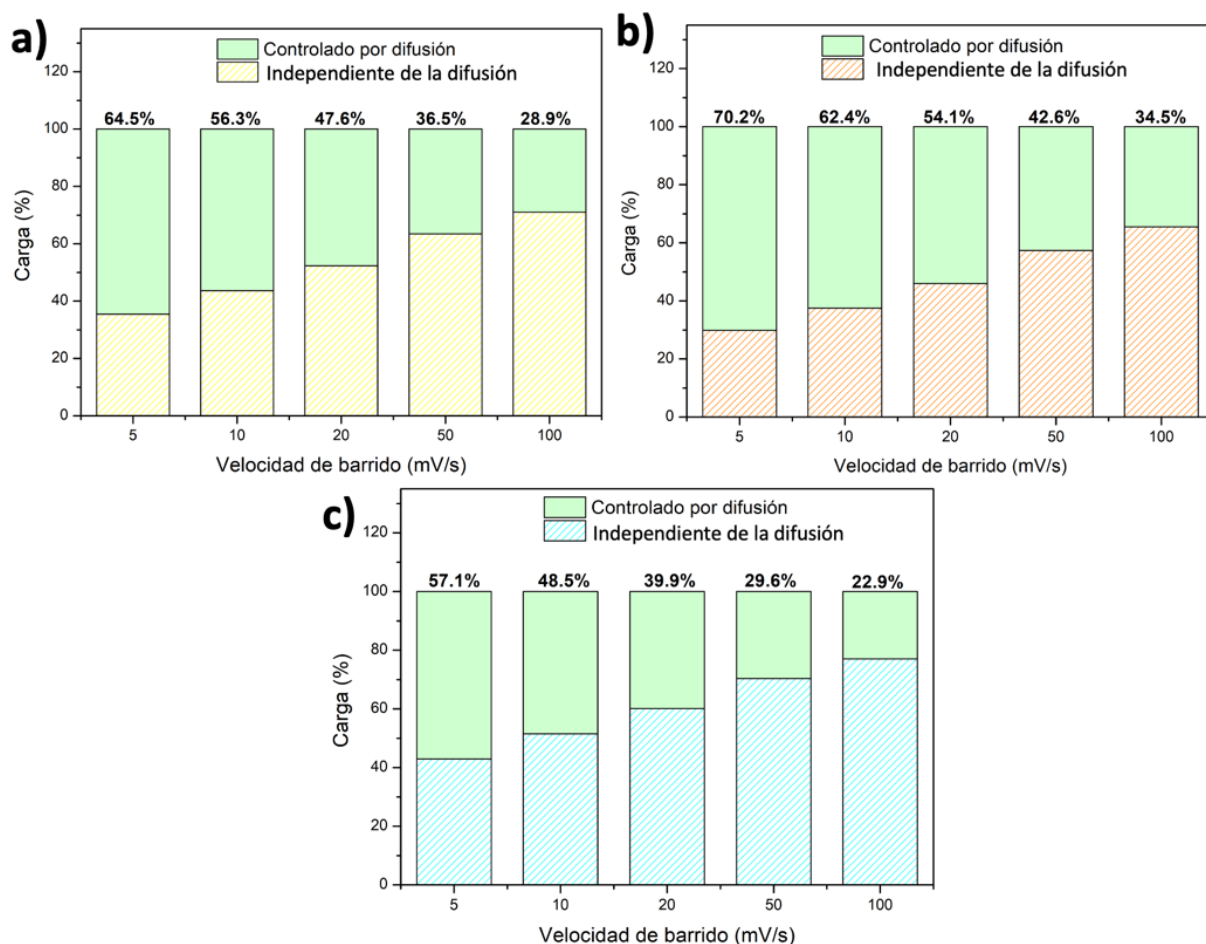


Figura 54. Contribución de la corriente dependiente e independiente de la difusión de las películas de Fe_3O_4 : a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en KCl 1 M a diferentes velocidades de barrido.

Los cálculos realizados revelaron que en los electrolitos Na_2SO_3 y Na_2SO_4 , las contribuciones al almacenamiento de carga dependen del espesor del material. Es decir, los procesos rápidos son dominantes en las películas más delgadas, donde se tiene una mayor área de contacto del material disponible para la reacción con el electrolito. Mientras que, en las películas más gruesas, los procesos dominantes son los dependientes de la difusión. En el electrolito KOH, en promedio en las tres películas se presentaron los procesos más rápidos. Por el contrario, en el electrolito KCl los procesos dominantes fueron los dependientes de la difusión, las películas de Fe_3O_4 presentaron las contribuciones más lentas en presencia de los iones Cl^- .

