

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD  
CATÓLICA DEL PERÚ**

**Escuela de Posgrado**



Conversión Electrocatalítica de Nitrato a Amoníaco mediante  
Nanohilos Bimetálicos tipo Espinela de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : Un Enfoque  
Sostenible hacia la Química Verde

Tesis para obtener el grado académico de Maestra en Química que  
presenta:

*Nidia Soledad Recuay Arana*

Asesor:

*Dr. Kamala Kanta Nanda*

Lima, 2025


## Informe de Similitud

Yo, **Dr. Kamala Kanta Nanda**, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis/el trabajo de investigación titulado “*Conversión Electrocatalítica de Nitrato a Amoníaco mediante Nanohilos Bimetálicos tipo Espinela de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : Un Enfoque Sostenible hacia la Química Verde*”, de la autora **Nidia Soledad Recuay Arana**

dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de **10%**. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 15/12/2025.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha: Lima, 15/12/2025

Apellidos y nombres del asesor / de la asesora: <u>Nanda, Kamala Kanta</u>	
DNI:005658184	Firma 
ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-9482-8914">https://orcid.org/0000-0001-9482-8914</a>	

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo a mis amados hijos, Heckner Daniel y José Carlos, porque son mi motivación de cada día.

A mis padres, Teresa y Jorge; a mis hermanos, Paty, Angela y David; y, de manera muy especial, a mi hermana Paty, por su ejemplo, cariño y apoyo constante.



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco inmensamente a Dios por permitirme cumplir este sueño. A mi asesor, el Dr. Kamala Kanta Nanda, por su confianza, guía y ayuda permanente. A Jessenia Villaverde por su gran amistad y apoyo en las diferentes mediciones por UV Visible y todo lo que este proceso requirió; a Fabi y Shree, por su amistad, y apoyo en las diferentes mediciones. y a Rafael Pulido, por su ayuda con las curvas de calibración y toda la información compartida. Al Dr. Jesús Valdiviezo, por su colaboración en el modelamiento mediante DFT; y a la Dra. Betty Galarreta, por su colaboración en las mediciones por TEM. Al CAMPUCP por la realización de las diversas pruebas, en especial a Elvira Oleden, por su amistad y respaldo durante mi estadía; A mis amigas de toda la vida, Claudia Vento y Carmencita Lavado, cuyo ejemplo siempre me impulsa a seguir adelante. Finalmente agradecer a la Sección Química al grupo MatER PUCP y a Power-to-X por hacerme sentir parte de su familia. Además, agradezco el apoyo financiero brindado por la agencia peruana PROCIENCIA-CONCYTEC a través del CONTRATO N° PE501087009-2024-PROCIENCIA.

## ABSTRACT

The electrocatalytic conversion of nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) to ammonia ( $\text{NH}_3$ ) offers a sustainable pathway to simultaneously mitigate nitrogenous effluent pollution and produce a high-value input. This thesis addresses the synthesis, characterization, and comparative evaluation of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel-type bimetallic nanowires against their monometallic analogues  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for the reduction of  $\text{NO}_3^-$  to  $\text{NH}_3$  in neutral media. The materials were obtained via a solvothermal method and characterized by TEM, XRD, and Raman spectroscopy to establish their morphology, crystalline phase, and structural features. Electrochemical performance was studied using CV and LSV; kinetics and mass transport were analyzed with RDE through the Koutecký–Levich approach. Electrosynthesis in an H-type cell enabled quantification of Faradaic efficiency (FE) and  $\text{NH}_3$  production rate using the indophenol colorimetric method with UV–Vis detection. The relationship between structure (occupation of octahedral/tetrahedral interstices in the spinel), electronic properties, and selectivity against competing pathways such as hydrogen evolution is discussed, as well as the influence of operating parameters on conversion. At  $-0.9$  V vs. RHE,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel achieved a Faradaic efficiency (FE) of 98.7% with a  $\text{NO}_2^-$  concentration of  $2.55 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , outperforming  $\text{Cu}_2\text{O}$ , which showed 94.80% FE and a  $\text{NO}_2^-$  concentration of  $4.71 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ . The comparative results allow identification of strengths and limitations of each system and provide guidelines for the rational design of low-cost, highly selective electrocatalysts for  $\text{NO}_3\text{RR}$  to  $\text{NH}_3$  under ambient conditions.

## RESUMEN

La conversión electrocatalítica de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) a amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) ofrece una vía sostenible para simultáneamente mitigar la contaminación por efluentes nitrogenados y producir un insumo de alto valor. Esta tesis aborda la síntesis, caracterización y evaluación comparativa de nanohilos bimetálicos tipo espinela de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , frente a sus análogos monometálicos  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$  en medio neutro. Los materiales se obtuvieron por método solvotermal y se caracterizaron mediante TEM, XRD y Raman para establecer su morfología, fase cristalina y rasgos estructurales. El desempeño electroquímico se estudió con CV y LSV; la cinética y el transporte de masa se analizaron con RDE mediante el enfoque de Koutecký–Levich. La electrosíntesis en celda tipo H permitió cuantificar la eficiencia faradaica (EF) y la tasa de producción de  $\text{NH}_3$  usando el método colorimétrico del indofenol con lectura UV–Vis. Se discute la relación entre estructura (ocupación de los intersticios octaédricos/tetraédricos en la espinela), propiedades electrónicas y selectividad frente a rutas competitivas como la evolución de hidrógeno, así como la influencia de los parámetros operativos en la conversión. A  $-0,9$  V vs. RHE, la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  alcanzó una eficiencia farádica (EF) de 98,7 % con una concentración de  $\text{NO}_2^-$  igual a  $2,55 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , superior al  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que mostró 94,80 % de EF y concentración de  $\text{NO}_2^-$  de  $4,71 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Los resultados comparativos permiten identificar fortalezas y limitaciones de cada sistema y aportar lineamientos para el diseño racional de electrocatalizadores de bajo costo y alta selectividad para  $\text{NO}_3\text{RR}$  hacia  $\text{NH}_3$  en condiciones ambientales.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

-.....	2
DEDICATORIA.....	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
ABSTRACT .....	5
RESUMEN.....	6
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	7
LISTA DE TABLAS.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
INTRODUCCIÓN.....	14
ESTADO DEL ARTE.....	20
OBJETIVOS.....	26
MARCO TEÓRICO.....	27
1.1    Electrocatalisis.....	27
1.1.1    Celda electroquímica.....	27
Celda de compartimento único (una sola cámara).....	27
Celda H (dos compartimentos).....	28
1.1.2    Electrosíntesis.....	30
Técnicas electroanalíticas aplicadas en electrosíntesis.....	30
Voltamperometría cíclica (CV).....	30
Voltamperometría de barrido lineal (LSV).....	31
Cronoamperometría.....	33
Análisis mediante electrodo de disco rotatorio (RDE).....	35
1.1.3    Reducción electrocatalítica de Nitrato a Amoníaco.....	36
Mecanismo de reducción del nitrato ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$ ).....	36
Reducción electroquímica de $\text{NO}_3^-$ a $\text{NO}_2^-$ .....	39
Reducción electroquímica de $\text{NO}_2^-$ a $\text{NH}_3$ .....	39
Competencia con otras reacciones.....	39
1.1.4    Tipos de electrocatalizadores.....	42
Electrocatalizadores basados en óxidos metálicos.....	42
Espinelas.....	44
PARTE EXPERIMENTAL.....	48

2.1	Equipos utilizados.....	48
2.2	Reactivos.....	48
2.3	Síntesis de nanopartículas bimetálicas.....	48
2.4	Evaluación de electrocatalizadores mediante procedimientos electroanalíticos....	50
2.1	Procedimiento para la elaboración de curvas de calibración por UV-Visible (método del indofenol) para la detección de amonio.....	51
2.1.1	Proceso de electrosíntesis de amoníaco.....	57
2.1.2	Evaluación del desempeño de los electrocatalizadores .....	61
2.2	Caracterización de los electrocatalizadores .....	62
2.2.1	Microscopía electrónica de transmisión (LVEM-TEM) .....	62
2.2.2	Difracción de rayos X (XRD).....	63
2.2.3	Espectroscopía Raman.....	65
2.2.4	Análisis con electrodo de disco rotatorio RDE .....	66
2.2.5	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	67
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....		69
3.1	Caracterización estructural y morfológica.....	69
3.2	Caracterización electroquímica.....	75
3.3	Reducción electroquímica de nitrato a amoníaco .....	84
3.4	Análisis electrocinético de los electrocatalizadores evaluados.....	96
3.5	Cálculo DFT y validación mecánica.....	104
3.5.1	Transferencia de hidruro en estructura espinela .....	104
3.5.2	Energías de adsorción de H .....	105
3.5.3	Comparación de mecanismos: Cu <sub>2</sub> O frente a CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	107
3.6	Estudio de superficie del electrocatalizador (Quasi in situ Raman) .....	109
CONCLUSIONES.....		116
RECOMENDACIONES .....		118
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		120
ANEXOS .....		131

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Resumen de electrocatalizadores para la reducción electroquímica de nitrato (NO <sub>3</sub> RR) a amoníaco (NH <sub>3</sub> ) .....	42
--	----

<b>Tabla 2.</b> Energías libres de adsorción de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) en superficies catalíticas de $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	106
<b>Tabla 3.</b> Valores de $n$ , $i_k$ y $K$ del análisis Koutecký–Levich a potenciales comunes para $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ y $\text{Cu}_2\text{O}$ en la reducción de $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ .....	136

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Síntesis de amoníaco: Proceso Haber-Bosch. (Smith et al., 2019) .....	15
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática de una celda electroquímica de un solo compartimento. ....	28
(Elgrishi et al., 2017) .....	28
<b>Figura 3.</b> Ilustración esquemática de una celda electroquímica tipo “H” .....	29
<b>Figura 4.</b> Voltamperograma cíclico para reacciones de transferencia electrónica reversible .....	31
<b>Figura 5.</b> Barrido de potencial (a) y respuesta de corriente .....	32
<b>Figura 6.</b> Barrido de potencial para una reacción de transferencia electrónica irreversible	32
<b>Figura 8.</b> Respuesta de corriente ante un experimento de paso de potencial .....	34
<b>Figura 9.</b> Mecanismos y etapas clave de la reducción electroquímica de nitratos en agua.	38
<b>Figura 10.</b> Esquema de rutas y selectividad en la reducción de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) en superficie catalítica .....	40
<b>Figura 11.</b> Perfil de concentración cerca del electrodo y crecimiento de la capa difusiva ..	41
<b>Figura 12.</b> Estructuras representativas de espinelas presentadas con diferentes estilos y puntos de vista: (a) normal ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), (b) inversa ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) y (c) compleja ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) ...	44
<b>Figura 13.</b> Estructuras cristalinas de las espinelas .....	45
<b>Figura 14.</b> Representación esquemática de la distribución catiónica y las simetrías cristalinas de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	46
<b>Figura 15.</b> Esquema de la síntesis de nanopartículas bimetálicas por el método solvotermal. ....	50
<b>Figura 16.</b> Celda de tres electrodos para electroanálisis (CV y LSV) .....	52
<b>Figura 17.</b> Espectros UV-Vis del complejo indofenol para estándares de $\text{NH}_4^+$ (0 - 50 $\mu\text{M}$ ) .....	54
<b>Figura 18.</b> Curva de calibración UV-Vis para $\text{NH}_4^+$ mediante integración del pico de indofenol (Absorbancia total vs. concentración) .....	55
<b>Figura 19.</b> Espectros UV-Vis y curvas de calibración para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ). .....	56
<b>Figura 20.</b> Configuración experimental y electrodos para la reducción electroquímica de nitrato a amoníaco .....	58

<b>Figura 21.</b> Serie de muestras tomadas de la celda catódica y trampa ácida al finalizar la electrólisis desarrollada por el método del indofenol azul para la detección de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).....	60
<b>Figura 22.</b> Comparación colorimétrica de $\text{NO}_3^-$ y $\text{NO}_2^-$ en muestras catódicas .....	61
<b>Figura 23.</b> Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	63
<b>Figura 24.</b> Difractómetro de rayos X Bruker D8 DISCOVER del CAM-PUCP. ....	64
<b>Figura 25.</b> Espectrómetro Raman Renishaw inVia del CAM-PUCP .....	65
<b>Figura 26.</b> Configuración experimental del electrodo de disco rotatorio (RDE) .....	67
<b>Figura 27.</b> Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para los electrocatalizadores (a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , (b) longitud aproximada de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (c) $\text{Cu}_2\text{O}$ y (d) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....	70
<b>Figura 28.</b> Difractograma de rayos X (XRD) del catalizador $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	72
<b>Figura 29.</b> Difractograma de rayos X (XRD) del electrocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}$ (arriba) y patrón de referencia PDF 05-0667 (abajo) .....	73
<b>Figura 30.</b> Espectro Raman de la espinela $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	74
.....	75
<b>Figura 31.</b> Espectro Raman para el electrocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}$ . ....	75
<b>Figura 32.</b> Curvas de voltametría cíclica de óxidos metálicos en la reducción de nitrato y nitrito para electrodos de carbono vítreo ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) modificado con $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	77
<b>Figura 33.</b> Curvas de voltametría cíclica de óxidos metálicos en la reducción de nitrato y nitrito para electrodos de carbono vítreo ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) modificado con $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	78
<b>Figura 34.</b> Curvas de voltamperometría lineal (LSV) para la reducción de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	80
<b>Figura 35.</b> Curvas de voltamperometría lineal (LSV) para la reducción de nitrato con $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	81
<b>Figura 36.</b> RDE 600 rpm – $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	83
<b>Figura 37.</b> RDE 600 rpm - $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	84
<b>Figura 38.</b> Rendimiento de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) obtenidos sobre el electrocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}$ a diferentes potenciales aplicados (vs. RHE) .....	85
<b>Figura 39.</b> Eficiencia faradaica (EF%) hacia $\text{NH}_3$ y $\text{NO}_2^-$ durante la reducción electroquímica de nitrato sobre el electrocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}$ a diferentes potenciales aplicados .....	86
<b>Figura 40.</b> Rendimiento de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) obtenidos sobre el electrocatalizador $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a diferentes potenciales aplicados .....	87
<b>Figura 41.</b> Eficiencia faradaica (EF%) hacia $\text{NH}_3$ y $\text{NO}_2^-$ durante la reducción electroquímica de nitrato sobre el electrocatalizador $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a diferentes potenciales aplicados .....	88

<b>Figura 42.</b> Rendimiento de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) obtenidos sobre el electrocatalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3$ a diferentes potenciales aplicados.....	89
<b>Figura 43.</b> Eficiencia faradaica (EF%) hacia $\text{NH}_3$ y $\text{NO}_2^-$ durante la reducción electroquímica de nitrato sobre el electrocatalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3$ a diferentes potenciales aplicados .....	90
<b>Figura 44.</b> Selectividad potencial dependiente del amoníaco en diversos electrocatalizadores .....	93
<b>Figura 45.</b> Curvas de polarización lineal rotatoria (RDE) para el electrocatalizador $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	98
<b>Figura 46.</b> Densidad de corriente vs. Velocidad angular del electrocatalizador $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ..	99
<b>Figura 47.</b> Curvas de polarización rotatoria (RDE) para el electrocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}$ en solución de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) .....	100
<b>Figura 48.</b> Corriente vs. Velocidad angular del electrocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}$ . .....	101
<b>Figura 49.</b> Variación del número de electrones transferidos (n) en función del potencial aplicado durante la reducción electroquímica de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) sobre $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (A) y $\text{Cu}_2\text{O}$ (B).....	103
No obstante, el mecanismo operativo puede variar significativamente en función de la estructura del electrocatalizador y las condiciones específicas de la reacción (Zhu et al., 2022; Wang et al., 2023). .....	104
<b>Figura 50.</b> Representación estructural del mecanismo de transferencia de hidruro en la superficie de espinela $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ durante la electrorreducción de nitritos.....	105
<b>Figura 51.</b> Comparación mecánica de las vías de electrorreducción del nitrito en $\text{NH}_3$ utilizando catalizadores de $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	109
<b>Figura 52.</b> Cronoamperometría a -0.7 V frente a RHE (corrección post $iR_u$ ) para $\text{ENO}_3\text{R}$ utilizando $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	110
<b>Figura 53.</b> Espectros Raman cuasi in situ de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ antes y después de $\text{ENO}_3\text{R}$ a diversos potenciales aplicados.....	112

## GLOSARIO

<b><math>A_{1g}</math>, <math>T_{2g}</math>, <math>E_g</math></b>	Representaciones irreducibles asociadas a modos vibracionales activos en espectroscopía Raman.
<b>CV</b>	Voltametría cíclica, técnica electroquímica empleada para el estudio de procesos redox. Unidades: potencial (V), corriente (A).
<b>Cu/Fe</b>	Sistema catalítico bimetálico compuesto por cobre y hierro.
<b><math>\delta</math></b>	Espesor de la capa de difusión en un sistema electroquímico. Unidades: m.
<b>DFT</b>	Teoría del funcional de la densidad, método computacional para el estudio de propiedades electrónicas y estructurales.
<b>ECE</b>	Mecanismo electroquímico que comprende una etapa electroquímica, seguida de una reacción química y una segunda etapa electroquímica.
<b>EF</b>	Eficiencia faradaica, fracción de la corriente total empleada en la formación de un producto específico. Unidades: %.
<b>ENO<sub>2</sub>R</b>	Reducción electroquímica del nitrito. Unidades: densidad de corriente ( $A \cdot cm^{-2}$ ), potencial (V).
<b>ENO<sub>3</sub>R</b>	Reducción electroquímica del nitrato. Unidades: densidad de corriente ( $A \cdot cm^{-2}$ ), potencial (V).
<b>E</b>	Electrodo que permite la transferencia de electrones entre el circuito externo y la solución electrolítica. Unidades: potencial (V).
<b><math>E_{app}</math></b>	Potencial aparente aplicado a un sistema electroquímico. Unidades: V.
<b><math>E_{on}</math></b>	Potencial de inicio de una reacción electroquímica. Unidades: V.
<b>F</b>	Constante de Faraday. $96485 C \cdot mol^{-1}$ .
<b>Glassy carbon</b>	Material carbonoso amorfo comúnmente utilizado como electrodo de trabajo.
<b>H*</b>	Átomo de hidrógeno adsorbido sobre la superficie de un catalizador.
<b>HER</b>	Reacción de evolución de hidrógeno. Unidades: densidad de corriente ( $A \cdot cm^{-2}$ ).

<b>iRu</b>	Caída óhmica de potencial asociada a la resistencia no compensada del electrolito. Unidades: V.
<b>LSV</b>	Voltametría de barrido lineal. Unidades: potencial (V), corriente (A).
<b>LUMO</b>	Orbital molecular desocupado de menor energía, asociado a la capacidad de una especie para aceptar electrones. Unidades: eV.
<b>LVEM</b>	Microscopía electrónica de bajo voltaje. Unidades: kV.
<b>Milli-Q</b>	Agua ultrapura utilizada en experimentos electroquímicos. Unidades: resistividad ( $M\Omega \cdot cm$ ).
<b>PAW</b>	Método de ondas aumentadas por proyectores empleado para describir la interacción electrón-núcleo en cálculos DFT.
<b>PBS</b>	Solución tampón de fosfatos utilizada para mantener el pH constante. Unidades: concentración ( $mol \cdot L^{-1}$ ).
<b>PCET</b>	Transferencia acoplada de protón y electrón. Unidades: dependientes del proceso electroquímico.
<b>PBE</b>	Funcional de intercambio-correlación del tipo GGA utilizado en cálculos DFT.
<b>PVP</b>	Polivinilpirrolidona, polímero utilizado como agente estabilizante en la síntesis de nanomateriales. Unidades: $g \cdot mol^{-1}$ .
<b>RD</b>	Electrodo de disco rotatorio empleado para el control del transporte de masa. Unidades: rpm.
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión. Unidades: kV.
<b>Yield</b>	Rendimiento de reacción. Unidades: %.
<b>*NO<sub>2</sub>, *NO, *NH<sub>2</sub>, *NH<sub>3</sub>, *NHOH</b>	Intermediarios adsorbidos durante procesos de reducción electroquímica de especies nitrogenadas.
<b><math>\Delta GH^*</math></b>	Energía libre de Gibbs asociada a la adsorción de hidrógeno. Unidades: eV.