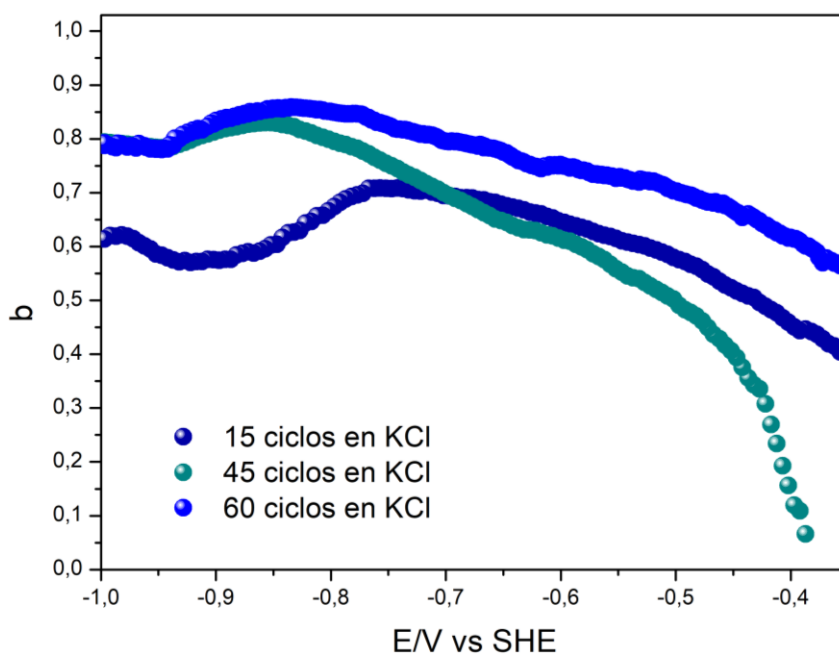


Figura 55. Parámetro b de las películas de Fe_3O_4 : a) 15 ciclos, b) 45 ciclos y c) 60 ciclos SILAR en KCl 1 M.

Capítulo 5. Conclusiones

Los resultados presentados demuestran la posibilidad de sintetizar capas delgadas de Fe_3O_4 mediante el método químico SILAR, en sustratos de vidrio y acero inoxidable. De acuerdo con el estudio de su morfología, el depósito fue más uniforme sobre el sustrato de acero inoxidable, en comparación al sustrato de vidrio; probablemente debido a la mejor afinidad del precursor de hierro al sustrato de acero inoxidable. Sin embargo, las películas obtenidas resultaron heterogéneas y con valores de rugosidad elevados. Por lo tanto, el sustrato claramente exhibe una influencia sobre el crecimiento del material.

Se comprobó la presencia de Fe_3O_4 con el análisis proveniente de su estructura cristalina, presentando la típica estructura cúbica, independientemente del tipo de sustrato y número de ciclos SILAR. La película con menor cantidad de material depositado (15 ciclos) fue la de menor cristalinidad, y a medida que fue creciendo, la cristalinidad aumentó. Respecto a la caracterización por espectroscopia Raman, se confirmó la presencia de Fe_3O_4 en las películas depositadas en ambos sustratos. Sin embargo, las películas con 15 y 60 ciclos SILAR sobre vidrio, muestran bandas adicionales que se asocian a una mezcla de fases de hierro, como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y Fe_2O_3 respectivamente. A partir de estas dos técnicas podemos confirmar que el Fe_3O_4 es la fase cristalina principal, mientras las otras fases de hierro se encuentran en menor cantidad ya que no se detectan por XRD. Por otro lado, los espectros FT-IR de las películas depositadas presentaron las bandas características de la Fe_3O_4 . No obstante, en el caso de las películas depositadas sobre acero y 15 ciclos SILAR sobre vidrio presentaron grupos hidroxilo confirmando su naturaleza hidratada. Cabe mencionar que esta última película presentó modos vibracionales característicos del $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Finalmente, por XPS se encontraron cambios en los espectros en función del sustrato empleado. En el caso de las películas depositadas sobre vidrio con 15 ciclos SILAR, la relación de cationes $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ para la Fe_3O_4 no se cumple, confirmando la presencia de otra fase cristalina de Fe^{2+} . Cuando la película crece hasta 60 ciclos ya se cumple con la relación de cationes $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de la fase Fe_3O_4 . Para el caso de las películas depositadas sobre acero, se dividió la combinación de picos asociados al Fe^{2+} y Fe^{3+} de la Fe_3O_4 , aunque el sustrato de acero interfirió en la interpretación minuciosa de los depósitos. Además, se detectó una mayor cantidad de grupos OH^- que se correlaciona con los resultados por FT-IR.

El análisis procedente de la evaluación electroquímica reveló la influencia de los aniones de los electrolitos empleados en el mecanismo de almacenamiento de energía. En primer lugar, en Na_2SO_4 las películas mostraron un voltamperograma propio de un mecanismo de almacenamiento típico de doble capa, en congruencia con lo anteriormente reportado para Fe_3O_4 . En segundo lugar, las películas evaluadas

en Na_2SO_3 mostraron un voltamperograma con procesos faradáicos relacionados con un mecanismo de almacenamiento pseudocapacitivo. Estos procesos faradáicos de la magnetita parecen surgir de la reacción redox superficial del azufre de los aniones sulfito y de la reacción redox entre Fe^{2+} y Fe^{3+} en Fe_3O_4 . En tercer lugar, las películas evaluadas en KOH muestran evidencia de procesos faradáicos pseudocapacitivos, que se pueden atribuir a la oxidación reversible de la magnetita a un oxihidróxido de hierro. Por último, las películas evaluadas en KCl mostraron un mecanismo de almacenamiento pseudocapacitivo asociado a la electrosorción de los iones Cl^- .