## INTRODUCCIÓN

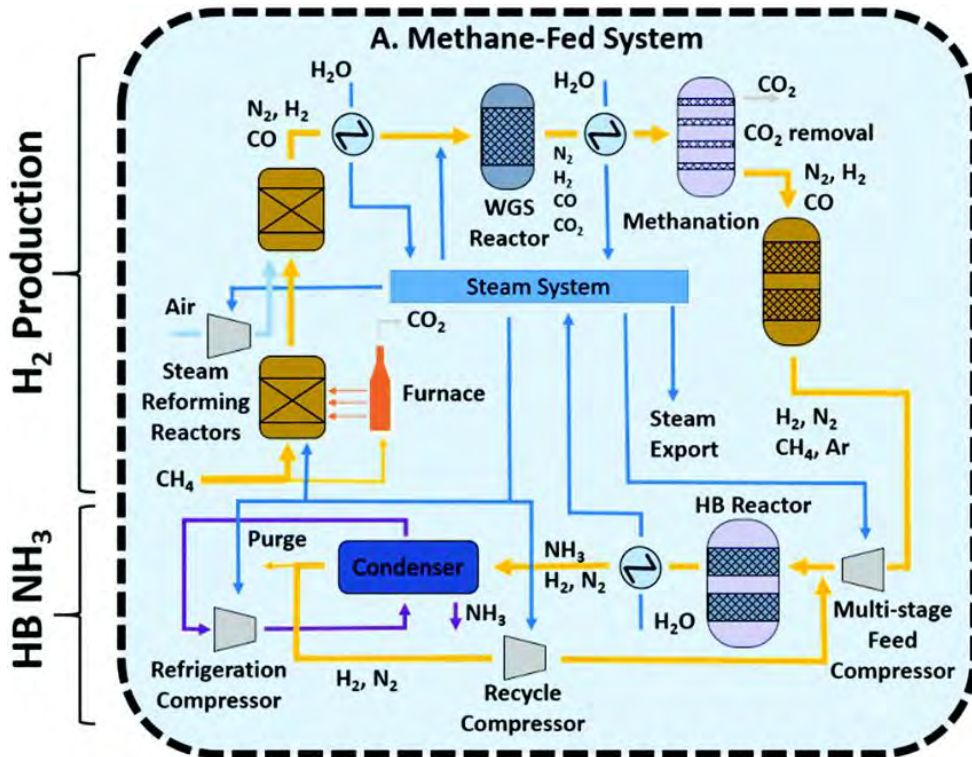
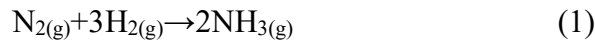
El crecimiento acelerado de la industria y la agricultura ha generado una contaminación ambiental significativa, incrementando la producción de efluentes nitrogenados y, con ello, la concentración de nitratos en aguas superficiales y subterráneas (Chen et al., 2024). Este fenómeno contribuye a la eutrofización de los cuerpos de agua, lo que provoca impactos negativos en los ecosistemas, como la proliferación descontrolada de algas y el deterioro de la calidad del agua (Zhou et al., 2024).

Por otro lado, el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) es el segundo producto químico más producido en todo el mundo, después del ácido sulfúrico, con aproximadamente 183 toneladas métricas de producción anual (Collado et al., 2024), y ampliamente utilizado en la fabricación de colorantes, fertilizantes, medicamentos, tintes y otros productos debido a su versatilidad (Exner, 2022). Su alta densidad, fácil descomposición catalítica, baja presión de licuefacción y capacidad como portador de energía alternativa al hidrógeno, todo lo cual lo posicionan como una posible fuente energética del futuro (Lu et al., 2021). Sin embargo, su producción industrial mediante el proceso Haber-Bosch implica un alto consumo energético y genera grandes cantidades de contaminantes, como  $\text{CO}_2$ , lo que representa un grave problema ambiental (J. Zhao et al., 2023). Se estima que este proceso es responsable del 2% del consumo mundial de energía y del 1,2% de las emisiones globales de  $\text{CO}_2$  (Ding et al., 2023). Aproximadamente el 96% del hidrógeno suministrado deriva de combustibles fósiles, como el reformado con vapor de metano (72%) a partir de gas natural o carbón, y de

la oxidación parcial del carbón (26%). El 4% procede de la generación eléctrica de carbón o gas natural.

El amoníaco, comúnmente empleado como fertilizante y refrigerante, también fue usado como combustible en el pasado. Hoy en día genera renovado interés como fuente energética por ser libre de carbono, tener un alto octanaje (110–130) y ofrecer seguridad en caso de fugas, ya que es más liviano que el aire y detectable a concentraciones tan bajas como 5 ppm (Zamfirescu & Dincer, 2009).

Actualmente es producido por el proceso Haber Bosch (**Figura 1**) que requiere condiciones específicas de temperatura (450-500°C) y presión (150-300 atm) (IRENA,2022) según la siguiente ecuación:



**Figura 1.** Síntesis de amoníaco: Proceso Haber-Bosch. (Smith et al., 2019)

La entalpía estándar de reacción es  $\Delta H^\circ(25\text{ }^\circ\text{C}) = -92,2\text{ kJ mol}^{-1}$  y la energía libre estándar de formación  $\Delta G_f^\circ(25^\circ\text{C}) = -16,5\text{ kJ mol}^{-1}$  (Collado et al., 2024).

Frente a este contexto, resulta fundamental desarrollar nuevas alternativas para la producción sostenible de amoníaco, que prescindan del uso de combustibles fósiles, como es el caso de la conversión electrocatalítica de compuestos nitrogenados residuales.

Una alternativa ecológica para la obtención de amoníaco es la reducción electrocatalítica de nitratos, los cuales se generan principalmente por actividades industriales y agrícolas que actualmente contribuyen a la contaminación ambiental (Jiang et al., 2025).

Ante este panorama, es fundamental explorar alternativas sostenibles para la síntesis de  $\text{NH}_3$ , como la electrocatálisis, que permite el uso de energías (J. Zhao et al., 2023; Baruah et al., 2024).

El cobre ha sido identificado como un material clave en electrocatálisis debido a su alta conductividad eléctrica y a su capacidad para adsorber eficazmente especies oxonitrogenadas intermedias. No obstante, presenta desventajas significativas, como su baja resistencia a la corrosión, la cinética lenta de conversión de nitritos y el elevado sobre potencial requerido, lo que favorece la acumulación de  $\text{NO}_2^-$  durante la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$  haciendo que el catalizador no logre continuar la transferencia electrónica hacia  $\text{NH}_3$  o  $\text{N}_2$ . Para superar estas limitaciones, los catalizadores bimetálicos de cobre han surgido como una alternativa prometedora, ya que diversos estudios han demostrado que mejoran la resistencia a la corrosión, la estabilidad catalítica y otras propiedades fisicoquímicas en la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a

NH<sub>3</sub>. Este proceso actúa de manera análoga al mecanismo enzimático natural, sustituyendo las enzimas biológicas por superficies metálicas activas que facilitan la transferencia electrónica y la conversión de los intermediarios nitrogenados.

La espinela inversa CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ha despertado interés en esta investigación por ofrecer sitios cristalográficos tetraédricos y octaédricos ocupados por iones Cu<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Esta estructura permite controlar la adsorción y la activación de especies oxonitrogenadas (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), muy importante para la conversión electrocatalítica hacia amoníaco.

En este contexto, la presente investigación tiene como objetivo desarrollar nanopartículas de espinela de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como electrocatalizadores avanzados. Se espera que su estructura y efectos electrónicos optimicen la adsorción de intermediarios y mejoren la transferencia de electrones, lo que permitirá un rendimiento superior en la síntesis electroquímica de amoníaco con baja acumulación de nitritos. Además, se busca identificar el catalizador que ofrezca la mayor tasa de reducción de nitrato a amoníaco con el menor potencial aplicado.

La optimización de la estructura superficial del catalizador y de los parámetros del proceso permitirá desarrollar un sistema electroquímico eficiente para mitigar la contaminación por nitratos y promover una producción sostenible de amoníaco. Este enfoque, alineado con los principios de la química verde, busca reducir el impacto ambiental mediante el uso de energías renovables y procesos más eficientes y limpios. También representa un enfoque hacia la economía circular, orientado a la valorización de aguas contaminadas con nitratos mediante su conversión en amoníaco como producto de mayor valor agregado.

### **Planteamiento del problema y justificación**

A pesar de los avances reportados en la reducción electrocatalítica de nitratos, aún persisten desafíos relacionados con la selectividad hacia amoníaco, la acumulación de intermediarios como  $\text{NO}_2^-$  y la necesidad de operar a bajos potenciales aplicados. En este sentido, resulta necesario investigar nuevos materiales catalíticos que permitan mejorar la eficiencia, selectividad y estabilidad del proceso. La espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  se plantea como un material prometedor para abordar estas limitaciones, al combinar las propiedades catalíticas del cobre con la estabilidad estructural y los efectos electrónicos del hierro.

### **Hipótesis de investigación**

Se plantea como hipótesis que las nanopartículas de espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  presentan una actividad electrocatalítica superior para la reducción de nitratos a amoníaco en comparación con catalizadores monometálicos, debido a la sinergia entre los sitios activos de Cu y Fe, lo que favorece la adsorción de intermediarios nitrogenados, mejora la transferencia electrónica y reduce la acumulación de nitritos a bajos potenciales aplicados.

### **Preguntas de investigación**

A partir de esta hipótesis, la presente tesis busca responder las siguientes preguntas:

- ¿Cómo influye la estructura cristalina de la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en la adsorción y activación de especies oxonitrogenadas durante la reducción electrocatalítica de nitratos?
- ¿En qué medida la incorporación de Fe en el sistema Cu mejora la selectividad hacia amoníaco y reduce la acumulación de  $\text{NO}_2^-$ ?

- ¿Cuál es el potencial aplicado mínimo necesario para maximizar la eficiencia faradaica y el rendimiento de amoníaco empleando  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  como electrocatalizador?

## ESTADO DEL ARTE

Hoy en día existen diversos electrocatalizadores disponibles para la reducción de nitrato a amoníaco ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) con selectividades muy prometedoras como los óxidos mixtos, las espinelas (H. Zhu et al., 2022), los catalizadores monodispersos (SAC) y diatómicos en carbono N-dopado (Wu et al., 2021) entre otros.

Por otro lado, se han realizado numerosos estudios utilizando el cobre (Cu) como electrocatalizador para la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a amoníaco debido a que es muy activo como cátodo en la reducción electroquímica de nitratos ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) destacando que sus niveles de energía del orbital d se encuentran altamente ocupados, siendo comparables a los orbitales moleculares desocupados  $\pi$  ( $\text{LUMO}\pi^*$ ) de menor energía del ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), lo que facilita la transferencia de electrones y mejora la eficiencia del proceso (Garcia-Segura et al., 2018). Sin embargo, se ha demostrado que no tiene gran capacidad de adsorción con respecto a los intermediarios que se forman en especial del ion nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) además de poseer una mínima actividad catalítica para la evolución de hidrógeno (Tang et al., 2022) su pobre cinética para la conversión de nitrato a amoníaco (Zhang et al., 2023). Para mejorar estas condiciones se propone el desarrollo de nuevos electrocatalizadores bimetálicos.

Los materiales bimetálicos que contienen cobre han sido ampliamente estudiados por su eficiencia como electrocatalizadores en la reducción de nitratos a amoníaco (Erisman et al., 2008). Estos representan una nueva generación de catalizadores con propiedades electrónicas y químicas que los distinguen claramente de los catalizadores monometálicos a base de cobre (Jia et al., 2022).

Xu & Liu (2025) sintetizaron un catalizador bimetalico a base de Zn/Cu<sub>2</sub>O que mejora la reducci3n de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) a amoniacu(NH<sub>3</sub>). Sealaron que la incorporaci3n de Zn incrementa la densidad electr3nica en los sitios activos del Cu, lo que genera nuevas vacantes de oxigeno en la estructura del Cu<sub>2</sub>O y facilita la adsorci3n de iones nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Reportaron una eficiencia faradaica (FE) para la formaci3n de NH<sub>3</sub> del 90.74 % a un potencial -1.2 V frente al electrodo reversible de hidr3geno (RHE) (Xu & Liu, 2025).

Otros estudios han demostrado que los electrocatalizadores bimetalicos basados en cobre, como el sistema cobre-cobalto (CuCo), exhiben una alta actividad catalitica para la reducci3n electroquimica de nitrato en soluciones neutras. En particular, la composici3n Cu<sub>4</sub>Co<sub>4</sub> alcanz3 una eficiencia faradaica del 95 % y una tasa de producci3n de amoniacu de 710 μmol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> a un potencial de -0.65 V vs. RHE (Y. Zhao et al., 2024).

Chavez et al. (2023) lograron sintetizar un electrodo compuesto de Cu<sub>2</sub>O-Cu/Ti que conduce eficientemente el proceso de reducci3n de nitratos hacia NH<sub>3</sub>, permitiendo trabajar a un potencial 3ptimo de -0.5 V vs. RHE, alcanzando valores de eficiencia de Faradaica para NH<sub>3</sub> de 92 % y productividades de 0,28 mmol NH<sub>3</sub>·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>.

Wang et al. (2020) demostraron que la estructura electr3nica de los catalizadores basados en aleaciones CuNi, mejora considerablemente la adsorci3n de especies intermedias en comparaci3n con el Cu metlico, lo cual se atribuye al desplazamiento al centro de la banda *d* hacia el nivel de fermi. Este ajuste favorece tanto la actividad catalitica como la selectividad en la reducci3n de nitrato a amoniacu (NO<sub>3</sub>RR). As3 mismo, los autores tambi3n observaron que una proporci3n excesiva de n3quel, como

la aleación  $\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{70}$  genera un efecto adverso sobre la eficiencia catalítica, reduciendo el rendimiento del proceso.

Un gran problema en la reducción de nitrato a amoníaco ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) son las relaciones de escalamiento lineal entre las energías de adsorción de especies intermedias y con el objetivo de superar estas limitaciones, Gao et al. (2022) sintetizaron un catalizador bimetalico basado en nanocubos intermetálicos de CuPd con estructura B2 (cúbica centrada en el cuerpo). Este material mostró una alta eficiencia faradaica del 92.5% a  $-0.5\text{ V vs. RHE}$ , una tasa de rendimiento de  $6.25\text{ mol h}^{-1}\text{ g}^{-1}$  a  $-0.6\text{ V vs RHE}$ , y una gran estabilidad en tiempo prolongado. Además, mediante cálculos DFT y el modelo Bayeschem, los autores demostraron que este diseño supera las limitaciones de escalamiento energético mejorando la selectividad hacia amoníaco (Gao et al., 2022). Desafíos como las reacciones secundarias particularmente la evolución de hidrógeno (HER) y la dificultad en la transferencia de electrones en procesos multielectrónicos, limitan la actividad, selectividad y estabilidad (propiedades principales de los catalizadores) lo que ha motivado la búsqueda de nuevas estrategias y materiales alternativos (Z. Li et al., 2022).

En esta búsqueda de materiales con mejores propiedades electrónicas, alta estabilidad y eficiencia catalítica, las espinelas de óxidos metálicos han cobrado un notable interés en el campo de la electroquímica. Esto se debe a características como su estructura iónica flexible, la presencia de múltiples estados de valencia y su elevada conductividad eléctrica, las posicionan como candidatos prometedores para aplicaciones electrocatalíticas (Liu et al., 2020).

En su investigación, Deng et al. (2022) crearon un electrocatalizador compuesto por nanohojas de espinela  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  directamente crecidas sobre tela de carbono. Fue

evaluado en condiciones neutras (0.1 M PBS con 0.1 M  $\text{KNO}_3$ ), el sistema demostró una alta eficiencia en la reducción electroquímica de nitrato a amoníaco ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ), alcanzando una eficiencia faradaica del 92.6 % A -0.7 vs RHE y una tasa de producción de  $7.9 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  a -0,9 V vs RHE. La inclusión de iones  $\text{Al}^{3+}$  en la red espinela disminuye la densidad electrónica superficial en los centros activos de Co, favoreciendo una mayor afinidad por los iones nitrato mejorando la capacidad de adsorción y reducción. La HER disminuye debido a que el área expuesta del plano cristalográfico (220) del  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  ofrece una alta energía de adsorción para H, abriendo paso a una mayor selectividad para la formación de  $\text{NH}_3$ . Los cálculos DFT muestran que la espinela  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  presenta una barrera energética significativamente menor (0.42 eV) en el paso clave de reducción de nitrato, los autores lo compararon con  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que mostró una barrera energética de (0.83 eV), esto los lleva a concluir que la espinela posee una cinética más favorable para la formación de amoníaco. Además, las propiedades intrínsecas de este material favorecen el transporte de carga en la electrosíntesis (Deng et al., 2022).

Z. Li et al. (2022) sintetizaron un catalizador de espinela de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  en forma de nanohojas, soportado sobre una tela de carbono conductora (CC). Este material logró una eficiencia faradaica de 98.33% a -0.6 V vs RHE y una tasa de producción de amoníaco de  $634.74 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  a -0.8 V vs RHE. La estructura espinela, en la que el  $\text{Zn}^{2+}$  ocupa los sitios tetraédricos y el  $\text{Co}^{3+}$  los octaédricos, genera una red electrónica ordenada que modifica la distribución de los electrones del Co, desplazando su centro de banda-d alejándolo del nivel de fermi. Esta modificación electrónica favorece la adsorción de  $\text{NO}_3^-$  y, al mismo tiempo, reduce la afinidad por el hidrógeno atómico, lo que disminuye significativamente la evolución de hidrógeno

(HER). Estudios en DFT confirmaron que este catalizador posee una barrera de energía más baja para la formación de amoníaco, que explica su alta eficiencia y selectividad (Z. Li et al., 2022). Además se han reportado otros estudios estudios como el de Niu et al. (2022) que desarrollaron un electrocatalizador compuesto por partículas de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  incrustadas en nanofibras de carbono que logró una eficiencia faradaica máxima del 81,9% para la producción de amoníaco a partir de nitrato a un potencial de  $-0.3 \text{ V}$  vs RHE y con una tasa de producción de  $394.5 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Li et al. (2022) reportaron nanocables de espinela de  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  crecidos sobre tela de carbono como un electrocatalizador eficiente para la conversión de  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NH}_3$  con una alta eficiencia faradaica de hasta el 95.9 % y un gran rendimiento de  $\text{NH}_3$  de  $4988 \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Además, también presenta una excelente estabilidad durante 16 h de electrólisis.

Xie et al. (2022) presentaron un catalizador de espinela de  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$  soportado sobre tela de carbono ( $\text{Mn}_2\text{CoO}_4/\text{CC}$ ) que obtuvo una eficiencia faradaica del 98.6 % a  $-0.6 \text{ V}$  vs RHE y una tasa de producción de hasta  $11.19 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  a  $-1.0 \text{ V}$  vs RHE superando en gran medida a catalizadores monometálicos como  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , esto se debe a que la estructura de la espinela produce un efecto sinérgico entre los centros activos de Mn y Co mejorando la transferencia de electrones, su naturaleza metálica pero la eficiencia faradaica se reduce a 91 % a  $-1.0 \text{ V}$  vs RHE.

Por lo expuesto anteriormente bimetálicos, específicamente la espinela de ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), con el objetivo de lograr una alta selectividad en la reducción electrocatalítica de  $\text{NO}_3^-$  a amoníaco en medio neutro y bajo condiciones ambientales. Asimismo, se plantea la comparación directa con electrocatalizadores monometálicos, como  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , los cuales serán sintetizados bajo las mismas

condiciones experimentales que la espinela ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ). Para ello, se llevarán a cabo estudios de caracterización electroquímica y física de los materiales, con el fin de establecer la relación entre las propiedades estructurales de los catalizadores y su desempeño en la electrosíntesis de amoníaco. Además, se evaluará comparativamente la eficiencia faradaica y el rendimiento de conversión de los diferentes electrocatalizadores, permitiendo identificar las ventajas y limitaciones de cada sistema y contribuir al desarrollo de materiales más eficientes y selectivos para la conversión sostenible de nitrato a amoníaco.

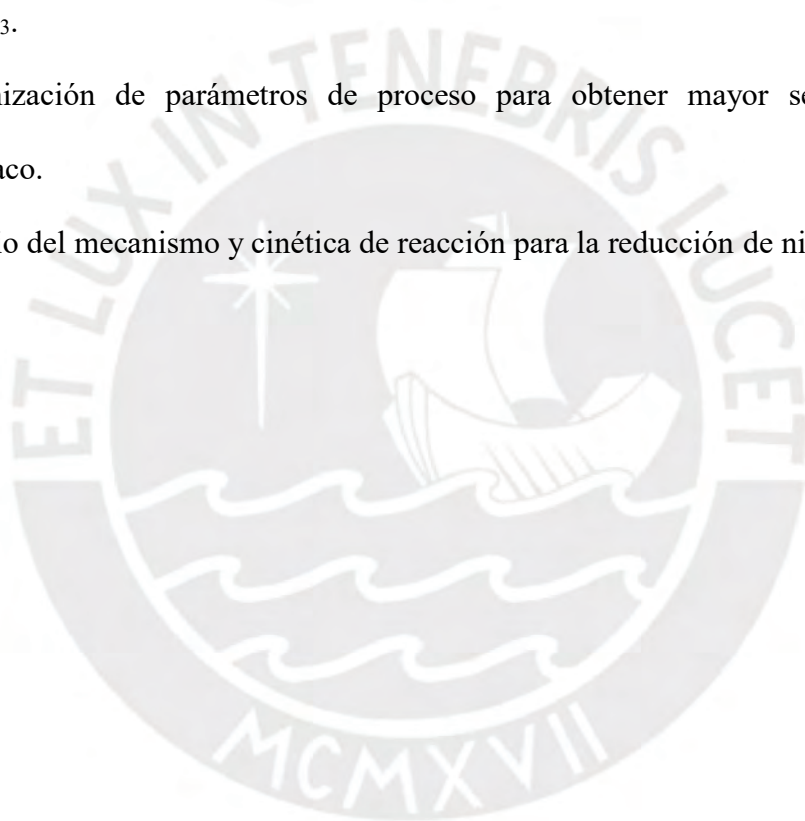
## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL:

Elaborar catalizadores a base de espinela de óxidos bimetálicos  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  para la reducción electrocatalítica de nitratos a amoníaco verde.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Síntesis y caracterización de electrocatalizadores óxidos bimetálicos  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Optimización de parámetros de proceso para obtener mayor selectividad de amoníaco.
- Estudio del mecanismo y cinética de reacción para la reducción de nitrato.



## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Electrocatálisis

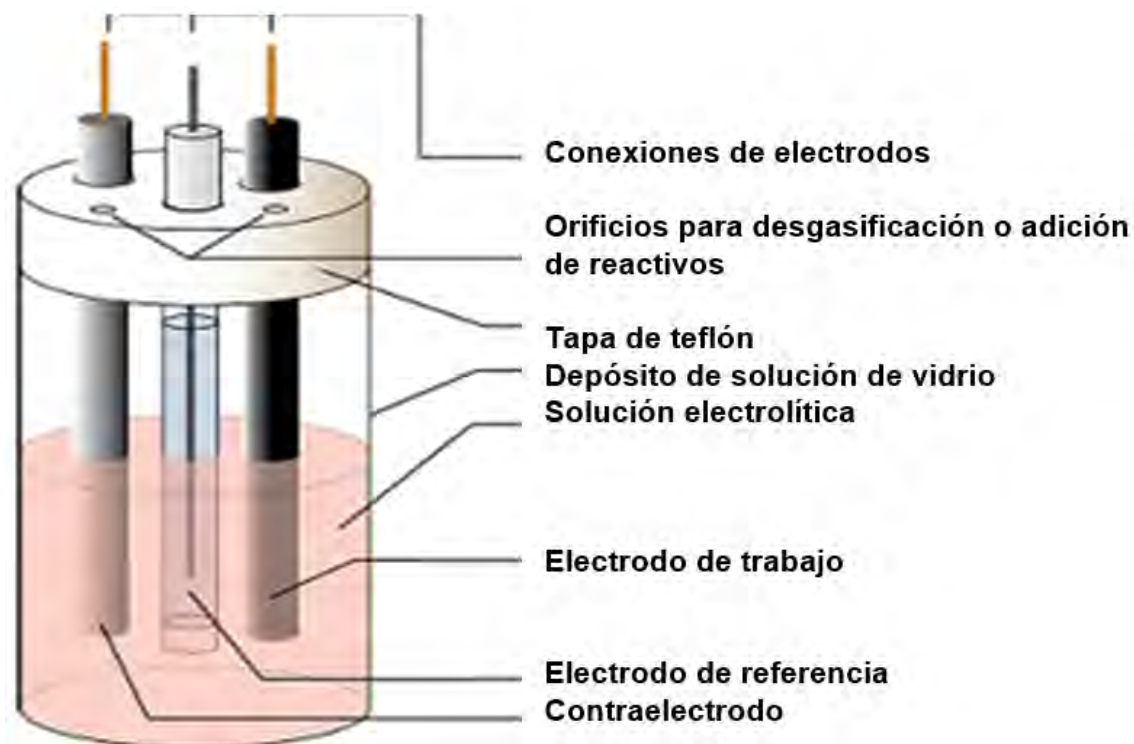
La electrocatálisis se encuentra dentro de la electroquímica que estudia las reacciones redox facilitadas por catalizadores en la interfaz electrodo-electrolito. Según Suroviec (2020), se define como "el proceso catalítico que involucra reacciones de oxidación y reducción mediante la transferencia directa de electrones entre especies en la interfaz electroquímica". Los electrocatalizadores actúan disminuyendo el sobrepotencial necesario para que una reacción termodinámicamente posible ocurra a una velocidad práctica. Estos catalizadores pueden ser homogéneos, heterogéneos o incluso microbianos, y se aplican en campos como la corrosión, el tratamiento de aguas residuales y el almacenamiento de energía (Suroviec Alice, 2020).

#### 1.1.1 Celda electroquímica

Este sistema se forma, generalmente, por dos electrodos separados, por lo menos, por una fase electrolítica. Aquí existe una diferencia de potencial medible entre los dos electrodos, ya sea que en la celda esté o no pasando una corriente. Esta diferencia es realmente la manifestación de las diferencias ensambladas con el potencial eléctrico entre todas las fases que la corriente atraviesa (Alonso Vante, 2003).

#### Celda de compartimento único (una sola cámara)

Presenta una configuración de tres electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo) inmersos en el mismo electrolito dentro de un solo recipiente como se muestra en la **Figura 2**. Es de fácil armado, brinda una baja resistencia óhmica y estudios cinéticos básicos.



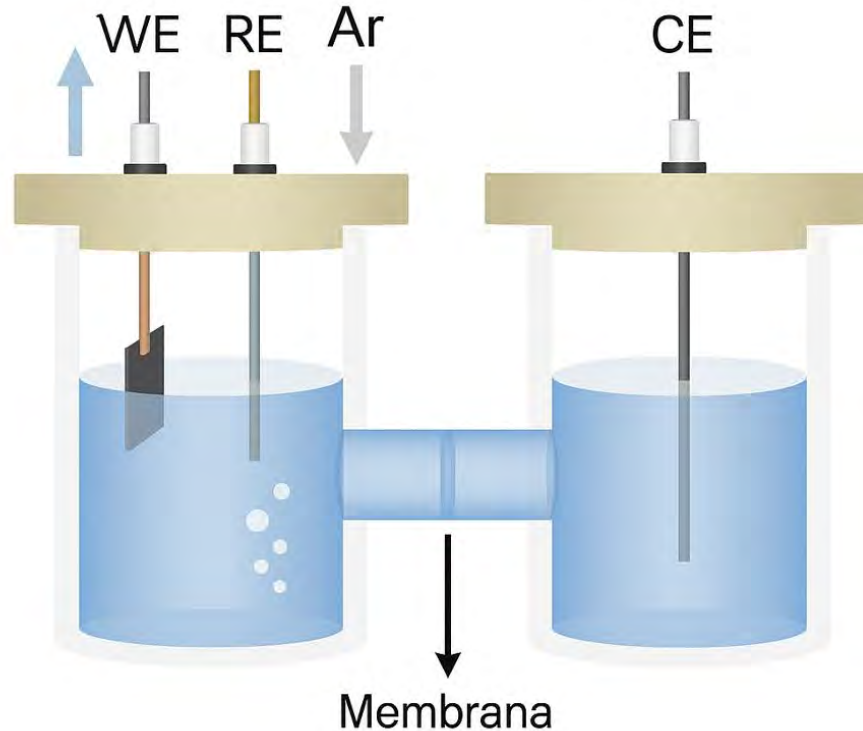
**Figura 2.** Representación esquemática de una celda electroquímica de un solo compartimento.

(Elgrishi et al., 2017)

Sin embargo, en electrosíntesis se puede introducir errores porque las especies formadas en el cátodo pueden difundirse y re-oxidarse en el ánodo, y los gradientes locales de pH/reactivos se mezclan (Mastrandrea, 2025); todo ello afecta la selectividad y la eficiencia farádica cuando el producto es sensible (p. ej.,  $\text{NH}_3$  en  $\text{NO}_3\text{RR}$ ) (Lodh et al., 2023).

### **Celda H (dos compartimentos)**

Una celda H presenta dos compartimentos separados por una membrana porosa (ejemplo Nafion 117), con una disposición que, en planta, se asemeja a una “H” (**Figura 3**).



**Figura 3.** Ilustración esquemática de una celda electroquímica tipo “H”

Nota. Adaptado de “Electrochemical nitrogen reduction to ammonia using mesoporous iron oxide with abundant oxygen vacancies,” T. Takashima, T. Mochida y H. Irie, 2023, *Sustainable Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1039/D3SE00369H>.

En esta celda la solución electrolítica no circula entre cámaras, lo que favorece estudios cinéticos en condiciones estáticas, pero limita su uso en sistemas que requieren circulación o reposición de especies.

El estar separados físicamente el cátodo y ánodo con una membrana semipermeable esto ayuda a que los iones puedan atravesar selectivamente, pero se limita el paso de reactivos y productos favoreciendo el proceso de electrólisis sin que haya combinación de los electrolitos. Además, se suprimen reacciones cruzadas que distorsionan la selectividad y la eficiencia faradaica (Magalhães et al., 2025).

### 1.1.2 Electrosíntesis

La electrosíntesis es un proceso electroquímico que utiliza la transferencia de carga, mediante la aplicación de un potencial de corriente entre dos electrodos, para promover reacciones químicas de oxidación-reducción (Brachi et al., 2024).

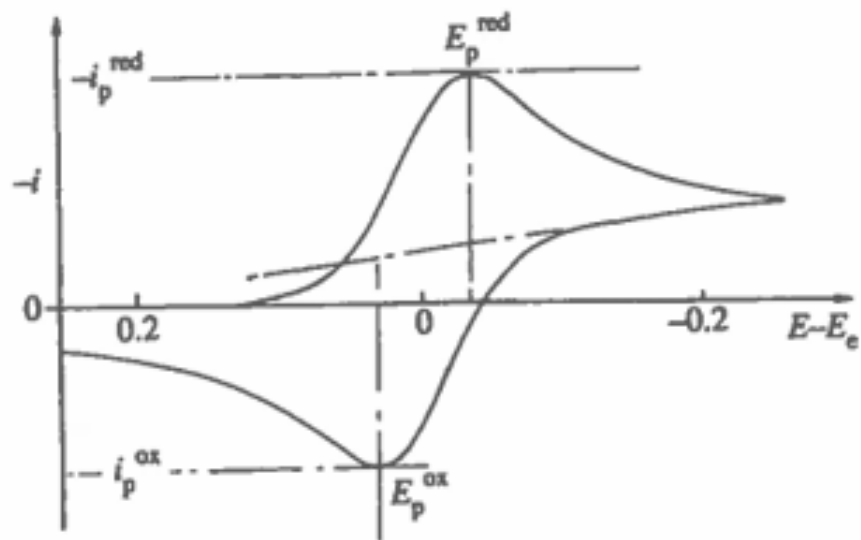
#### Técnicas electroanalíticas aplicadas en electrosíntesis

Estas técnicas se dividen en dos tipos:

(a) aquellas que cambian los componentes de toda la solución y (b) las que tienen interés únicamente en la capa de difusión. Los métodos del primer tipo, llamados también electrólisis en volumen, son comúnmente empleados en trabajos a gran escala.

La segunda categoría consiste en procedimientos electroanalíticos, como la Voltamperometría cíclica (CV) y Voltamperometría de barrido lineal (LSV), que utilizan condiciones de  $I/V$  (corriente sobre potencial) bajas y no afectan las concentraciones a granel. Es de gran importancia conocer el tipo de transferencia de electrones que se dan en un proceso electroquímico. (Brachi et al., 2024).

**Voltamperometría cíclica (CV).** Es un método electroquímico para estudiar procesos redox mediante la variación controlada del potencial aplicado al electrodo y el registro de la corriente resultante (Elgrishi et al., 2018). En CV, el potencial puede exceder el valor de equilibrio dado por la ecuación de Nernst, lo que facilita analizar reacciones de transferencia electrónica activas en el sistema. La técnica ofrece información cualitativa y cuantitativa sobre mecanismos y cinética de reacción (Fawcett et al., s. f.).

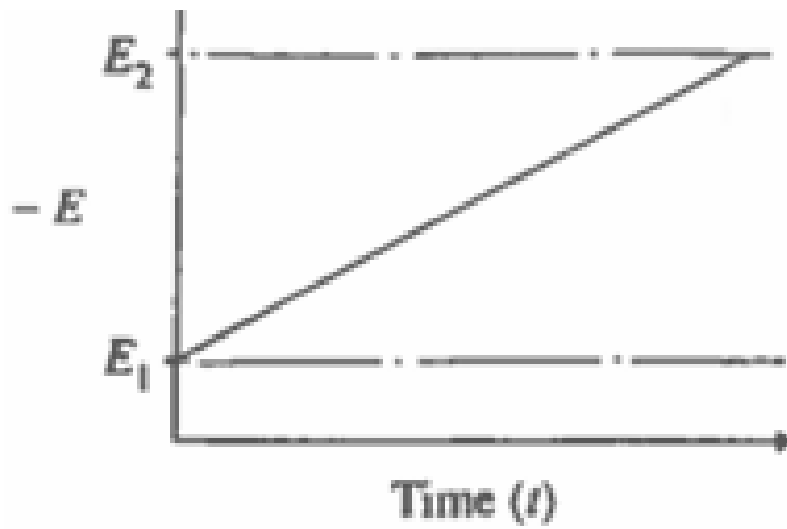


**Figura 4.** Voltamperograma cíclico para reacciones de transferencia electrónica reversible.

**Nota.** Adaptado de Oxford Chemistry Primers. Fisher, A. C. (1996). Oxford Chemistry Primers.

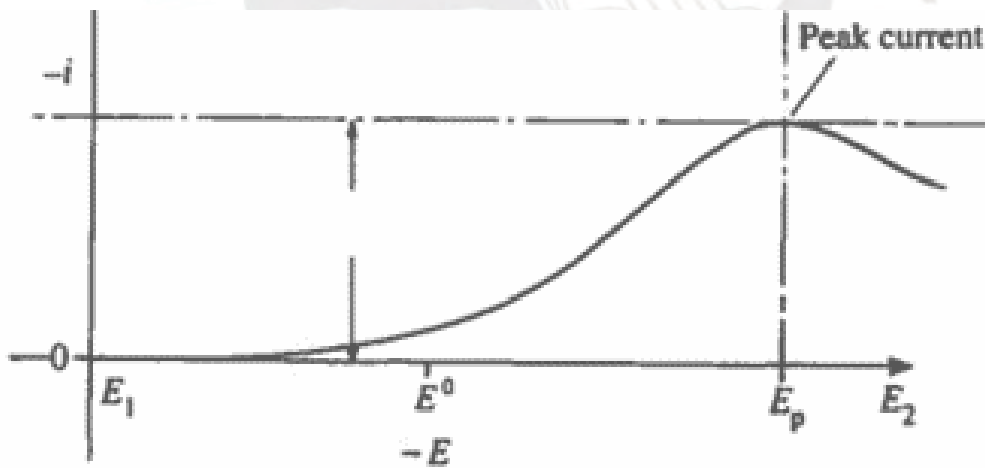
En la **Figura 4** se puede observar que, en un sistema electroquímico reversible, el voltamperograma cíclico muestra picos anódicos y catódicos de magnitud similar, separados por una diferencia de potencial característica del equilibrio redox del par A/B. La simetría de estos picos y su posición respecto al potencial formal indican la reversibilidad del proceso y la eficiencia de transferencia electrónica en el electrodo (Fisher, 1996).

**Voltamperometría de barrido lineal (LSV):** Es una técnica electroquímica que consiste en aplicar un potencial que aumenta de forma lineal a lo largo del tiempo, mientras se registra simultáneamente la corriente resultante. Experimentalmente se controla los potenciales al inicio y al final, la velocidad del barrido y la agitación (Harvey, 2022).



**Figura 5.** Barrido de potencial (a) y respuesta de corriente.

**Nota.** Adaptado de *Oxford Chemistry Primers*. Fisher, A. C. (1996). Oxford Chemistry Primers.



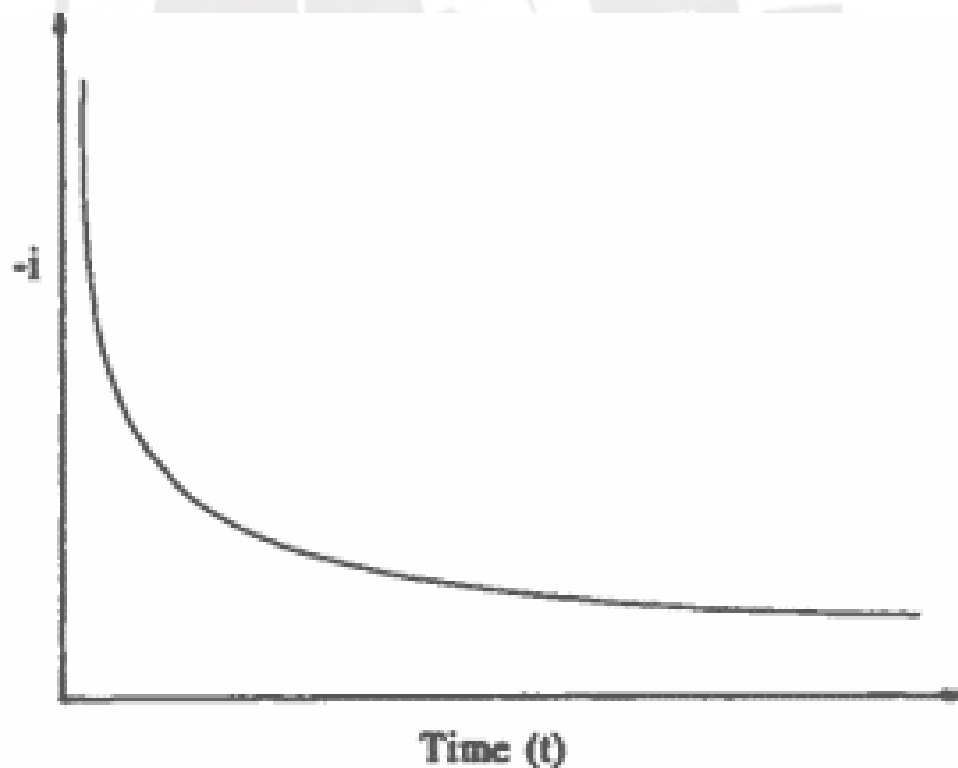
**Figura 6.** Barrido de potencial para una reacción de transferencia electrónica irreversible.

**Nota.** Adaptado de *Oxford Chemistry Primers*. Fisher, A. C. (1996). Oxford Chemistry Primers.

Esta técnica es muy parecida a la voltamperometría cíclica, pero la diferencia está en que no realiza ciclos de ida y vuelta, sino un solo barrido lineal desde el límite inferior del potencial hasta el límite superior del potencial (Mastrandrea, 2025). Las **Figuras 5 y 6** presentan una rampa de potencial y la señal de corriente que esta genera. En macroelectrodos, el barrido del potencial puede realizarse desde velocidades del orden de unos milivoltios por segundo hasta cientos de voltios por segundo, según el diseño experimental (Fisher, 1996).