En cuanto a los valores calculados de la capacitancia, principalmente las películas con más depósito de material presentaron un valor de capacitancia más elevado. El electrolito con una mayor respuesta electroquímica fue Na_2SO_3 , seguido de KOH , Na_2SO_4 y las películas con menor capacitancia se evaluaron en KCl . La capacitancia máxima fue de 13.40 mFcm^{-2} para la película de 60 ciclos en Na_2SO_3 a 5 mV/s . La reacción redox adicional que implican a los aniones sulfito en la superficie del electrodo contribuye al aumento de la capacidad de almacenamiento de carga.

Finalmente, de manera cuantitativa se estimaron las contribuciones a la corriente de la carga total almacenada en el Fe_3O_4 . En general, para todas las muestras se observó que a velocidades rápidas de barrido dominan las contribuciones independientes de la difusión, mientras que, a velocidades más lentas, la mayor influencia la tienen las contribuciones controladas por la difusión. Se encontró que cuando se tienen iones SO_3^{2-} (sulfito) y SO_4^{2-} (sulfato) las contribuciones al mecanismo de almacenamiento dependen del espesor de la película de Fe_3O_4 . Es decir, cuando se tienen películas más gruesas los procesos controlados por la difusión son dominantes y a espesores menores los procesos son rápidos. Por otro lado, en presencia de iones OH^- los procesos independientes de la difusión dominaron el mecanismo de almacenamiento carga, ya que son procesos rápidos; mientras que con los iones Cl^- los procesos son más lentos y dependientes de la difusión.

5.1 Perspectivas futuras

- Estudio sistemático del proceso de nucleación y crecimiento en los sustratos seleccionados, para comprender como se va formando el Fe_3O_4 en la técnica SILAR. Ya que con pocos ciclos se detectó la presencia de un hidróxido de hierro. Las técnicas de caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y XPS son las que más podrían ayudar para detectar las microestructuras formadas y su composición química al ir incrementando el número de ciclos SILAR.

- Evaluación electroquímica con las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y carga-descarga galvanostática (GCD) para estudiar la cinética del electrodo y confirmar el comportamiento pseudocapacitivo del Fe_3O_4 .
- Detectar los cambios de las propiedades fisicoquímicas del Fe_3O_4 durante el proceso de almacenamiento de carga mediante técnicas de caracterización en operando. Es decir, acoplar técnicas espectroscópicas como el Raman durante la caracterización electroquímica.
- Incorporar el Fe_3O_4 a una matriz de carbono para mejorar la conductividad eléctrica en los materiales híbridos que se pudieran sintetizar y mejorar las propiedades de almacenamiento de energía.
- Estudiar por técnicas computacionales la cinética electroquímica del Fe_3O_4 en los diferentes electrolitos acuosos, con el fin de comprender a detalle la interacción de los iones en los procesos dependientes e independientes de la difusión que contribuyen al mecanismo de almacenamiento de carga en Fe_3O_4 .

Literatura citada

- Abdel Maksoud, M. I. A., Fahim, R. A., Shalan, A. E., Abd Elkodous, M., Olojede, S. O., Osman, A. I., Farrell, C., Al-Muhtaseb, A. H., Awed, A. S., Ashour, A. H., & Rooney, D. W. (2021). Advanced materials and technologies for supercapacitors used in energy conversion and storage: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), 375–439. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01075-w>
- Allen, G. C., Curtis, M. T., Hooper, A. J., & Tucker, P. M. (1974). X-Ray photoelectron spectroscopy of iron–oxygen systems. *Journal Chemical Society*, 14, 1525–1530. <https://doi.org/10.1039/DT9740001525>
- Ananth, M. V., Pethkar, S., & Dakshinamurthi, K. (1998). Distortion of MnO_6 octahedra and electrochemical activity of Nsutite-based MnO_2 polymorphs for alkaline electrolytes—an FTIR study. *Journal of Power Sources*, 75(2), 278–282. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00100-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00100-1)
- Aronniemi, M., Sainio, J., & Lahtinen, J. (2007). XPS study on the correlation between chemical state and oxygen-sensing properties of an iron oxide thin film. *Applied Surface Science*, 253(24), 9476–9482. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.007>
- Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 101(2–3), 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>
- Bertolucci, E., Galletti, A. M. R., Antonetti, C., Marracci, M., Tellini, B., Piccinelli, F., & Visone, C. (2015). Chemical and magnetic properties characterization of magnetic nanoparticles. *2015 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC) Proceedings, 2015-July*, 1492–1496. <https://doi.org/10.1109/I2MTC.2015.7151498>
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
- Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W., & Schulze, D. G. (2018). Iron Oxides. In *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. (7, pp. 323–366). <https://doi.org/10.2136/sssabookser7.c10>
- Blum, M.-M., & John, H. (2012). Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). *Drug Testing and Analysis*, 4(3–4), 298–302. <https://doi.org/10.1002/dta.374>
- Bozkurt, G. (2020). Synthesis and Characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles by Microemulsion Method. *Journal of Science and Technology*, 13(2), 890–897. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.742160>
- Briggs, D. (2005). X. In *Handbook of Adhesion* (pp. 621–622). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>
- Bruck, A. M., Cama, C. A., Gannett, C. N., Marschilok, A. C., Takeuchi, E. S., & Takeuchi, K. J. (2016). Nanocrystalline iron oxide based electroactive materials in lithium ion batteries: the critical role of crystallite size, morphology, and electrode heterostructure on battery relevant electrochemistry. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(1), 26–40. <https://doi.org/10.1039/C5QI00247H>

- Bumbrah, G. S., & Sharma, R. M. (2016). Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6(3), 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>
- Chen, J., Huang, K., & Liu, S. (2009). Hydrothermal preparation of octadecahedron Fe₃O₄ thin film for use in an electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 55(1), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.017>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The Iron Oxides. In U. Schwertmann & R. M. Cornell (Eds.), *Journal of Solid State Chemistry* (Vol. 225). Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- Cuentas-Gallegos, A. K., Pacheco-Catalán, D., & Miranda-Hernández, M. (2016). Environmentally-Friendly Supercapacitors. In *Materials for Sustainable Energy Applications: Conversion, Storage, Transmission, and Consumption* (pp. 352–492). Taylor & Francis Group, LLC.
- Davey, S. B., Cameron, A. P., Latham, K. G., & Donne, S. W. (2021). Electrical double layer formation on glassy carbon in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 386, 138416. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138416>
- De Faria, D. L. A., Venâncio Silva, S., & de Oliveira, M. T. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(11), 873–878. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B)
- Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R., Pawar, S. M., & Lokhande, C. D. (2010). A novel chemical synthesis and characterization of Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 256(14), 4411–4416. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.057>
- Dupont, M. F., & Donne, S. W. (2015). Separating Faradaic and Non-Faradaic Charge Storage Contributions in Activated Carbon Electrochemical Capacitors Using Electrochemical Methods. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7), A1246–A1254. <https://doi.org/10.1149/2.0611507jes>
- Dupont, M. F., & Donne, S. W. (2016). Charge storage mechanisms in electrochemical capacitors: Effects of electrode properties on performance. *Journal of Power Sources*, 326, 613–623. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.073>
- Dupont, M. F., Forghani, M., Cameron, A. P., & Donne, S. W. (2018). Effect of electrolyte cation on the charge storage mechanism of manganese dioxide for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 271, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.141>
- El Ghandoor, H., Zidan, H. M., Khalil, M. M. H., & Ismail, M. I. M. (2012). Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(6), 5734–5745. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2745.9442>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Eltoumy, N., & Ariya, P. A. (2014). Competing reactions of selected atmospheric gases on Fe₃O₄ nanoparticles surfaces. *Chem. Phys.*, 16(42), 23056–23066. <https://doi.org/10.1039/C4CP02379J>

- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 81–124). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- Fareed, S. S., Mythili, N., Vijayaprasath, G., Murugan, R., Mohaideen, H. M., Chandramohan, R., & Ravi, G. (2017). Properties of SILAR deposited magnetite (Fe_3O_4) thin films: effect of bath temperatures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(13), 9450–9455. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6687-y>
- Fondell, M., Jacobsson, T. J., Boman, M., & Edvinsson, T. (2014). Optical quantum confinement in low dimensional hematite. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(10), 3352–3363. <https://doi.org/10.1039/c3ta14846g>
- Forghani, M., & Donne, S. W. (2018). Method Comparison for Deconvoluting Capacitive and Pseudo-Capacitive Contributions to Electrochemical Capacitor Electrode Behavior. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(3), A664–A673. <https://doi.org/10.1149/2.0931803jes>
- Gao, Y., & Chambers, S. A. (1997). Heteroepitaxial growth of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 thin films by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 174(1–4), 446–454. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)01141-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)01141-4)
- Gong, T., & Tang, Y. (2020). Preparation of multifunctional nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ and its adsorption of heavy metal ions in water solution. *Water Science and Technology*, 81(1), 170–177. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.099>
- Graat, P. C. J., & Somers, M. A. J. (1996). Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra. *Applied Surface Science*, 100–101, 36–40. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00252-8](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00252-8)
- Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C., & McIntyre, N. S. (2004). Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36(12), 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>
- Guan, J., Chen, Y., Cao, L., Liu, Y., Lian, P., Gao, Y., & Shi, X. (2020). Multicomponent design of Fe_3O_4 nanosheet-based binder-free anodes with a special substrate for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 469, 228307. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228307>
- Guo, C., Hu, Y., Qian, H., Ning, J., & Xu, S. (2011). Magnetite (Fe_3O_4) tetrakaidecahedral microcrystals: Synthesis, characterization, and micro-Raman study. *Materials Characterization*, 62(1), 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.10.016>
- Han, C., Zhu, D., Wu, H., Li, Y., Cheng, L., & Hu, K. (2016). TEA controllable preparation of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4 NPs) with excellent magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 408, 213–216. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.060>
- Ho, M. Y., Khiew, P. S., Isa, D., Tan, T. K., Chiu, W. S., & Chia, C. H. (2014). A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano*, 9(6), 1430002. <https://doi.org/10.1142/S1793292014300023>