### **Cronoamperometría**

La cronoamperometría es una técnica potencioestática en la que se fija el potencial del electrodo de trabajo (generalmente mediante uno o varios escalones) y se registra la corriente en función del tiempo.

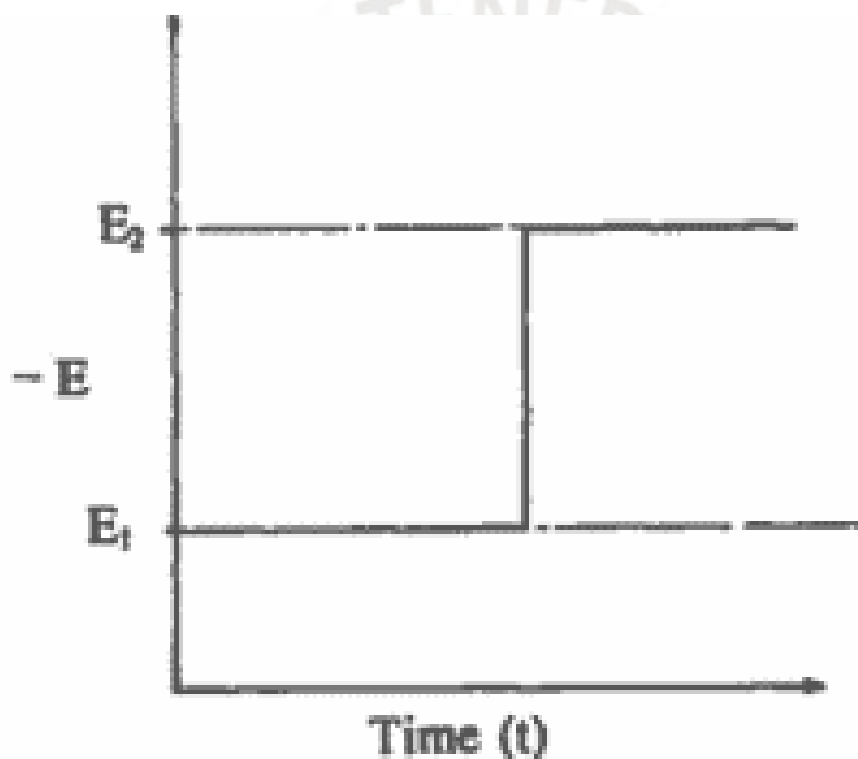


**Figura 7.** Respuesta de corriente en un experimento de paso de potencial.

**Nota.** Adaptado de *Oxford Chemistry Primers*. Fisher, A. C. (1996). Oxford Chemistry Primers.

Se emplea para evaluar el desempeño del electrodo en su potencial de operación, y la cinética bajo esas condiciones.

El potencial a aplicar suele seleccionarse a partir del voltamperograma cíclico previo (p. ej., potencial de inicio o zona de meseta donde la reacción objetivo predomina y la contribución capacitiva es mínima) (Mastrandrea, 2025).



**Figura 8.** Respuesta de corriente ante un experimento de paso de potencial.

**Nota.** Adaptado de *Oxford Chemistry Primers*. Fisher, A. C. (1996). Oxford Chemistry Primers.

En la **Figura 7** se observa como tras un escalón de potencial, la corriente surge alta y cae con el tiempo porque el aporte de reactivo al electrodo pasa a estar limitado por

difusión.

El gradiente inicial es grande, luego la capa de difusión se engrosa y la corriente disminuye hacia cero (Fisher, 1996).

La **Figura 8** ilustra un experimento en el que el potencial del electrodo de trabajo cambia de forma instantánea entre dos valores,  $E_1$  y  $E_2$ , con el fin de provocar la electrólisis y lograr la conversión completa de la especie A en B sobre la superficie del electrodo (Fisher, 1996).

### **Análisis mediante electrodo de disco rotatorio (RDE)**

El análisis mediante electrodos RDE constituye un tipo de voltametría hidrodinámica que sirve para determinar la cinética de semireacciones redox que se dan en la superficie del electrodo, el cual actúa generando un flujo laminar bien definido hacia el disco que adelgaza la capa de difusión; así, el transporte de masa es controlable y predecible mediante la relación dada por la ley de Koutecký–Levich (ecuación 2) (Bai et al., 2024).

$$1/j = 1/j_k + 1/(0.62nFD_0^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C_0) \quad (2)$$

Donde:

$j$  = Densidad de corriente en  $A/cm^2$

$D$  = Coeficiente de difusión en  $cm^2 \cdot s^{-1}$

$\omega$  = Velocidad angular de rotación en  $rad \cdot s^{-1}$

$C_0$  = Concentración molar en  $mol \cdot cm^{-3}$

### 1.1.3 Reducción electrocatalítica de Nitrato a Amoníaco

Es el proceso de convertir nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) en amoníaco o nitrógeno mediante la aplicación de energía eléctrica. Debido a su gran importancia para el cuidado ambiental y el valor energético del amoníaco resultante que constituye gran interés en la actualidad. Este proceso convierte el  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NH}_3$  mediante la transferencia de electrones y protones en una celda electroquímica, usualmente sobre un catalizador específico que mejora la selectividad y la eficiencia (Lu et al., 2021; García-Segura et al., 2018; Ding et al., 2023). Sin embargo, sigue siendo un desafío lograr una alta tasa de producción en un medio neutro debido al proceso de transferencia de electrones y protones de múltiples pasos.

#### Mecanismo de reducción del nitrato ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$ )

La complejidad de convertir  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NH}_3$  radica en que la reacción exige múltiples etapas que en conjunto implican la transferencia de 8 electrones y 9 protones, además del tránsito por intermedios como nitrito, hidracina, óxido nítrico, óxido nitroso e hidroxilamina (Bai et al., 2024).

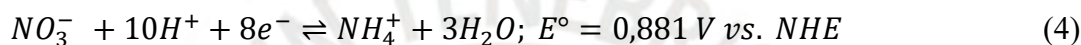
La reducción electroquímica de  $\text{NO}_3^-$  está limitada por la transferencia de masa, por tanto, la concentración de  $\text{NO}_3^-$  es importante porque define la velocidad de difusión desde la solución hacia la superficie del cátodo según la ley de Fick (Ecuación 2)

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

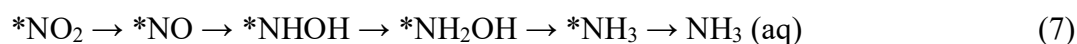
Donde  $J$  es la tasa de difusión, expresada en  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , y es la cantidad de sustancia que se difunde a través de una unidad de área por unidad de tiempo;  $D$  es el coeficiente de difusión, expresado en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ , y  $dC/dx$  es el gradiente de concentración, expresado

en mol m<sup>-3</sup> m<sup>-1</sup>. Cuanto mayor sea la concentración de nitrato, mayor será la tasa de difusión.

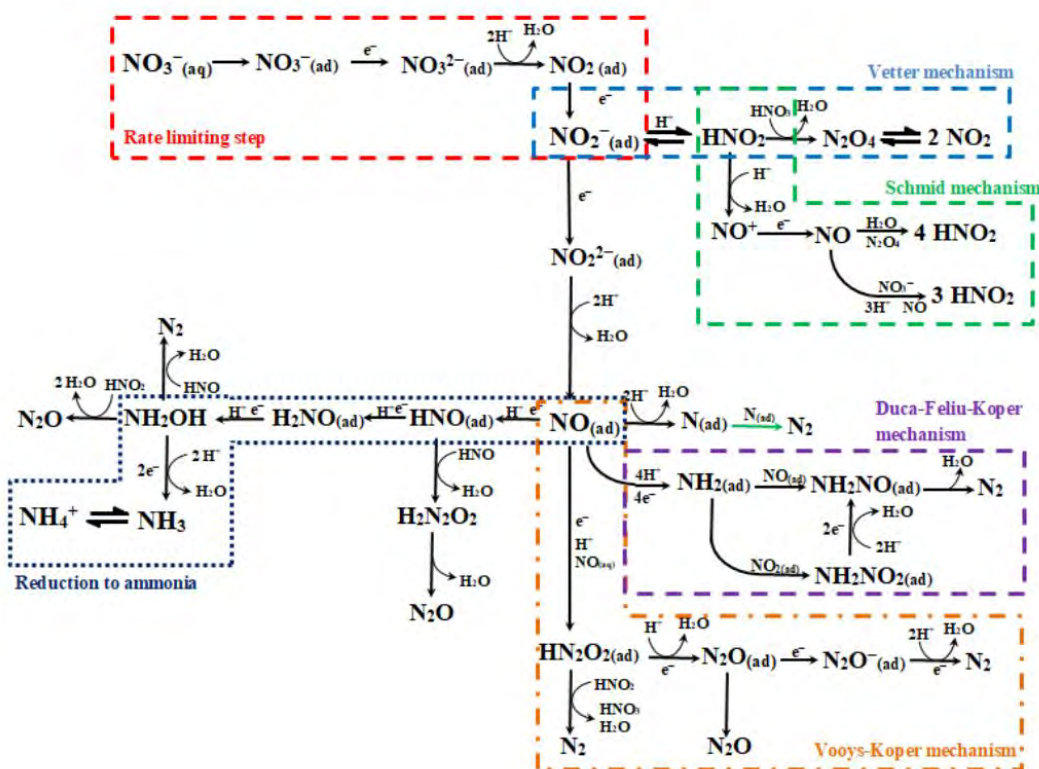
En la **ecuación 4** se puede observar la reacción global de reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> como semirreacción y su potencial estándar. La **ecuación 5** representa la etapa global acoplada de transferencia de 8 electrones y 10 protones que lleva al amonio, pero expresada explícitamente con los hidrógenos adsorbidos para reflejar que la reacción se desarrolla en la superficie del electrocatalizador y no exclusivamente en solución.



En la **ecuación 6** se observa la reducción electroquímica del nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) a amoníaco (NH<sub>3</sub>) en medio ácido. El Mecanismo clásico de transferencia protón-electrón acoplada PCET (Transferencia de Protón Acoplada a Electrones) aplicado a la reducción electroquímica de nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) se aprecia en la **ecuación 7** con los intermedios adsorbidos que aparecen en la superficie del catalizador durante la secuencia de reducción a amoníaco (NH<sub>3</sub>) sobre una superficie catalítica metálica (\*).



La **Figura 9** muestra en medio neutro, la reducción electrocatalítica de nitrato hacia amoníaco que progresa mayoritariamente por una vía asociativa en la que  $\text{NO}_3^-$  se activa y reduce a  $\text{NO}_2^-$ , continúa hacia  $\text{NO}$  adsorbido, y mediante transferencias protón-electrón acopladas (PCET) forma hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) hasta liberar  $\text{NH}_3$  (Jiang et al., 2025).



**Figura 9.** Mecanismos y etapas clave de la reducción electroquímica de nitratos en agua. Se distinguen: paso determinante de la velocidad, mecanismos de Vetter y Schmid, rutas de Duca-Feliu-Koper y Vooy's-Koper-Chumanov, y la vía de formación de amoníaco.

Nota. Adaptado de «Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications», S. García-Segura, M. Lanzarini-Lopes, K. Hristovski y P. Westerhoff, 2018, *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 546–568. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.041>

### **Reducción electroquímica de $\text{NO}_3^-$ a $\text{NO}_2^-$**

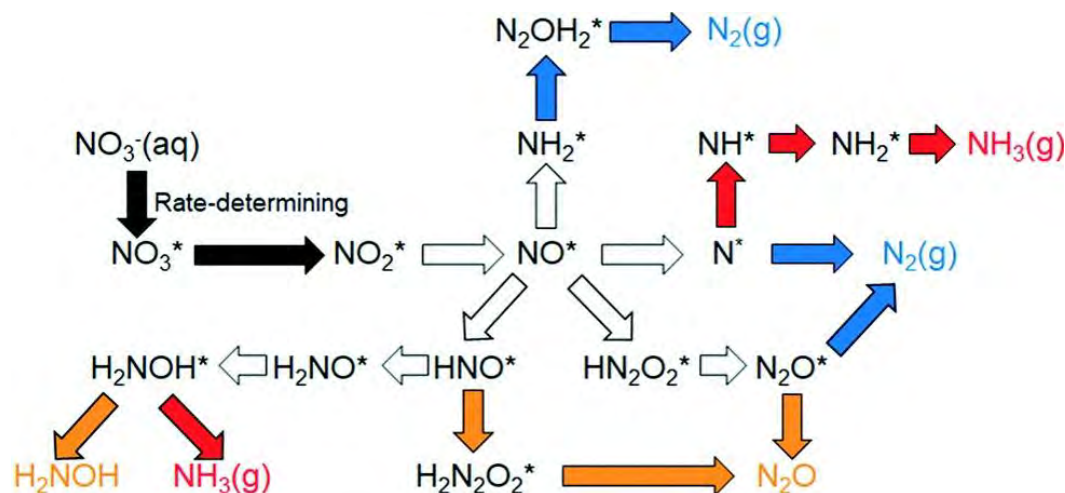
Bai et al. (2023) explican que, tras la adsorción del ion nitrato sobre la superficie del electrodo, este se reduce a nitrito mediante una transferencia de electrones que constituye la etapa determinante de la velocidad. Este paso ocurre mediante un mecanismo electroquímico–químico–electroquímico (ECE) en el que se forman intermediarios adsorbidos de corta vida, y su lentitud se atribuye a la alta energía del orbital molecular desocupado (LUMO  $\pi^*$ ) del  $\text{NO}_3^-$ , que limita la eficiencia de inyección electrónica hacia la molécula (**Figura 10**).

### **Reducción electroquímica de $\text{NO}_2^-$ a $\text{NH}_3$**

En la reducción electrocatalítica de nitrato, el nitrito adsorbido ( $^*\text{NO}_2^-$ ) es el primer intermediario relativamente estable que se forma sobre la superficie del electrodo. A partir de allí, el  $^*\text{NO}_2^-$  puede seguir reduciéndose por transferencia electrónica hasta generar monóxido de nitrógeno adsorbido ( $^*\text{NO}$ ). Este  $^*\text{NO}$  actúa como punto de bifurcación del mecanismo y condiciona la selectividad de las rutas subsiguientes: según el material catalítico y las condiciones operativas, la reducción de  $^*\text{NO}$  puede encaminarse hacia amoníaco ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ) o hacia nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) (Jiang et al., 2025).

### **Competencia con otras reacciones**

La conversión electrocatalítica de nitrato a amoníaco comúnmente exige potenciales más negativos que los de la evolución de  $\text{H}_2$ , lo cual propicia su competencia.



**Figura 10.** Esquema de rutas y selectividad en la reducción de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) en superficie catalítica.

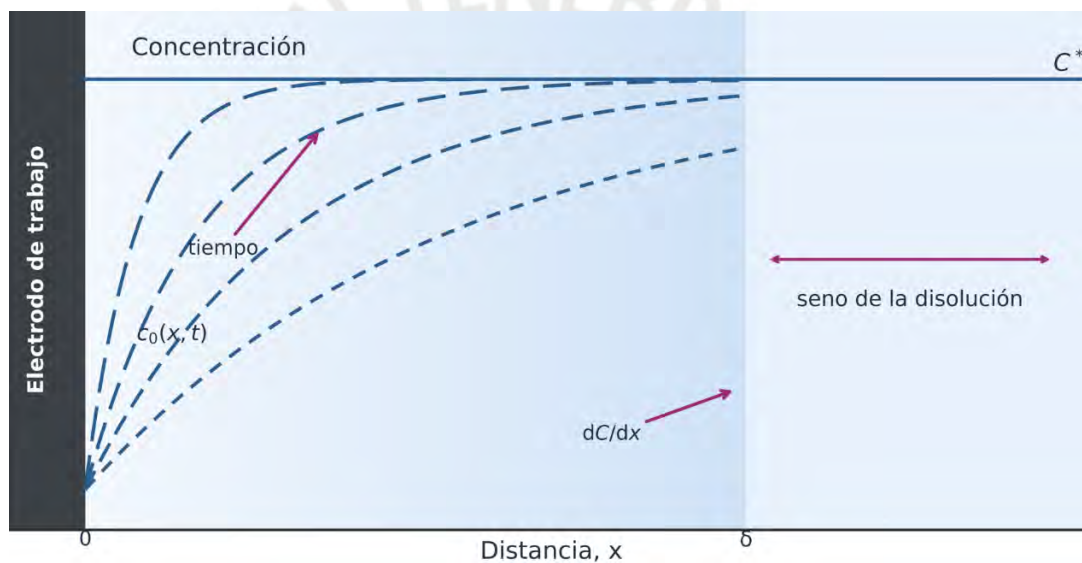
Nota. Adaptado de “Recent discoveries in the reaction mechanism of heterogeneous electrocatalytic nitrate reduction”. Z. Wang, D. Richards, y N. Singh, *Catalysis Science & Technology*, 11(3), 705–725. 2021 The Royal Society of Chemistry.  
<https://doi.org/10.1039/d0cy02025g>

Además, la reducción de nitrato a amoníaco exhibe una cinética más elaborada que la HER, incrementando el desafío para lograr elevada selectividad y eficiencia. Con un  $E_{onset}$  alrededor de +0,22 V vs RHE para la producción industrial de  $\text{NH}_3$ . (Chen et al., 2022). Además del HER, existen otros productos que se pueden formar como se muestra en la **Figura 10** (Wang et al., 2021).

### Transporte de masa

En electroquímica, el transporte de masa ocurre por tres vías: migración, convección y difusión. La migración es el movimiento de iones bajo un campo eléctrico: las especies cargadas se desplazan según su signo hacia o lejos del electrodo, lo que

explica la conducción iónica en las disoluciones. La difusión aparece cuando existe un gradiente de concentración entre el seno de la solución y la superficie del electrodo; en ese caso, las moléculas o iones se mueven desde la zona más concentrada hacia la menos concentrada, formando una capa de difusión de espesor  $\delta$ . La convección corresponde al transporte por movimiento del fluido (natural o forzado), que puede adelgazar dicha capa y aumentar el flujo de materia, como se representa en la **Figura 11** (González-Hernández & Garcia-Céspedes, 2024).



**Figura 11.** Perfil de concentración cerca del electrodo y crecimiento de la capa difusiva. Curvas punteadas  $C_0(x,t)$  a tiempos crecientes (flecha) que muestran la disminución de concentración junto al electrodo de trabajo ( $x=0$ ) y su aproximación al valor del seno de la disolución  $C$  a medida que  $x$  aumenta. El espesor de la capa de difusión se indica como  $\delta$ ; en el borde  $x=\delta$  el gradiente  $dC/dx$  tiende a cero y la concentración coincide con la del volumen. Ejes: Concentración vs. Distancia  $x$ .

Nota. Adaptado de: "Tuning conductivity and magnetism of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  via cation redistribution" R. Zhang, Q. Yuan, R. Ma, X. Liu, C. Gao, M. Liu, C.-L. Jia, y H. Wang, *RSC Advances*, 7(37), 21926–21932. 2017 The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7ra01765k>

## 1.1.4 Tipos de electrocatalizadores

### Electrocatalizadores basados en óxidos metálicos

La abundancia de los metales de transición y las facilidades de transporte conllevan a un menor costo en su utilización como posibles electrocatalizadores; el Cu sobresale por su comprobada selectividad/actividad hacia  $\text{NH}_3$ , además de poseer una estructura electrónica superficial que favorece la adsorción/transferencia a  $\text{NO}_3^-$  y suprime la HER (Lu et al., 2021).

En la **Tabla 1** se puede apreciar los diferentes catalizadores que actualmente se han desarrollado para su uso en la producción de  $\text{NH}_3$ .