- Hryniewicz, T., Rokosz, K., & Rokicki, R. (2008). Electrochemical and XPS studies of AISI 316L stainless steel after electropolishing in a magnetic field. *Corrosion Science*, 50(9), 2676–2681. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.048>
- Jabbar, K. Q., Barzinjy, A. A., & Hamad, S. M. (2022). Iron oxide nanoparticles: Preparation methods, functions, adsorption and coagulation/flocculation in wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17(2021), 100661. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100661>
- Jangid, A., Verma, K. D., Sinha, P., & Kar, K. K. (2021). Electrode Material Selection for Supercapacitors. In *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III* (pp. 159–200). Springer Series in Materials Science 313. https://doi.org/10.1007/978-3-030-68364-1_5
- Jannah, N. R., & Onggo, D. (2019). Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles for colour removal of printing ink solution. *Journal of Physics: Conference Series*, 1245(2019), 012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1245/1/012040>
- Jolivet, J.-P., Henry, M., & Livage, J. (2000). *Metal oxide chemistry and synthesis : from solution to solid state*. John Wiley.
- Joong Kim, K., Moon, D. W., Lee, S. K., & Jung, K.-H. (2000). Formation of a highly oriented FeO thin film by phase transition of Fe₃O₄ and Fe nanocrystallines. *Thin Solid Films*, 360(1), 118–121. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00562-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00562-3)
- Jung, R.-H., Tsuchiya, H., & Fujimoto, S. (2012). XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere. *Corrosion Science*, 58, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.006>
- Karimzadeh, I., Dizaji, H. R., & Aghazadeh, M. (2016). Preparation, characterization and PEGylation of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles from ethanol medium via cathodic electrochemical deposition (CED) method. *Materials Research Express*, 3(9), 095022. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/9/095022>
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. (2015). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In *Handbook of Clean Energy Systems* (pp. 1–25). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces112>
- Kim, M., & Kim, J. (2017). Synergistic interaction between pseudocapacitive Fe₃O₄ nanoparticles and highly porous silicon carbide for high-performance electrodes as electrochemical supercapacitors. *Nanotechnology*, 28(19), 195401. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6812>
- Kim, T., Choi, W., Shin, H.-C., Choi, J.-Y., Kim, J. M., Park, M.-S., & Yoon, W.-S. (2020). Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(1), 14–25. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00619>
- Kouotou, P. M., Kasmi, A. El, Wu, L.-N., Waqas, M., & Tian, Z.-Y. (2018). Particle size-band gap energy-catalytic properties relationship of PSE-CVD-derived Fe₃O₄ thin films. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93, 427–435. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.014>

- Kulal, P. M., Dubal, D. P., Lokhande, C. D., & Fulari, V. J. (2011). Chemical synthesis of Fe_2O_3 thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2567–2571. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.091>
- Kulkarni, S. K. (2015). *Nanotechnology: Principles and Practices*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09171-6>
- Lan, Y., Zhao, H., Zong, Y., Li, X., Sun, Y., Feng, J., Wang, Y., Zheng, X., & Du, Y. (2018). Phosphorization boosts the capacitance of mixed metal nanosheet arrays for high performance supercapacitor electrodes. *Nanoscale*, 10(25), 11775–11781. <https://doi.org/10.1039/C8NR01229F>
- Lesiak, B., Rangam, N., Jiricek, P., Gordeev, I., Tóth, J., Kövér, L., Mohai, M., & Borowicz, P. (2019). Surface Study of Fe_3O_4 Nanoparticles Functionalized With Biocompatible Adsorbed Molecules. *Frontiers in Chemistry*, 7, 642. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00642>
- Li, L., Gao, P., Gai, S., He, F., Chen, Y., Zhang, M., & Yang, P. (2016). Ultra small and highly dispersed Fe_3O_4 nanoparticles anchored on reduced graphene for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 190, 566–573. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.137>
- Li, R., & Liu, J. (2014). Mechanistic investigation of the charge storage process of pseudocapacitive Fe_3O_4 nanorod film. *Electrochimica Acta*, 120, 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.040>
- Li, Y.-S., Church, J. S., & Woodhead, A. L. (2012). Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(8), 1543–1550. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.065>
- Lin, J.-F., Wu, J., Zhu, J., Mao, Z., Said, A. H., Leu, B. M., Cheng, J., Uwatoko, Y., Jin, C., & Zhou, J. (2014). Abnormal Elastic and Vibrational Behaviors of Magnetite at High Pressures. *Scientific Reports*, 4(1), 6282. <https://doi.org/10.1038/srep06282>
- Lin, T.-C., Seshadri, G., & Kelber, J. A. (1997). A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces. *Applied Surface Science*, 119(1–2), 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00167-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00167-0)
- Liu, J., Wang, J., Xu, C., Jiang, H., Li, C., Zhang, L., Lin, J., & Shen, Z. X. (2018). Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design. In *Advanced Science* 5(1), 1700322. Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/advs.201700322>
- Liu, Y., Cui, T., Li, Y., Zhao, Y., Ye, Y., Wu, W., & Tong, G. (2016). Effects of crystal size and sphere diameter on static magnetic and electromagnetic properties of monodisperse Fe_3O_4 microspheres. *Materials Chemistry and Physics*, 173(9), 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.053>
- López, Y. C., Acevedo-Peña, P., Ortega, G. A., & Reguera, E. (2021). Unraveling the Fe_3O_4 NPs role in self-assembled magnetic zinc oxide nanorods for methylene blue photodegradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 421(2021), 113514. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113514>
- Lutz, H. D., Möller, H., & Schmidt, M. (1994). Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucite-type hydroxides $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cd}$) — IR and Raman spectra, neutron diffraction of $\text{Fe}(\text{OH})_2$. *Journal of Molecular Structure*, 328, 121–132. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(94\)08355-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(94)08355-X)