**Tabla 1.** Resumen de electrocatalizadores para la reducción electroquímica de nitrato ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) a amoníaco ( $\text{NH}_3$ )

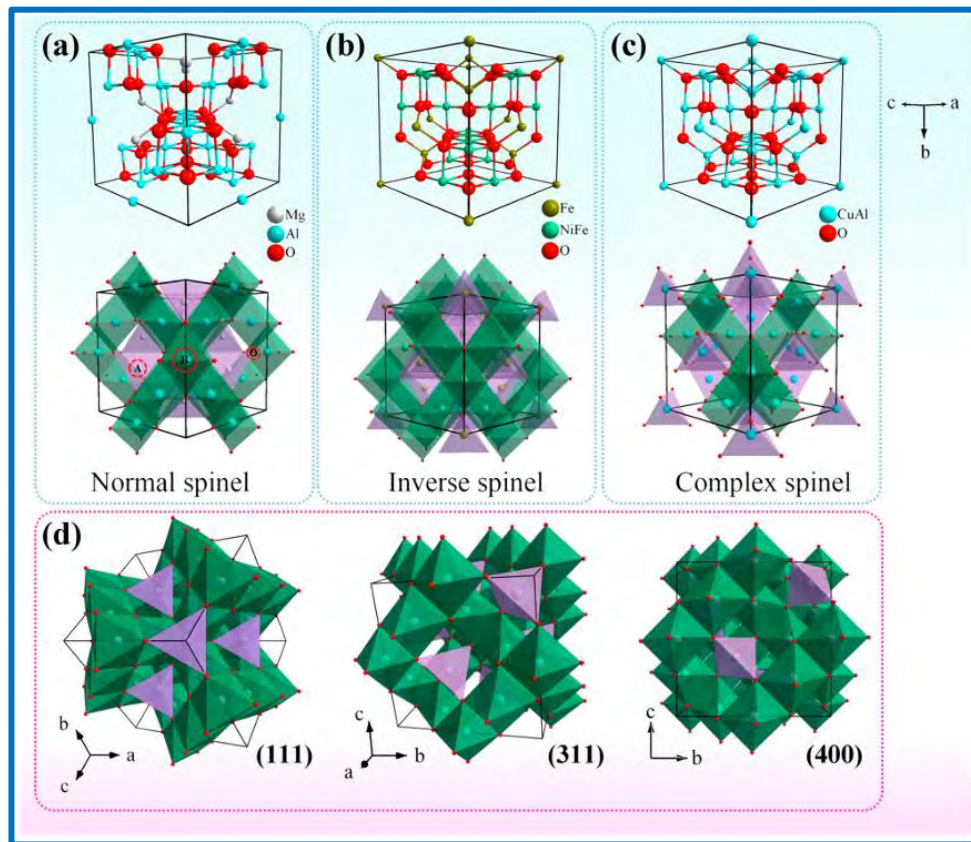
Catalizador	Electrolito	Tasa de producción de $\text{NH}_3$	FE	Selectividad
Ni-NSA-VNi	0.2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 200 ppm $\text{NO}_2^-$ -N	/	88.9%	77.2%
Cu nanosheets	0.1 M KOH; 170 ppm $\text{NO}_3^-$ -N	22.9 mmol $\text{mg}^{-1}_{\text{Cu}} \text{h}^{-1}$	99.7%	/
Co-NAs	1 M KOH; 1700 ppm $\text{NO}_3^-$ -N	10.4 mmol $\text{h}^{-1}$ $\text{cm}^{-2}$	$\geq 96.0\%$	/
Cu-PTCDA	0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 7500 ppm $\text{NO}_3^-$ - N	0.03 mmol $\text{h}^{-1}$ $\text{cm}^{-2}$	85.9%	/
CuFe	0.1 M $\text{K}_2\text{SO}_4$	/	94.5%	86.8%
$\text{Pt}_{78}\text{Ru}_{22}/\text{C}$	1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 1700 ppm $\text{NO}_3^-$ -N	/	$\geq 93.0\%$	/

Cu <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	1 M KOH; 1700 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	/	~99.0%	/
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CC	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 750 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	/	84.9%	80.3%
Co/CoO NSA	0.1 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 200 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	0.2 mmol h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	93.8%	91.2%
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /NiO HNTs	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 200 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	6.9 mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	55.0%	62.3%
Cu/Cu <sub>2</sub> O	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 200 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	0.24 mmol h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	95.8%	91.2%
TiO <sub>2-x</sub>	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 50 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	/	85.0%	87.1%
TiO <sub>2</sub>	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 50 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	/	66.3%	/
Ir NTs	0.1 M HClO <sub>4</sub> ; 17000 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	54.2 mmol h <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> _cat	84.7%	/
Nanocristales de Ru con deformación	KOH/K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0-17 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	1.17 mmol h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	/	≈100%
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ti	1 M KOH; 50 ppm NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	/	80.0%	/

Nota. FE = eficiencia faradaica; “/” indica no reportado. (Lu et al., 2021)

En la **Tabla 1** se puede apreciar los diferentes catalizadores que actualmente se han desarrollado para su uso en la producción de NH<sub>3</sub>.

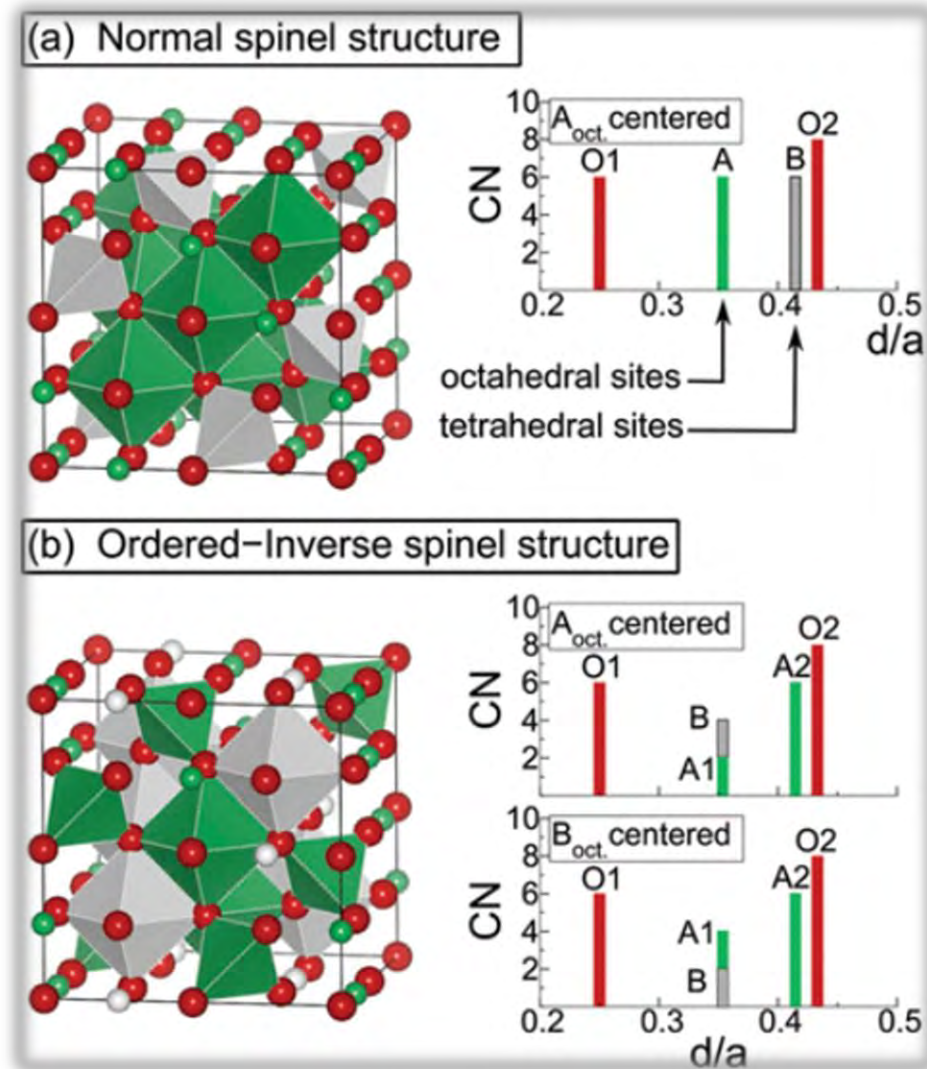
## Espinelas



**Figura 12.** Estructuras representativas de espinelas presentadas con diferentes estilos y puntos de vista: (a) normal ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), (b) inversa ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) y (c) compleja ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ). Los poliedros en verde corresponden a posiciones octaédricas y los de color púrpura a posiciones tetraédricas de los metales. En (a) se ilustran ubicaciones típicas de defectos en sitios A y B, además de defectos asociados al oxígeno (O) dentro de una red tipo  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . (d) La espinela normal ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) es observada a lo largo de las direcciones (111), (311) y (400). Reproducido de : Q. Zhao et al., 2017).

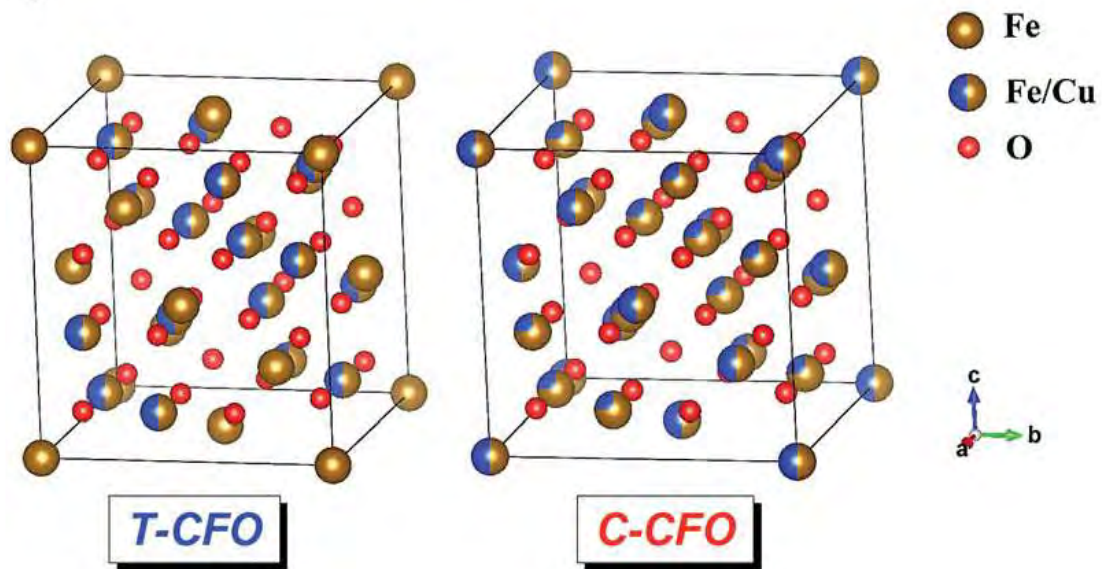
Son una variedad de compuestos con fórmula  $\text{AB}_2\text{X}_4$  con sobresalientes propiedades eléctricas y magnéticas, donde **A** representa un catión que puede ser el ion de un metal de transición 3d como Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, **B** son comúnmente Al, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co y X es un anión comúnmente constituido por  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Si}^{2-}$ , o  $\text{Te}^{2-}$ .

Debido a su composición, configuración electrónica, estado de valencia y morfología estos compuestos exhiben propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas y catalíticas (Tsurkan et al., 2021), y poseen diversas estructuras cristalinas (Figuras 12 y 13).



**Figura 13.** Estructuras cristalinas de las espinelas. (a) Estructura cristalina de la espinela normal tipo  $A_2BO_4$  (izquierda), donde los átomos de oxígeno se representan en rojo, los cationes A en verde y los cationes B en gris. Se muestran los poliedros de coordinación octaédrica y tetraédrica correspondientes a los cationes A y B, respectivamente. A la derecha, se ilustra el número de coordinación (NC) de los cationes octaédricos en función de la distancia escalada. (b) Estructura análoga para la espinela inversa ordenada ( $P_{444}$ ), mostrando el NC para los cationes octaédricos A y B. Reproducido de: Stevanović et al. (2011).

La Ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) es principalmente una espinela inversa: de forma ideal  $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ , donde el  $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$  que cristaliza en la estructura espinela cúbica centrada en las caras (fcc), grupo espacial  $\text{Fd-3m}$  preferentemente ocupa los sitios octaédricos y el  $\text{Fe}^{3+}$  los sitios tetraédricos y parte de los octaédricos (Z. Jiang et al., 2011).



**Figura 14.** Representación esquemática de la distribución catiónica y las simetrías cristalinas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (CFO) en sus fases tetragonal (T-CFO, izquierda) y cúbica (C-CFO, derecha).

**Nota.** Adaptado de “Tuning conductivity and magnetism of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  via cation redistribution”. Zhang, Q. Yuan, R. Ma, X. Liu, C. Gao, M. Liu, C.-L. Jia, y H. Wang, *RSC Advances*, 7(37), 21926–21932. 2017 The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7ra01765k>

En la **Figura 14** se puede observar como la estructura de la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  se puede presentar en dos configuraciones cristalinas dependiendo de las condiciones de síntesis y tratamiento térmico. A temperatura ambiente, la fase más estable suele ser la tetragonal (T-CFO), derivada de la distorsión inducida por el efecto Jahn–Teller de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  (configuración electrónica  $d^9$ ) localizados en los sitios octaédricos (B). Esta distorsión genera un alargamiento del eje c de la celda unitaria y una ligera redistribución catiónica entre los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) (Zhang *et al.*, 2017).

Es un gran reto obtener electrocatalizadores con gran rendimiento para la reducción de  $\text{NO}_3^-$  ya que aún no se conoce bien la relación entre la estructura del catalizador y su actividad catalítica (Y. Wang *et al.*, 2020) esto sumado a que el proceso  $\text{NO}_3\text{R}$  que involucra múltiples pasos de transferencia de electrones, la formación de varios intermediarios de reacción y competencia con la reacción de evolución de hidrógeno (HER), hace que el diseño de electrocatalizadores con alta actividad y selectividad sea crítico (J. Wang *et al.*, 2023).

## PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Equipos utilizados

- Potenciostato Gamry – Interface 1010E.
- Celda H Gauss Union de 100 mL cada cámara
- RDE OrigaLys
- Espectrofotómetro UV-VIS/NIR Perkin Elmer Lambda 950
- Espectrómetro Raman Renishaw – inVia
- XRD Bruker- D8 Discover
- Microscopio electrónico de bajo voltaje multimodal TEM LVM5

### 2.2 Reactivos

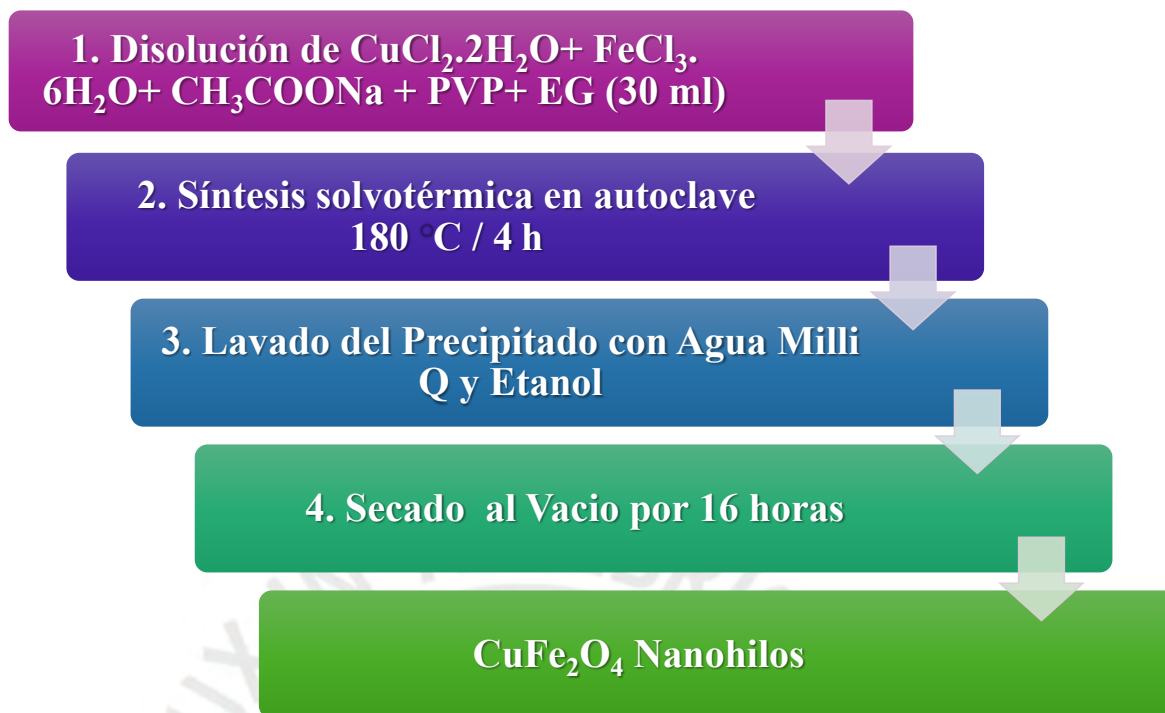
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq 99\%$  (AR o ACS) Sigma-Aldrich
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 98\%$  Sigma-Aldrich
- Polivinilpirrolidona (PVP, PM 30000) Sigma-Aldrich
- Sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $\geq 99\%$  Scharlau
- Nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) ACS Reagent,  $\geq 97\%$  Sigma-Aldrich
- Nitrito de sodio ( $\text{NaNO}_2$ ), ACS Reagent grado ACS Sigma-Aldrich
- Acetato de sodio anhidro
- Etilenglicol
- Etanol QP
- Alcohol isopropílico
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95 % - 98%)
- Ácido clorhídrico (HCL) grado ACS 37 % p/p

### 2.3 Síntesis de nanopartículas bimetálicas

Los nanohilos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  que servirán como electrocatalizadores en la reducción de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) a amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) fueron sintetizadas mediante el método solvotermal, empleando como precursores  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en presencia de acetato de sodio anhidro y polivinilpirrolidona (PVP, PM 30000) como agente estabilizante, utilizando etilenglicol como solvente (Zhu et al., 2013).

Etapas de la preparación:

- a) 2 milimoles de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 4 milimoles de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , fueron añadidos a 30 mL de etilenglicol (solvente) bajo agitación constante a temperatura ambiente hasta lograr su disolución completa. Posteriormente, se agregaron el regulador de pH acetato de sodio anhidro y el agente estabilizante o surfactante (PVP), manteniéndose la agitación constante a 600 RPM durante aproximadamente 3 horas.
- b) La solución obtenida fue transferida a una autoclave de acero inoxidable con recubrimiento interior de teflón (capacidad de 50 mL) y sometida a un tratamiento térmico a  $180^\circ\text{C}$  durante 24 horas, lo que permitió la formación de las nanopartículas bajo condiciones de presión autogenerada.
- c) El precipitado formado se dejó enfriar a temperatura ambiente por espacio de 2 horas y posteriormente fue centrifugado para lograr una mejor separación y minimizar las pérdidas durante el lavado que se realizó tres veces con agua ultrapura (Milli-Q) y dos veces con etanol QP, para eliminar impurezas residuales, como iones metálicos no reaccionados y subproductos orgánicos.
- d) Finalmente, el material recuperado fue secado al vacío a  $70^\circ\text{C}$  durante 16 horas, obteniéndose los nanohilos de espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .



**Figura 15.** Esquema de la síntesis de nanopartículas bimetálicas por el método solvotermal.

En la **Figura 15** se representa las etapas de la síntesis de nanopartículas bimetálicas (electrocatalizadores). Se realizó el mismo procedimiento de síntesis, omitiendo selectivamente uno de los precursores metálicos en cada caso, con el fin de obtener nanopartículas individuales de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para la síntesis de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se excluyó el precursor de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mientras que para la obtención de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se eliminó el  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 2.4 Evaluación de electrocatalizadores mediante procedimientos electroanalíticos

Los electrocatalizadores se caracterizaron electroquímicamente mediante voltametría cíclica (CV) y voltametría de barrido lineal (LSV). Para preparar la tinta catalítica, se pesaron 10 mg de nanopartículas (NPs) en un tubo Eppendorf y se añadieron 970  $\mu\text{L}$

de etanol grado QP. La suspensión se sonicó en un baño ultrasónico durante 30 min; luego se incorporaron 30  $\mu\text{L}$  de Nafion® y se continuó la sonicación por 30 min adicionales. El baño se mantuvo con hielo para evitar el sobrecalentamiento y la agregación, favoreciendo una dispersión homogénea. La tinta resultante se depositó sobre electrodos de carbono vítreo (glassy carbon) y, tras el secado, se llevaron a cabo los ensayos CV y LSV.

La **Figura 16** muestra la celda de un solo compartimento en vidrio borosilicato, montada en soporte universal y conectada a un potenciostato Gamry Interface 1010E con los de tres electrodos: electrodo de trabajo (disco 3mm glassy carbono recubierto con el catalizador), electrodo de referencia Ag/AgCl situado próximo al de trabajo para minimizar la caída óhmica y contraelectrodo de alambre de Pt. La celda dispone de línea de purga con gas inerte (Ar) para desoxigenar el electrolito antes de la medición. Las conexiones se realizan mediante pinzas tipo cocodrilo; la temperatura es ambiente.

## **2.1 Procedimiento para la elaboración de curvas de calibración por UV-Visible (método del indofenol) para la detección de amonio**

Este procedimiento permite cuantificar ion amonio ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) en solución mediante su reacción con reactivos de indofenol para generar un complejo coloreado medible por UV-Vis. La relación Absorbancia (Abs)–Concentración se considera lineal en el rango de trabajo y se modela con la ley de Lambert–Beer:



**Figura 16.** Celda de tres electrodos para electroanálisis (CV y LSV)

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \text{Abs} = l \cdot [\text{analito}] \cdot \epsilon \quad (8)$$

Donde:

- Abs es la absorbancia.
- $I_0$  es la intensidad inicial o incidente.
- $I$  es la intensidad transmitida.
- $l$  es la longitud de la cubeta, que siempre es 1 cm.
- $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar.
- [analito] es la concentración de analito.

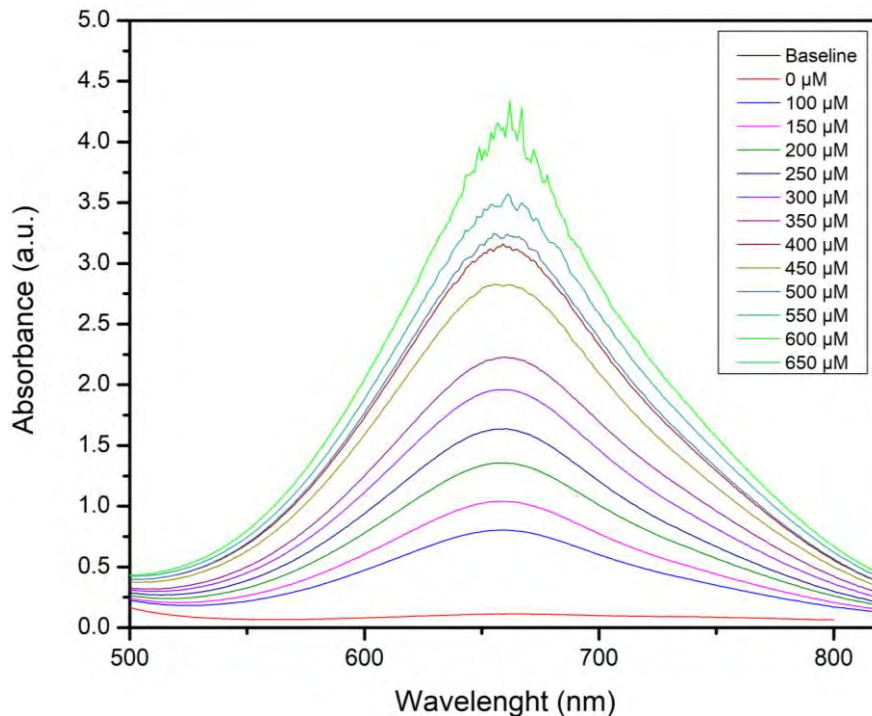
### **Reactivos y soluciones**

- Estándar de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para preparar soluciones de 100, 200, 300 y 400  $\mu\text{M}$ , y una muestra problema (270  $\mu\text{M}$  para control interno).

- Solución A: NaOH 1 M + ácido salicílico 5 % p/p + citrato de sodio 5 % p/p.
- Solución B: NaClO 0,5 M.
- Solución C: nitroferricianuro de sodio 1 % p/p.
- Agua destilada/desionizada, grado analítico.

Para elaborar la curva de calibración por UV-Visible mediante el método del indofenol, cada estándar y la muestra problema se prepararon en viales con tapa añadiendo 2 mL de la solución correspondiente, 2 mL de la Solución A, 1 mL de la Solución B y 0,20 mL de la Solución C; los viales se taparon, se homogeneizaron suavemente y se incubaron 2 h protegidos de la luz (envueltos en papel aluminio) para asegurar el desarrollo completo del color. Transcurrido el tiempo de reacción, se encendió el espectrofotómetro UV-Vis y se dejó estabilizar la lámpara por lo menos 30 min; en el software se seleccionó el preset “scan  $\lambda$  950”, con rango espectral 820–450 nm y un intervalo/velocidad de barrido de 5 nm, se alineó el haz (Align), y se realizó el auto-cero empleando un blanco reactivo preparado con la misma matriz y volúmenes, pero sin analito. Las mediciones se efectuaron en cubetas de 1 cm previamente enjuagadas con agua destilada y secadas por fuera, cuidando de llenar hasta la marca y limpiar las caras ópticas; las muestras se leyeron de menor a mayor concentración y cada punto se midió por duplicado o triplicado.

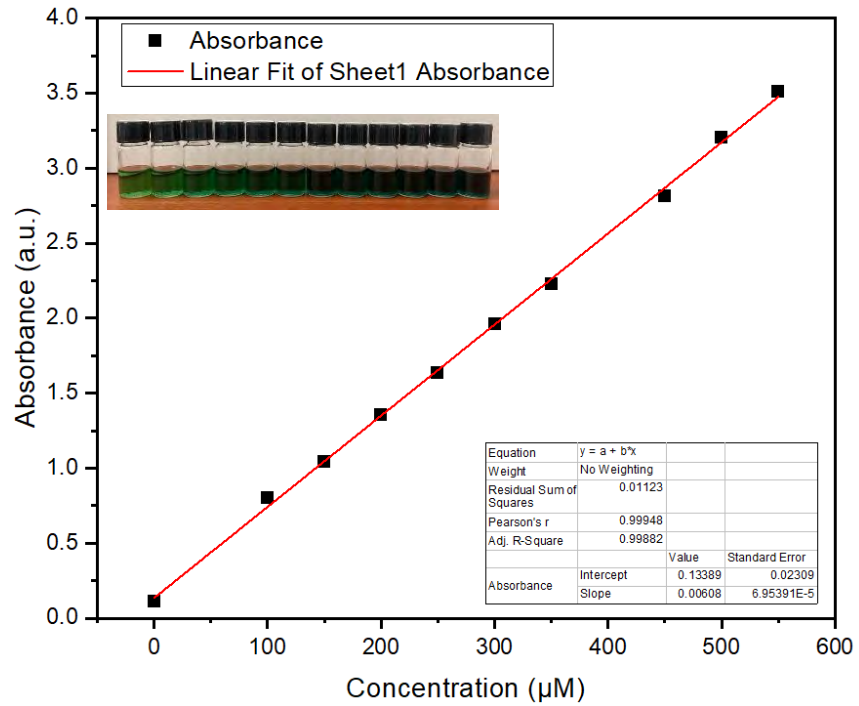
Los datos espectrales se exportaron y procesaron en Origin. Se graficaron las curvas de absorbancia (Abs) en función de la longitud de onda (**Figura 17**) y, para cada registro, se aplicó un procedimiento de corrección de línea base consistente. La señal corregida se ajustó (“fit”) en la región del pico y se integró el área bajo la curva para



**Figura 17.** Espectros UV-Vis del complejo indofenol para estándares de  $\text{NH}_4^+$  (0 - 50  $\mu\text{M}$ )

obtener la absorbancia total. Con dichos valores se construyó una tabla que relaciona Absorbancia total con la concentración nominal de las soluciones patrón de  $\text{NH}_4^+$ .

La concentración de la muestra problema se determinó calculando primero su absorbancia total con el mismo procedimiento de integración y, sustituyendo ese valor en la ecuación de calibración para despejar  $[\text{NH}_4^+]$ , se verificó la linealidad de la curva ( $R^2$ ) y la aleatoriedad de los residuales antes del cálculo final.



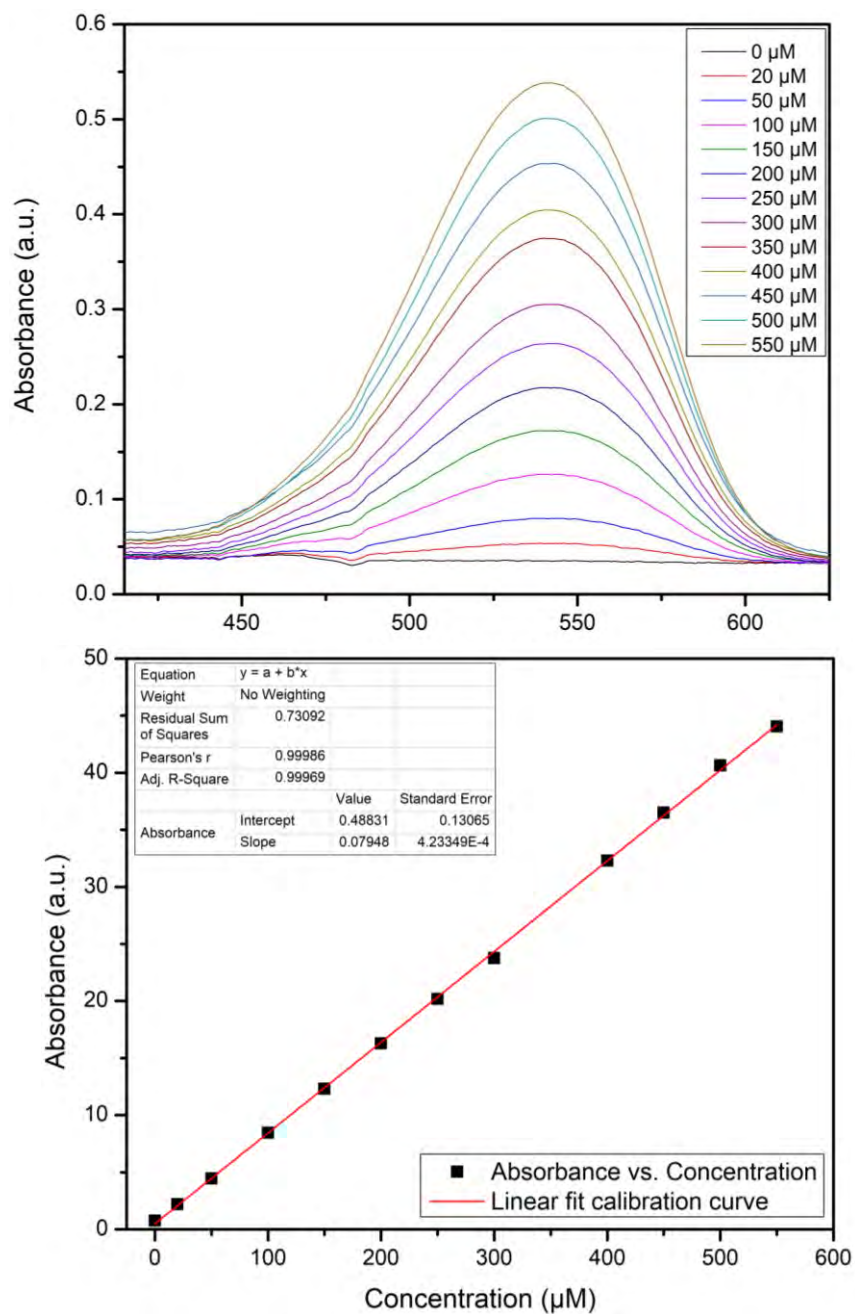
**Figura 18.** Curva de calibración UV-Vis para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> mediante integración del pico de indofenol (Absorbancia total vs. concentración).

Ecuación obtenida de la curva de calibración:

$$Abs = 0,00608([NH_4^+]) + 0,13389 \quad (9)$$

Donde:

[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] : Concentración de amonio está en micromolar (μm)



**Figura 19.** Espectros UV-Vis y curvas de calibración para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ).

Ecuación obtenida de la curva de calibración:

$$Abs = 9,250 \times 10^{-4}([\text{NO}_2^-]) + 0,03348 \quad (10)$$

$[\text{NO}_2^-]$  : Concentración de nitrito está en micromolar ( $\mu\text{M}$ )

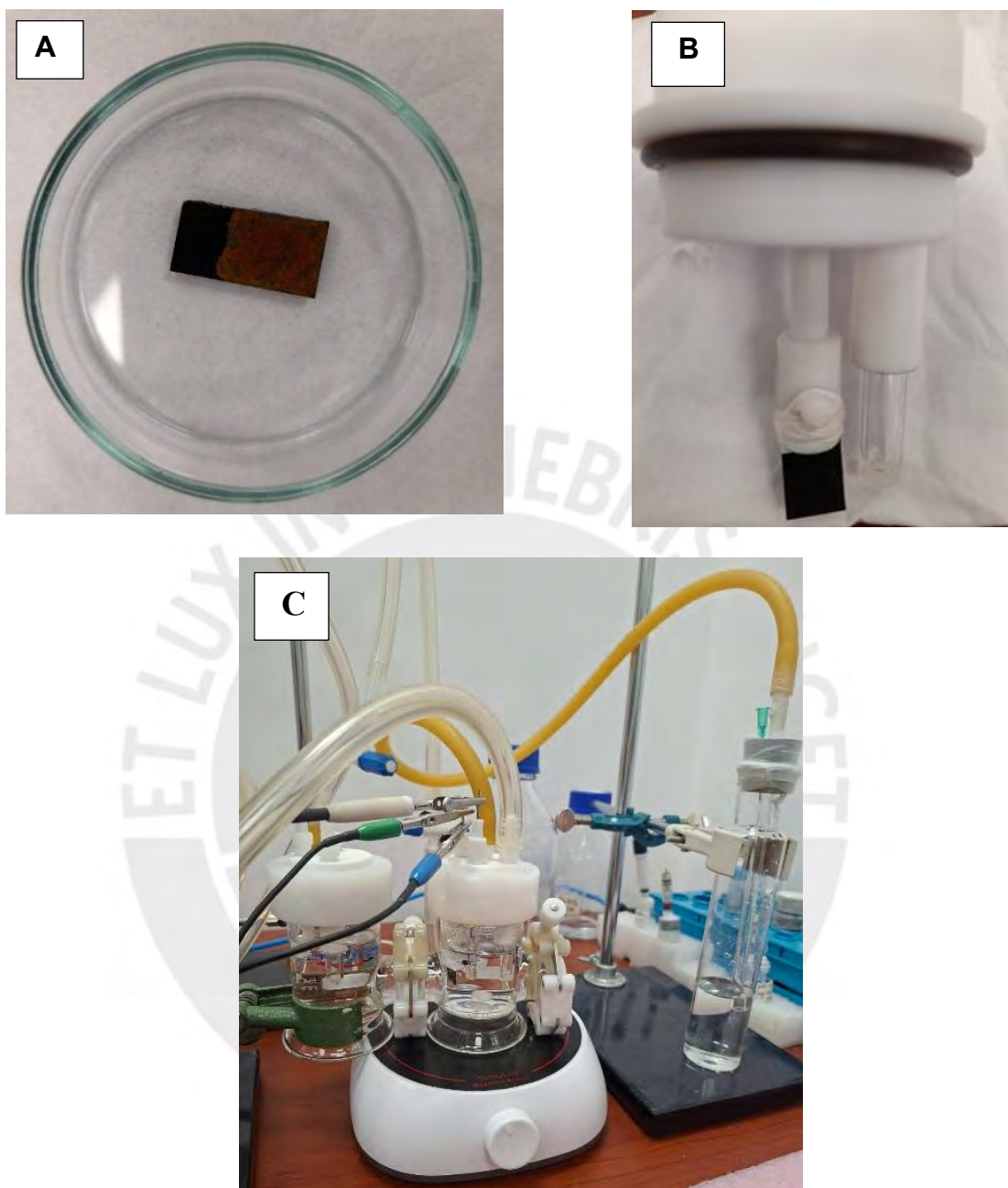
### 2.1.1 Proceso de electrosíntesis de amoníaco

La reducción de nitrato a amoníaco se llevó a cabo en una celda electroquímica tipo H, empleada debido a su resistencia química y térmica la cual posee dos compartimentos de vidrio borosilicato separados por una membrana de intercambio iónico (Nafion), este sistema fue operado en configuración de tres electrodos: electrodo de trabajo con el catalizador depositado en el compartimento catódico, referencia (Ag/AgCl) situada en el mismo compartimento y contraelectrodo de Pt en el anódico.

Cada compartimento de la celda se llenó con 75 mL de solución electrolítica correspondiente. Además, la celda catódica se conectó a una trampa de gases que contenía ácido sulfúrico, diseñada para atrapar el amoníaco gaseoso remanente generado durante la reacción. La distribución de las soluciones fue la siguiente:

- Ánodo (compartimento anódico):  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M (solución blanca)
- Cátodo (compartimento catódico):  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{NaNO}_3$  0,05 M
- Trampa de gases:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M

En el compartimento anódico se colocó un electrodo de platino como contraelectrodo. En la celda catódica se dispusieron un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo de trabajo de carbono vítreo de  $1 \text{ cm}^2$  de área, modificado con  $40 \mu\text{L}$  de electrocatalizador. Además, este compartimento se posicionó sobre un agitador magnético MS5 (StonyLab) para mitigar la limitación del transporte masivo de nitratos por convección.



**Figura 20.** Configuración experimental y electrodos para la reducción electroquímica de nitrato a amoníaco. **(A)** Electrodo de carbono vítreo recubierto con 4 uL de electrocatalizador sobre un área geométrica activa de  $\approx 1 \text{ cm}^2$ . **(B)** Ensamble del electrodo modificado en el porta-electrodos del compartimento catódico de una celda en H, listo para su montaje operativo. **(C)** Vista general del sistema de electrólisis durante la reducción de nitrato a amoníaco en el laboratorio, con agitación magnética y control del proceso en la celda H.

El procedimiento comenzó con una purga de la celda anódica mediante gas argón (Ar) durante 10 minutos, con el objetivo de eliminar el oxígeno disuelto. A continuación, se selló completamente el sistema para evitar fugas de gases y se procedió a purgar la celda catódica durante 15 minutos, también con argón, para desoxigenar y asegurando así un ambiente inerte previo a la electrólisis. Durante este proceso, se pudo observar el paso del gas a través de la trampa, evidenciado por la formación de burbujas en el ácido sulfúrico.

La celda cuenta con purga de Ar (líneas blancas) para desoxigenar y agitación magnética. Conexiones eléctricas: cátodo (pinza verde) y ánodo (pinza roja).

Una vez finalizada la purga, se conectaron las pinzas cocodrilo del potencióstato Gamry Interface 1010E de la siguiente manera y asegurando que los electrodos queden colocados frente a frente.