- Lv, L., Peng, M., Wu, L., Dong, Y., You, G., Duan, Y., Yang, W., He, L., & Liu, X. (2021). Progress in Iron Oxides Based Nanostructures for Applications in Energy Storage. *Nanoscale Research Letters*, 16(1), 138. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03594-z>
- Ma, J., Guo, X., Yan, Y., Xue, H., & Pang, H. (2018). FeOx -Based Materials for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Science*, 5(6), 1700986. <https://doi.org/10.1002/advs.201700986>
- Ma, M., Zhang, Y., Guo, Z., & Gu, N. (2013). Facile synthesis of ultrathin magnetic iron oxide nanoplates by Schikorr reaction. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 16. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-16>
- Ma, Y., Xie, X., Chen, H., Zhang, T., & Debela, T. T. (2021). The growth mode of α -Fe₂O₃ thin films by DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 194(2021), 110625. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110625>
- Mageshwari, K., & Sathyamoorthy, R. (2013). Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.09.016>
- 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(2021), 102097. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102097>
- Malaie, K., & Scholz, F. (2019). Realizing alkaline all-pseudocapacitive supercapacitors based on highly stable nanospinel oxide coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577(2019), 576–582. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.024>
- Master, R., Tiwari, S., Choudhary, R. J., Deshpande, U. P., Shripathi, T., & Phase, D. M. (2011). Infrared spectroscopic study of pulsed laser deposited Fe₃O₄ thin film on Si (111) substrate across Verwey transition temperature. *Journal of Applied Physics*, 109(4), 043502–043502–043503. <https://doi.org/10.1063/1.3549237>
- Mathis, T. S., Kurra, N., Wang, X., Pinto, D., Simon, P., & Gogotsi, Y. (2019). Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Advanced Energy Materials*, 9(39), 1902007. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>
- Mensah-Darkwa, K., Zequine, C., Kahol, P., & Gupta, R. (2019). Supercapacitor Energy Storage Device Using Biowastes: A Sustainable Approach to Green Energy. *Sustainability*, 11(2), 414. <https://doi.org/10.3390/su11020414>
- Mills, P., & Sullivan, J. L. (1983). A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 16(5), 723–732. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/16/5/005>
- Montoya, P., Marín, T., Echavarría, A., & Calderón, J. A. (2013). Influence of anion and pH on the electrochemical co-deposition and transformation of Iron oxy-hydroxide. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(12), 12566–12579.
- Mosca, S., Conti, C., Stone, N., & Matousek, P. (2021). Spatially offset Raman spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 21. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00019-0>

- Nalbandian, L., Patrikiadou, E., Zaspalis, V., Patrikidou, A., Hatzidaki, E., & N. Papandreou, C. (2016). Magnetic Nanoparticles in Medical Diagnostic Applications: Synthesis, Characterization and Proteins Conjugation. *Current Nanoscience*, 12(4), 455–468. <https://doi.org/10.2174/1573413712666151210230002>
- Natarajan, R., Palaniswamy, N., Natesan, M., & Muralidharan, V. S. (2009). XPS Analysis of Passive Film on Stainless Steel. *The Open Corrosion Journal*, 2(1), 114–124. <https://doi.org/10.2174/1876503300902010114>
- Noval, V. E., Ochoa Puentes, C., & Carriazo, J. G. (2017). Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química*, 46(1), 42–59. <https://doi.org/10.15446/rev.colom.quim.v46n1.62831>
- Oswald, S. (2006). X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2517>
- Ozkaya, T., Toprak, M. S., Baykal, A., Kavas, H., Köseoğlu, Y., & Aktaş, B. (2009). Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles at 100°C and its magnetic characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1–2), 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.101>
- Patil, P. R., & Joshi, S. S. (2007). Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocubes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 37(6), 425–429. <https://doi.org/10.1080/15533170701465960>
- Patil, U. M., Gurav, K. V., Joo, O.-S., & Lokhande, C. D. (2009). Synthesis of photosensitive nanograined TiO_2 thin films by SILAR method. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1–2), 711–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.160>
- Petran, A., Radu, T., Borodi, G., Nan, A., Suci, M., & Turcu, R. (2018). Effects of rare earth doping on multi-core iron oxide nanoparticles properties. *Applied Surface Science*, 428, 492–499. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.160>
- Poulin, S., França, R., Moreau-Bélanger, L., & Sacher, E. (2010). Confirmation of X-ray Photoelectron Spectroscopy Peak Attributions of Nanoparticulate Iron Oxides, Using Symmetric Peak Component Line Shapes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24), 10711–10718. <https://doi.org/10.1021/jp100964x>
- Ratnayake, S. P., Ren, J., Colusso, E., Guglielmi, M., Martucci, A., & Della Gaspera, E. (2021). SILAR Deposition of Metal Oxide Nanostructured Films. *Small*, 17(49), 2101666. <https://doi.org/10.1002/sml.202101666>
- Riha, S. C., Racowski, J. M., Lanci, M. P., Klug, J. A., Hock, A. S., & Martinson, A. B. F. (2013). Phase discrimination through oxidant selection in low-temperature atomic layer deposition of crystalline iron oxides. *Langmuir*, 29(10), 3439–3445. <https://doi.org/10.1021/la305027k>
- Roosendaal, S. J., van Asselen, B., Elsenaar, J. W., Vredenberg, A. M., & Habraken, F. H. P. M. (1999). The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O_2 . *Surface Science*, 442(3), 329–337. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)01006-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01006-7)