- Azul y verde: electrodo de trabajo (carbono vítreo modificado con nanopartículas)
- Rojo: contraelectrodo (platino)
- Blanco: electrodo de referencia (Ag/AgCl)

Con el sistema ya dispuesto, el potencióstato se conectó al computador mediante el software Gamry Framework. Inicialmente, se realizó una medición del potencial de circuito abierto (OCP) para estabilizar el sistema, seguida de una corrección de la resistencia no compensada ( $R_u$ ) con el objetivo de optimizar la precisión en los estudios voltamétricos. Posteriormente, se efectuó un barrido de voltametría cíclica (CV). Finalmente, se llevó a cabo la electrólisis o el experimento de cronocoulometría

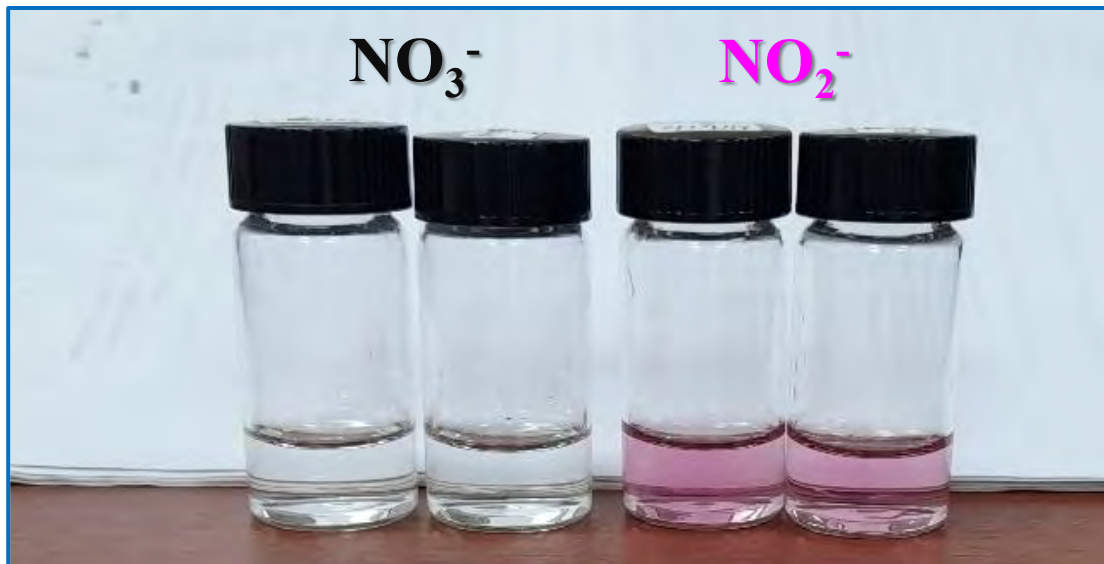
durante un periodo de 1 hora, manteniendo en todo momento una agitación magnética constante.

Al finalizar la electrólisis se procedió a abrir la purga por unos segundos para ayudar a que el amoníaco en fase gas pase a la trampa. Con ayuda de una micropipeta graduada se sacaron 3 muestras de 250 uL de solución de la celda catódica y 2000 uL de la trampa respectivamente, y se colocaron en viales para su respectiva dilución. Mediante el método colorimétrico del indofenol azul se detectó amoníaco observando una coloración verde turquesa y su posterior análisis por UV visible.



**Figura 21.** Serie de muestras tomadas de la celda catódica y trampa ácida al finalizar la electrólisis desarrollada por el método del indofenol azul para la detección de amoníaco (NH<sub>3</sub>).

**Nota.** La intensidad del color aumenta con la concentración de amoníaco; lectura UV-Vis en el rango 820-450 nm.



**Figura 22.** Comparación colorimétrica de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  en muestras catódicas. Lectura UV-Vis para  $\text{NO}_3^-$  en el rango 200 - 300 nm. Y 400 - 650 nm para  $\text{NO}_2^-$ .

### 2.1.2 Evaluación del desempeño de los electrocatalizadores

Todos los electrocatalizadores sintetizados fueron sometidos a ensayos electroquímicos para evaluar su desempeño en la conversión de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) a amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Los resultados se expresaron en términos de eficiencia faradaica y tasa de producción, que reflejan la selectividad y la actividad catalítica, respectivamente.

$$FE = \frac{n C F V_{\text{catolito}}}{Q} * 100\% \quad (11)$$

Donde:

FE = eficiencia faradaica (%)

C = concentración del producto ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

n = número de electrones transferidos

V = volumen del catolito (cm<sup>3</sup>)

F= Constante de Faraday (96485 C/mol)

Q= Cantidad total de carga consumida (C)

La tasa de rendimiento (Yield rate) de la generación de NH<sub>3</sub> fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Yield_{NH_3} = \frac{C V_{catolito}}{A t} \quad (12)$$

Donde:

Yield (NH<sub>3</sub>) = tasa de rendimiento ( mmol cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

C = concentración del producto (mol cm<sup>-3</sup>)

A = Área geométrico del electrodo (cm<sup>2</sup>)

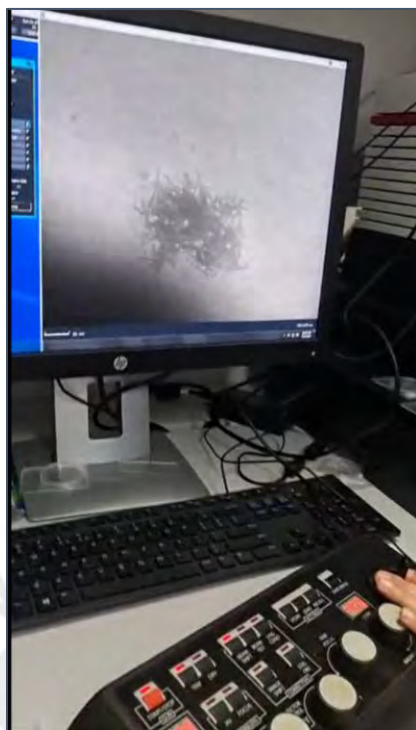
V = volumen del catolito (mL)

t = tiempo del electrólisis (h)

## 2.2 Caracterización de los electrocatalizadores

### 2.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (LVEM-TEM)

Para determinar la morfología, tamaño y distribución de tamaños de las nanopartículas se utilizó el equipo LVM5 que es un microscopio electrónico de bajo voltaje multimodal TEM/SEM/STEM con un voltaje de aceleración de 5 kV, resolución de 1,2-2,2 nm en TEM y las muestras se colocaron en rejillas estándar de



**Figura 23.** Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en el Laboratorio de Microscopía (LVM-5) de la PUCP.

diámetro 3,05 mm de DeLong America ubicado en el laboratorio de la Sección Química y Nanoplasmónica (QNano+) de la PUCP (**Figura 23**)

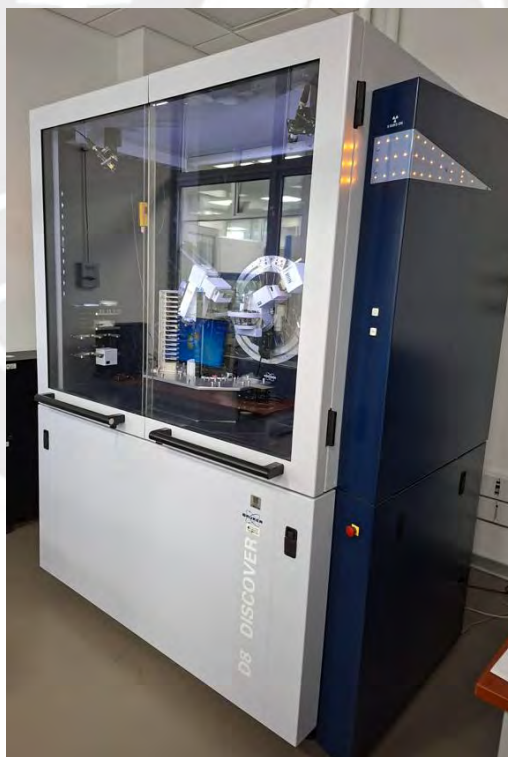
Las muestras se prepararon dispersando 5 mg del polvo en etanol QP (sonicación 10–15 min) y depositando una gota sobre la rejilla; se dejó secar al aire por 3 horas hasta su secado completo y luego se reservó en un desecador hasta la hora del análisis.

### **2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)**

Con esta técnica de análisis se identificó la estructura cristalina, fases presentes y tamaño de cristalito de las nanopartículas de espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  respectivamente. Para ello se utilizó un equipo Bruker- D8 Discover (**Figura 24**) que

se encuentra en el CAMPUCP. Para la preparación, se pesaron 13 mg del electrocatalizador en un tubo Eppendorf. Se añadieron 200  $\mu\text{L}$  de alcohol isopropílico (IPA) como medio dispersante y la suspensión se sonicó durante 15 min, manteniendo el tubo en baño de hielo para evitar el calentamiento y favorecer la desaglomeración de las partículas. La suspensión obtenida se depositó por goteo (drop-casting) sobre un portamuestras circular de silicio de fondo cero, secando cada aplicación en estufa a 60 °C durante ~3 min.

Este ciclo de deposición-secado se repitió hasta consumir la suspensión y formar una película continua, homogénea y adherida sin grietas, apta para el registro de difractogramas.

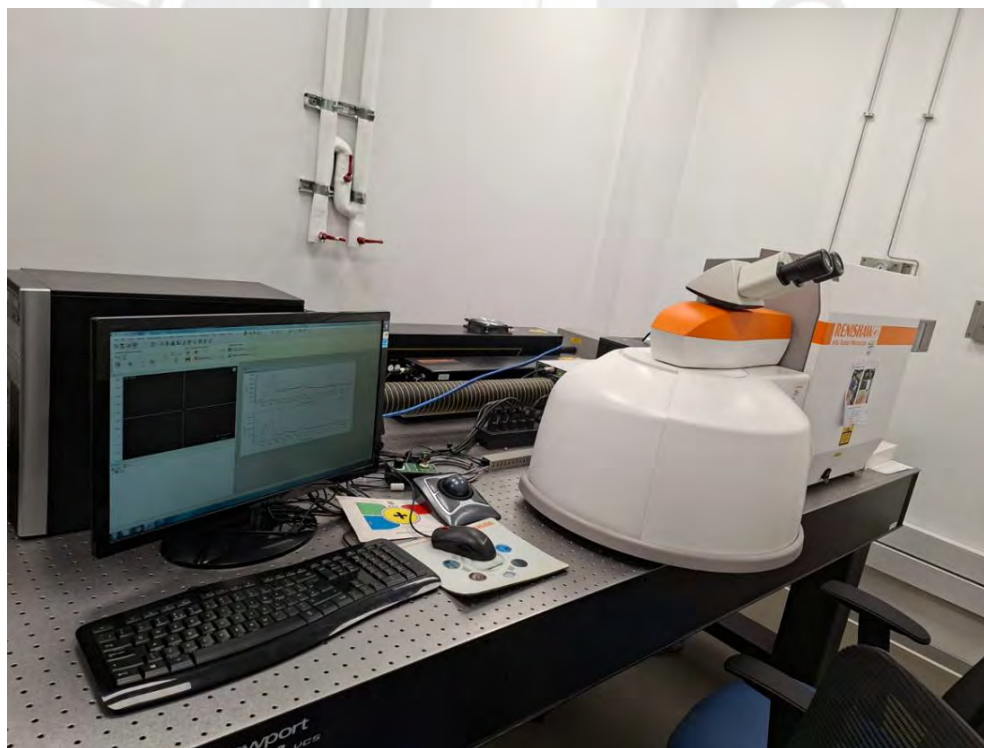


**Figura 24.** Difractómetro de rayos X Bruker D8 DISCOVER del CAM-PUCP.

### 2.2.3 Espectroscopía Raman

Para obtener información estructural y química de la muestra se empleó un espectrómetro Raman Renishaw – inVia del CAMPUCP (**Figura 25**).

Para la espectroscopía Raman, se colocaron  $\approx 5$  mg del polvo sobre un portaobjetos de vidrio y se prensó suavemente con otro portaobjetos hasta obtener una cama homogénea de partículas finas. Se retiró el portaobjetos superior y la preparación se llevó al microscopio Raman. Los espectros se registraron con láser de 514 nm, objetivo 50 $\times$ , rejilla de 2400 líneas  $\text{mm}^{-1}$  y modo estático, en el intervalo 150–800  $\text{cm}^{-1}$  (ventana de interés para las vibraciones de la espinela).



**Figura 25.** Espectrómetro Raman Renishaw inVia del CAM-PUCP

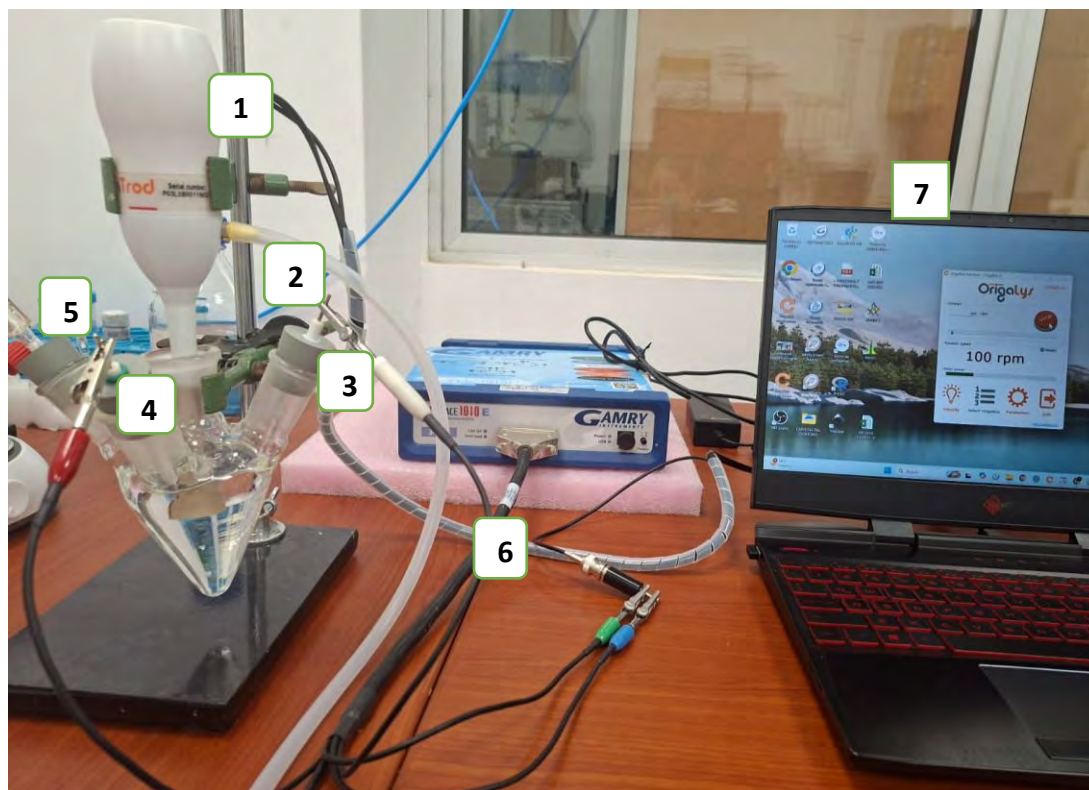
La potencia en muestra se limitó a ~5 % del máximo del láser (ajuste “pwr5” del equipo) para evitar calentamiento y fotodegradación, y se empleó un tiempo de integración de 50 s por acumulación (parámetro “exptime50”), promediando  $\geq 2$  acumulaciones por punto.

Los desplazamientos Raman se calibraron con el pico del Si a  $520,7 \text{ cm}^{-1}$  y se aplicó corrección de línea base (polinomio de bajo orden) antes del ajuste de picos.

#### 2.2.4 Análisis con electrodo de disco rotatorio RDE

Se empleó un electrodo de disco rotatorio (RDE) OrigaLys acoplado a un potencióstato Gamry Interface1010E (**Figura 26**) para determinar parámetros cinéticos de la reducción de nitrato a amoníaco ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) sobre  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (**Figura 23**). La tinta catalítica se preparó dispersando 10 mg de electrocatalizador en  $970 \mu\text{L}$  de etanol grado reactivo y  $30 \mu\text{L}$  de Nafion®, seguida de sonicación durante 60 min en baño de hielo para favorecer la desaglomeración. A continuación, se depositaron  $90 \mu\text{L}$  de la suspensión por *drop-casting* sobre un disco de carbono vítreo (área  $1,13 \text{ cm}^2$ ) y se dejó secar completamente. El electrodo se montó en el portaelectrodos del RDE, se verificaron las conexiones y se introdujo en una celda de vidrio de cuatro bocas con Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como contraelectrodo. El electrolito se purgó con Ar durante 20 min para eliminar  $\text{O}_2$  disuelto.

Previo a los ensayos, se registró el potencial de circuito abierto (OCP) y se determinó la resistencia no compensada, (método del current interrupt y/o EIS) para aplicar la corrección  $iR$  correspondiente. Las voltametrías LSV se realizaron con velocidad de barrido de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , step size de 10 mV y límite de corriente de 10 mA.



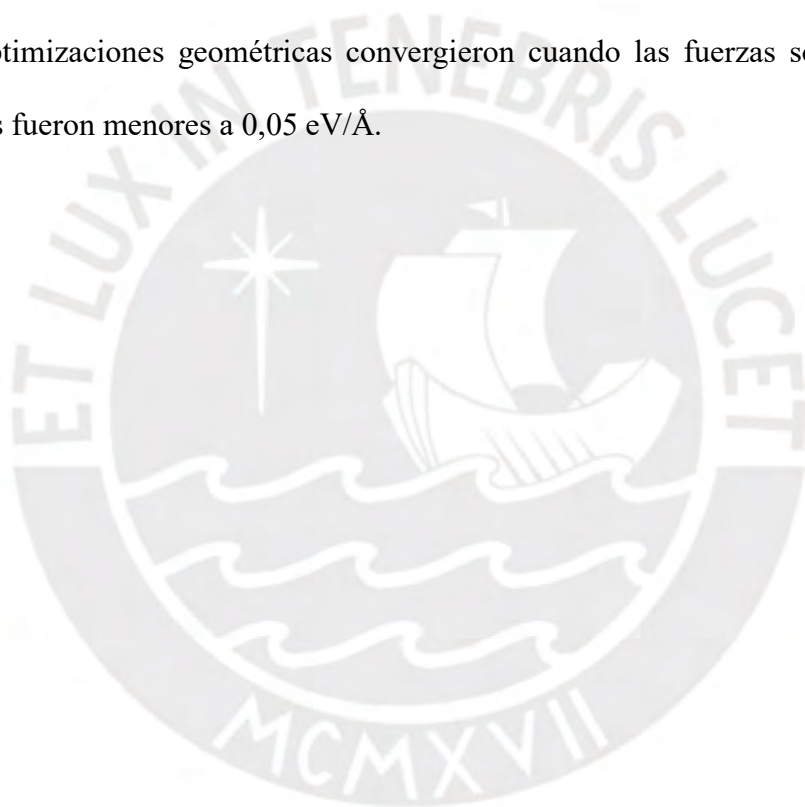
**Figura 26.** Configuración experimental del electrodo de disco rotatorio (RDE)

Celda de vidrio de cuatro bocas con sistema de tres electrodos: (1) portaelectrodo rotatorio, (2) electrodo de trabajo (disco rotatorio con el catalizador depositado), (3) electrodo de referencia (Ag/AgCl), (4) contraelectrodo de Pt, (5) línea de purga/entrada de gas Ar para desoxigenar el electrolito, (6) conexiones al potenciostato (Gamry Interface 1010E), y (7) control de rotación mediante software OrigaLys conectado al computador. Las condiciones operativas específicas (electrolito, potenciales, rpm) se establecen de acuerdo a cada electrocatalizador.

### 2.2.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Para determinar la energía libre de adsorción de los reactantes y productos intermedios, así como identificar los sitios activos más favorables para la reducción

secuencial hasta la formación de amoníaco, se realizaron estudios teóricos mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Esta técnica computacional permitió modelar la superficie de los electrocatalizadores de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y calcular los perfiles energéticos de las diferentes etapas de la reacción de reducción de nitrato, evaluando la estabilidad y reactividad de los principales intermediarios. Los cálculos de DFT se realizaron con el software GPAW empleando el funcional PBE y pseudopotenciales PAW. Se utilizó un espaciado de grilla de  $0,18 \text{ \AA}$  con un cutoff de energía de  $500 \text{ eV}$ . Las optimizaciones geométricas convergieron cuando las fuerzas sobre todos los átomos fueron menores a  $0,05 \text{ eV/\AA}$ .