- Ruby, C., Humbert, B., & Fusy, J. (2000). Surface and interface properties of epitaxial iron oxide thin films deposited on MgO(001) studied by XPS and Raman spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, 29(6), 377–380. [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200006\)29:6<377::AID-SIA879>3.3.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200006)29:6<377::AID-SIA879>3.3.CO;2-6)
- Rusling, J. F., & Suib, S. L. (1994). Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry. *Advanced Materials*, 6(12), 922–930. <https://doi.org/10.1002/adma.19940061204>
- Sagadevan, S., Marlinda, A. R., Chowdhury, Z. Z., Wahab, Y. B. A., Hamizi, N. A., Shahid, M. M., Mohammad, F., Podder, J., & Johan, M. R. (2021). Fundamental electrochemical energy storage systems. In *Advances in Supercapacitor and Supercapattery* (pp. 27–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819897-1.00001-X>
- Selvaraj, S., Moon, H., Yun, J. Y., & Kim, D. H. (2016). Iron oxide grown by low-temperature atomic layer deposition. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(12), 3516–3522. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0319-8>
- Sestu, M., Carta, D., Casula, M. F., Corrias, A., & Navarra, G. (2015). Novel interpretation of the mean structure of feroxyhyte. *Journal of Solid State Chemistry*, 225, 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.01.003>
- Shebanova, O. N., & Lazor, P. (2003). Raman study of magnetite (Fe_3O_4): laser-induced thermal effects and oxidation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(11), 845–852. <https://doi.org/10.1002/jrs.1056>
- Sheik Fareed, S., Mythili, N., Mohamed Mohaideen, H., Saravanakumar, K., Chandramohan, R., & Ravi, G. (2016). Studies on the simplified SILAR deposited magnetite (Fe_3O_4) thin films annealed at different temperatures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(4), 3420–3426. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4174-x>
- Singh, S., & Goswami, N. (2021). Structural, optical, magnetic and dielectric properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles prepared by exploding wire technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(22), 26857–26870. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07062-3>
- Srivastava, R., & Yadav, B. C. (2012). Ferrite Materials: Introduction, Synthesis Techniques, and Applications as Sensors. *International Journal of Green Nanotechnology*, 4(2), 141–154. <https://doi.org/10.1080/19430892.2012.676918>
- Su, Z., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Lai, Y., Li, J., & Liu, Y. (2012). Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Journal of Materials Chemistry*, 22(32), 16346. <https://doi.org/10.1039/c2jm31669b>
- Sung, J., & Shin, C. (2020). Recent Studies on Supercapacitors with Next-Generation Structures. *Micromachines*, 11(12), 1125. <https://doi.org/10.3390/mi11121125>
- Tan, L., Xu, J., Xue, X., Lou, Z., Zhu, J., Baig, S. A., & Xu, X. (2014). Multifunctional nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-mPD/SP}$ for selective removal of Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions. *RSC Advances*, 4(86), 45920–45929. <https://doi.org/10.1039/c4ra08040h>
- Tang, N. J., Zhong, W., Jiang, H. Y., Wu, X. L., Liu, W., & Du, Y. W. (2004). Nanostructured magnetite (Fe_3O_4) thin films prepared by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282(1), 92–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.04.022>

- Thakur, A. V., & Lokhande, B. J. (2017). Electrolytic anion affected charge storage mechanisms of Fe_3O_4 flexible thin film electrode in KCl and KOH: a comparative study by cyclic voltammetry and galvanostatic charge–discharge. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(16), 11755–11761. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6980-9>
- Tiwari, S., Choudhary, R. J., Prakash, R., & Phase, D. M. (2007). Growth and properties of pulsed laser deposited thin films of Fe_3O_4 on Si substrates of different orientation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(17), 176002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/17/176002>
- Tiwari, S., Prakash, R., Choudhary, R. J., & Phase, D. M. (2007). Oriented growth of Fe_3O_4 thin film on crystalline and amorphous substrates by pulsed laser deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(16), 4943–4947. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/16/028>
- Wang, John, Polleux, J., Lim, J., & Dunn, B. (2007). Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO_2 (Anatase) Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>
- Wang, Jue, Waters, J. L., Kung, P., Kim, S. M., Kelly, J. T., McNamara, L. E., Hammer, N. I., Pemberton, B. C., Schmehl, R. H., Gupta, A., & Pan, S. (2017). A facile electrochemical reduction method for improving photocatalytic performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoanode for solar water splitting. *Applied Materials and Interfaces*, 9(1), 381–390. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11057>
- Wang, L., Zhang, X., Wang, S., Li, Y., Qian, B., Jiang, X., & Yang, G. (2014). Ultrasonic-assisted synthesis of amorphous Fe_3O_4 with a high specific surface area and improved capacitance for supercapacitor. *Powder Technology*, 256, 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.01.077>
- Wang, S.-Y., Ho, K.-C., Kuo, S.-L., & Wu, N.-L. (2006). Investigation on Capacitance Mechanisms of Fe_3O_4 Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(1), 75. <https://doi.org/10.1149/1.2131820>
- Wang, T., Chen, H. C., Yu, F., Zhao, X. S., & Wang, H. (2019). Boosting the cycling stability of transition metal compounds-based supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 16(2018), 545–573. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.007>
- Wang, X., Liao, Y., Zhang, D., Wen, T., & Zhong, Z. (2018). A review of Fe_3O_4 thin films: Synthesis, modification and applications. *Journal of Materials Science and Technology*, 34(8), 1259–1272. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.01.011>
- Wei, M., Yan, X., Liu, S., & Liu, Y. (2018). Preparation and evaluation of superparamagnetic core–shell dummy molecularly imprinted polymer for recognition and extraction of organophosphorus pesticide. *Journal of Materials Science*, 53(7), 4897–4912. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1935-3>
- Wu, J., Yuan, X. Z., & Wang, H. (2004). Cyclic Voltammetry. *Analytical and Physical Electrochemistry*, 60(4), 375–409. <https://doi.org/10.1201/9781439807842.ch10>
- Wu, N.-L., Wang, S.-Y., Han, C.-Y., Wu, D.-S., & Shiue, L.-R. (2003). Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, 113(1), 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00482-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00482-2)

- Xu, B., Zheng, M., Tang, H., Chen, Z., Chi, Y., Wang, L., Zhang, L., Chen, Y., & Pang, H. (2019). Iron oxide-based nanomaterials for supercapacitors. *Nanotechnology*, 30(20), 204002. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab009f>
- Yan, Z., FitzGerald, S., Crawford, T. M., & Mefford, O. T. (2021). Oxidation of wüstite rich iron oxide nanoparticles via post-synthesis annealing. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 539, 168405. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168405>
- Yang, L., Tian, J., Meng, J., Zhao, R., Li, C., Ma, J., & Jin, T. (2018). Modification and Characterization of Fe₃O₄ Nanoparticles for Use in Adsorption of Alkaloids. *Molecules*, 23(3), 562. <https://doi.org/10.3390/molecules23030562>
- Yu, P., Coll, M., Amade, R., Alshaikh, I., Pantoja-Suárez, F., Pascual, E., Andújar, J. L., & Serra, E. B. (2020). Homogeneous Fe₂O₃ coatings on carbon nanotube structures for supercapacitors. *Dalton Transactions*, 49(13), 4136–4145. <https://doi.org/10.1039/C9DT04908H>
- Yu, S., Hong Ng, V. M., Wang, F., Xiao, Z., Li, C., Kong, L. B., Que, W., & Zhou, K. (2018). Synthesis and application of iron-based nanomaterials as anodes of lithium-ion batteries and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(20), 9332–9367. <https://doi.org/10.1039/C8TA01683F>
- Zeng, Y., Yu, M., Meng, Y., Fang, P., Lu, X., & Tong, Y. (2016). Iron-Based Supercapacitor Electrodes: Advances and Challenges. *Advanced Energy Materials*, 6(24), 1601053. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601053>
- Zhai, T., Sun, S., Liu, X., Liang, C., Wang, G., & Xia, H. (2018). Achieving Insertion-Like Capacity at Ultrahigh Rate via Tunable Surface Pseudocapacitance. *Advanced Materials*, 30(12), 1706640. <https://doi.org/10.1002/adma.201706640>
- Zhang, Yijun, Liu, M., Zhang, L., Zhou, Z., Peng, B., Wang, C., Lin, Q., Jiang, Z. De, Ren, W., & Ye, Z. G. (2017). Multiferroic heterostructures of Fe₃O₄/PMN-PT prepared by atomic layer deposition for enhanced interfacial magnetoelectric couplings. *Applied Physics Letters*, 110(8), 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.4976008>
- Zhang, Yong, Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., & Zhang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11), 4889–4899. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005>
- Zhao, C., Ma, Y., Shen, C., & Han, W. (2016). Electrodeposition of Fe₃O₄ Thin Film and Its Application as Anode for Lithium Ion Batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(1), 950–955. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11113>
- Zhao, X., Johnston, C., Crossley, A., & Grant, P. S. (2010). Printable magnetite and pyrrole treated magnetite based electrodes for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 20(36), 7637. <https://doi.org/10.1039/c0jm00028k>
- Zierold, R., Le Lam, C., Dendooven, J., Gooth, J., Böhnert, T., Sergelius, P., Munnik, F., Montero Moreno, J. M., Görlitz, D., Detavernier, C., & Nielsch, K. (2014). Magnetic characterization and electrical field-induced switching of magnetite thin films synthesized by atomic layer deposition and subsequent thermal reduction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(48), 485001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/48/485001>