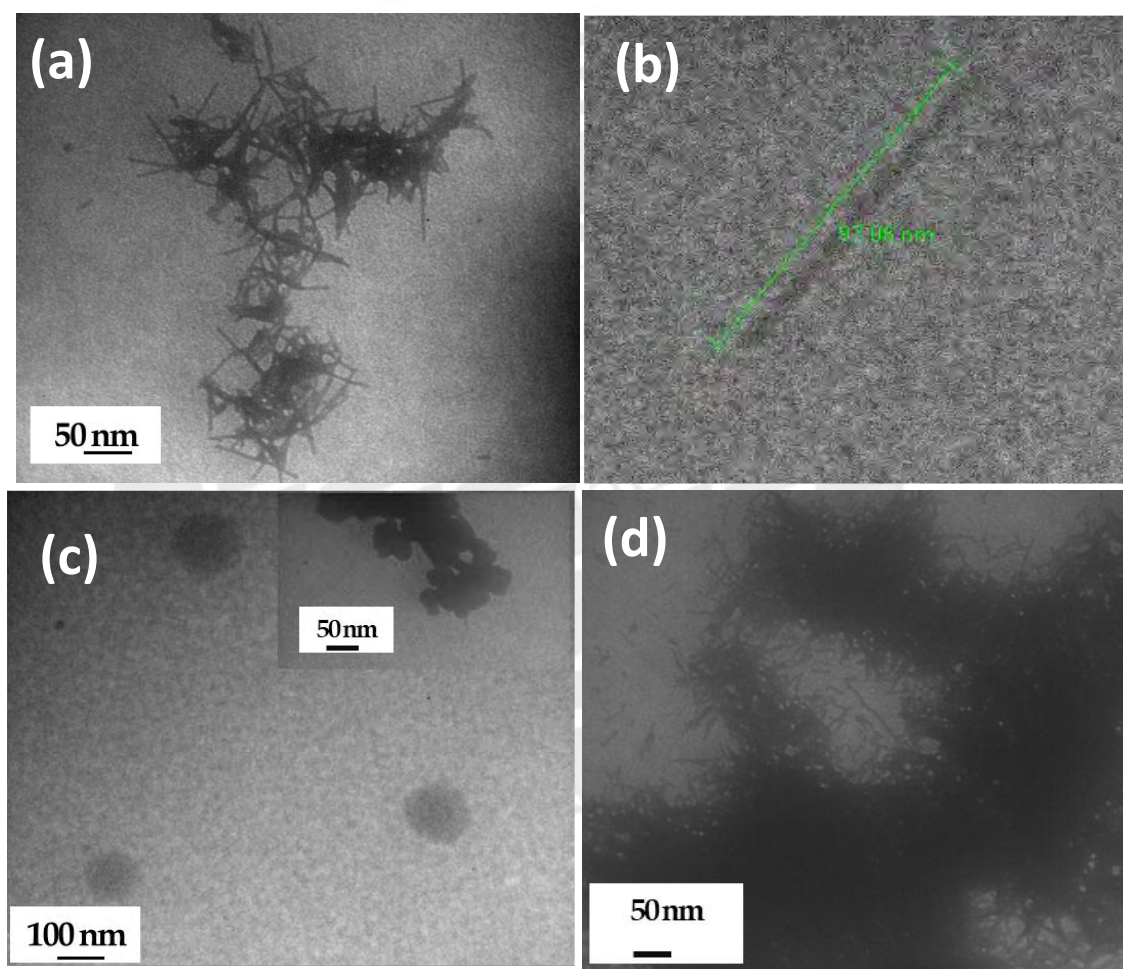
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización estructural y morfológica

La polivinilpirrolidona (PVP) desempeña un papel crucial en la dirección del crecimiento de los nanocables de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  durante la síntesis solvotérmica, actuando como tensioactivo, estabilizador de superficie y modificador del crecimiento. Su estructura anfifílica permite la adsorción selectiva en facetas cristalinas específicas, lo que suprime el crecimiento isotrópico y promueve la elongación anisotrópica en nanocables unidimensionales. Además, la PVP evita la agregación de partículas mediante la estabilización estérica, lo que garantiza una dispersión uniforme de los núcleos y una cinética de crecimiento controlada. Esta doble función -unión selectiva a las caras y estabilización coloidal— facilita la formación de nanocables de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  bien definidos con una mayor uniformidad estructural y propiedades catalíticas. Estudios anteriores han destacado la capacidad del PVP para modular la morfología, la distribución del tamaño y la cristalinidad de las nanopartículas en sistemas solvotérmicos e hidrotérmicos, lo que subraya su importancia en la adaptación de las nanoestructuras de ferrita espinela (Koczukur et al., 2015).

Las micrografías determinadas mediante LVEM confirman que la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  presenta una morfología anisotrópica tipo nanoagregados de barras o varillas interconectadas con una alta relación de aspecto, con longitudes del orden de  $\sim 97$  nm y anchuras de 3 nm, **Figuras 27 a y b**. Se obtuvo una formación similar de nanocables para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  muestran una morfología de nanocables o redes finas entrelazadas con diámetros entre 20 y 40 nm (**Figura 27 d**). Por otro lado, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  muestra nanopartículas más uniformes y compactas, con mayor actividad

inicial pero menor estabilidad a largo plazo. En el caso del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , las imágenes TEM muestran nanopartículas cuasi esféricas y bien dispersas, con tamaños promedio de aproximadamente 30-50 nm, como se aprecia en la micrografía de mayor resolución (Figura 27 c). La distribución relativamente uniforme y el bajo grado de agregación indican un control adecuado de la nucleación durante la síntesis, característico de los óxidos cúpricos monometálicos.

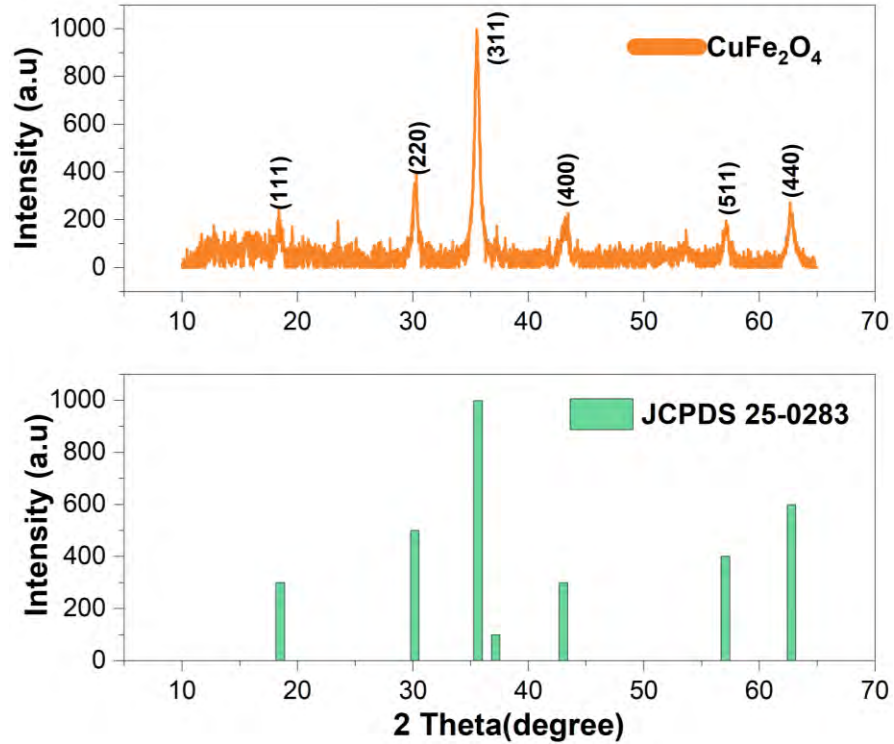


**Figura 27.** Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para los electrocatalizadores (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , (b) longitud aproximada de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (c)  $\text{Cu}_2\text{O}$  y (d)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La **Figura 28** muestra el patrón XRD experimental de la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  con las reflexiones típicas de una espinela cúbica (grupo espacial  $Fd-3m$ ) y coincide con el patrón estándar de difracción JCPDS 25-0283: se observan los planos (111), (220), (311), (400), (511) y (440), con máxima intensidad en (311). La superposición en posición  $2\theta$  y la proporción de intensidades entre picos (especialmente la relación (311) / (400) y (311) / (511)) indican que el material obtuvo la fase deseada sin evidencias de impurezas cristalinas mayores  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que aparecerían con picos adicionales fuera de la serie espinela.

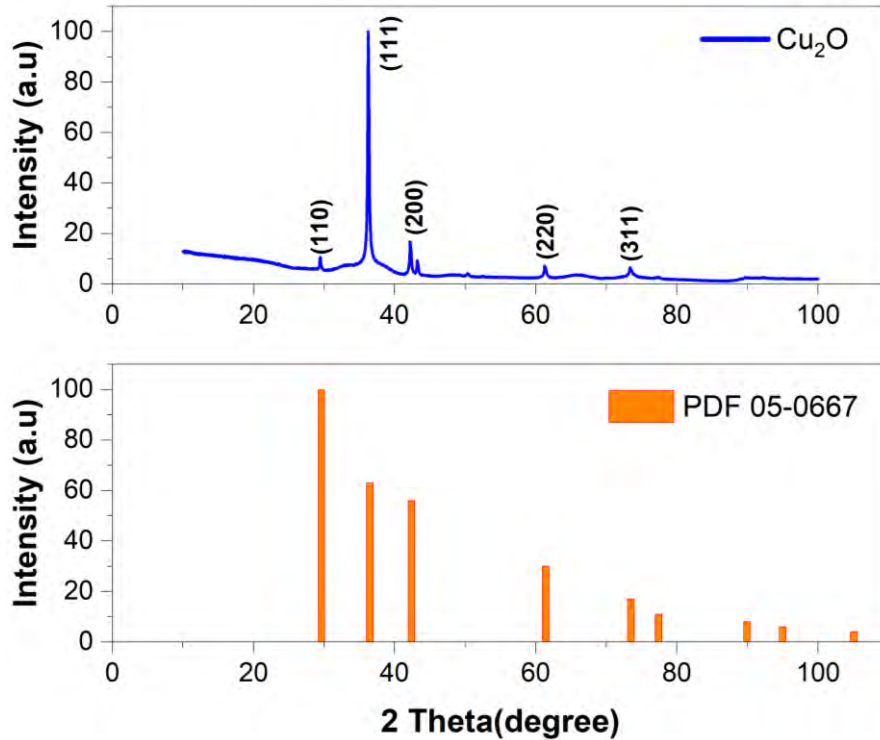
La nitidez de las reflexiones indica buena cristalinidad y fase pura; al mismo tiempo, el ensanchamiento moderado de los picos es compatible con tamaños cristalinos nanométricos como se ve en LVEM (**Figura 27**).

En la **Figura 29** se muestra el difractograma del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , el cual presenta picos bien definidos en  $2\theta = 29.6^\circ, 36.4^\circ, 42.3^\circ, 61.3^\circ$  y  $73.5^\circ$ , asociados a los planos (110), (111), (200), (220) y (311), respectivamente. La coincidencia exacta con el PDF 05-0667 confirma que el material sintetizado corresponde a la fase cúbica de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) con grupo espacial  $Pm-3m$ , característica de un sistema altamente ordenado y sin evidencia de fases secundarias como  $\text{CuO}$  o  $\text{Cu}^0$ .



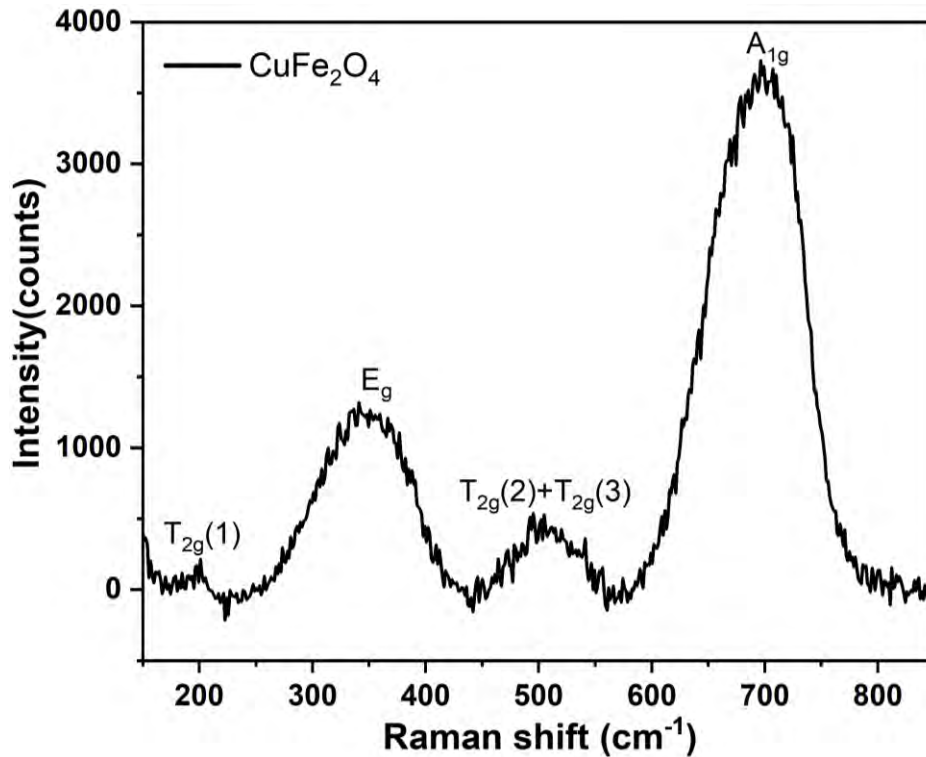
**Figura 28.** Difractograma de rayos X (XRD) del catalizador  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (arriba) y posiciones/intensidades de referencia JCPDS 25-0283 (abajo).

La alta intensidad del pico (111), que es el más prominente, indica que la orientación preferencial del crecimiento cristalino ocurre en esa dirección, lo cual es típico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenido por rutas solvotérmicas o químicas suaves. Este predominio sugiere que la muestra presenta cristalinidad bien desarrollada y facetas expuestas (111), reconocidas por su elevada actividad en reacciones de adsorción y reducción de especies oxonitrogenadas ( $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$ ).



**Figura 29.** Difractograma de rayos X (XRD) del electrocatalizador Cu<sub>2</sub>O (arriba) y patrón de referencia PDF 05-0667 (abajo)

En el espectro Raman en el rango 100–800 cm<sup>-1</sup> (señal corregida por línea base) (**Figura 30**). Se observan los modos característicos de la espinela cúbica (*Fd-3m*): E<sub>g</sub> se observó a 304 ± 3 cm<sup>-1</sup>, ligeramente desplazado respecto al valor típico reportado (~275 cm<sup>-1</sup>), T<sub>2g</sub> (~480 y ~525–553 cm<sup>-1</sup>) se asignan a modos asociados a vibraciones metal–oxígeno en sitios octaédricos (principalmente FeO<sub>6</sub>) y el pico dominante A<sub>1g</sub> (~690 cm<sup>-1</sup>) asociado al estiramiento simétrico del oxígeno en sitios tetraédricos; la nitidez e intensidad de A<sub>1g</sub> evidencian alta cristalinidad y pureza de fase. Los valores concuerdan con el espectro de referencia reportado para CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado por coprecipitación y calcinación (Derkaoui et al., 2025).



**Figura 30.** Espectro Raman de la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

La presencia del conjunto  $A_{1g} + T_{2g} + E_g$  en las posiciones esperadas, junto con la intensidad/definición del  $A_{1g}$ , respalda la identidad de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  fase espinela sin evidencias de fases cristalinas secundarias dentro del rango medido. Esto complementa la verificación por XRD reportada en la referencia (JCPDS #34-0425).

En la **Figura 31** se presenta el espectro Raman con picos de mayor intensidad en 150, 217, 300, 409 y 631  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos vibracionales típicos del óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), lo que evidencia su formación en la muestra (Yu et al., 2013).

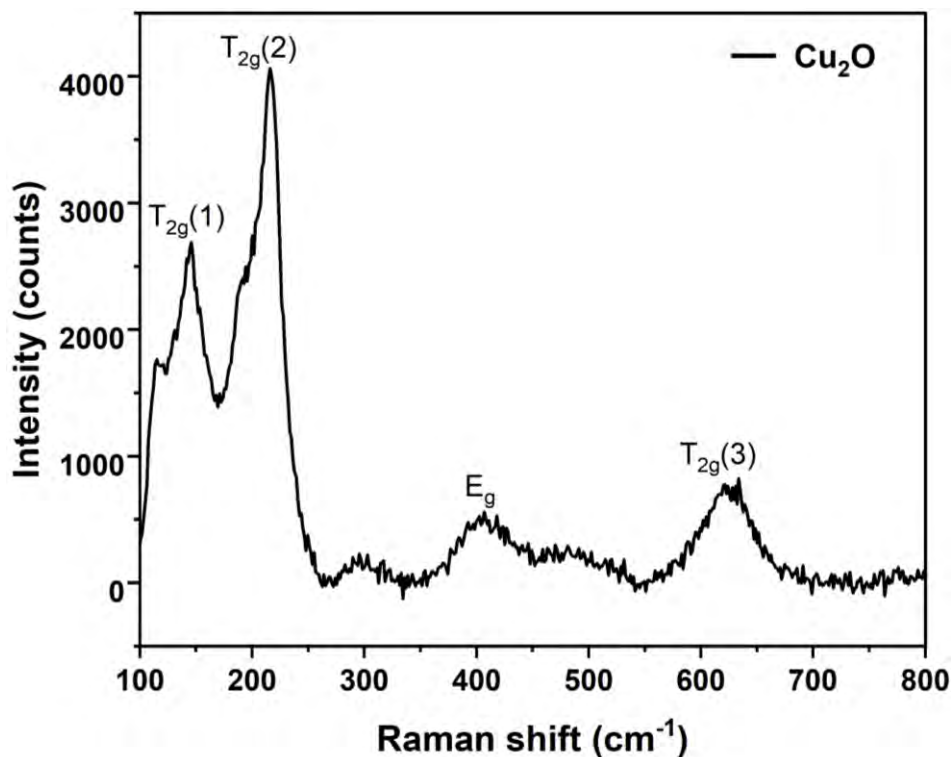


Figura 31. Espectro Raman para el electrocatalizador  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### 3.2 Caracterización electroquímica

Para evaluar la actividad catalítica de las nanopartículas en la reducción de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) a amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), se realizaron experimentos de voltametría cíclica (CV) empleando un potenciostato Gamry Interface 1010E. Se utilizó un electrodo de carbono vítreo ( $\Phi = 3$  mm) modificado con nanopartículas de espinela de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  saturado con  $\text{KCl}$  3 M, todo dispuesto en una única celda electroquímica (Figura 16).

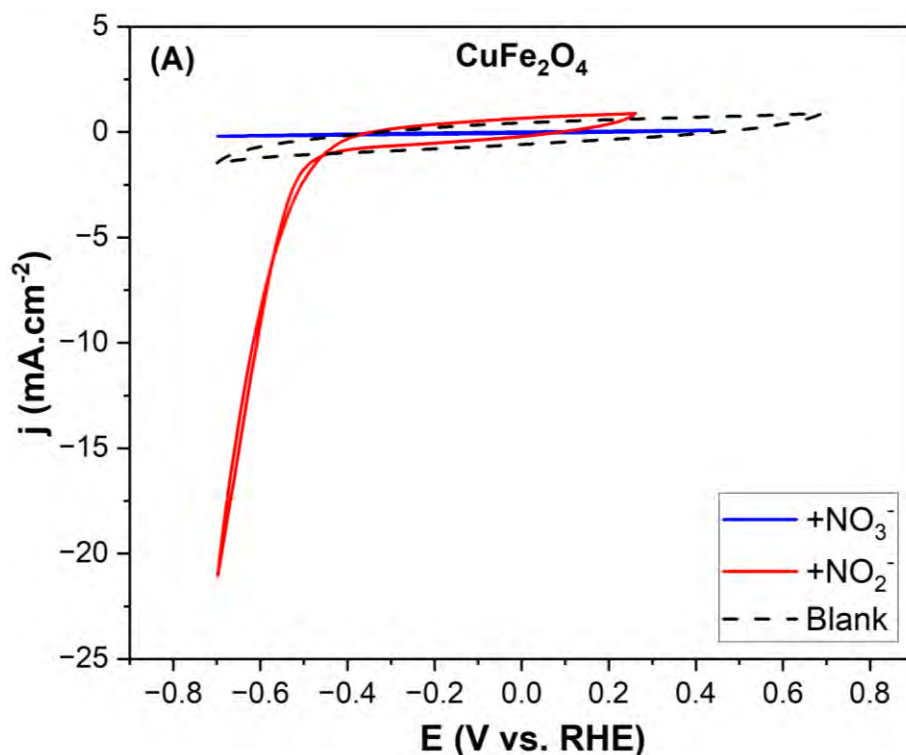
Las mediciones se realizaron en soluciones electrolíticas preparadas con las siguientes composiciones y en el siguiente orden:

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M +  $\text{NaNO}_3$  0.05 M
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{NaNO}_2$  0,05 M

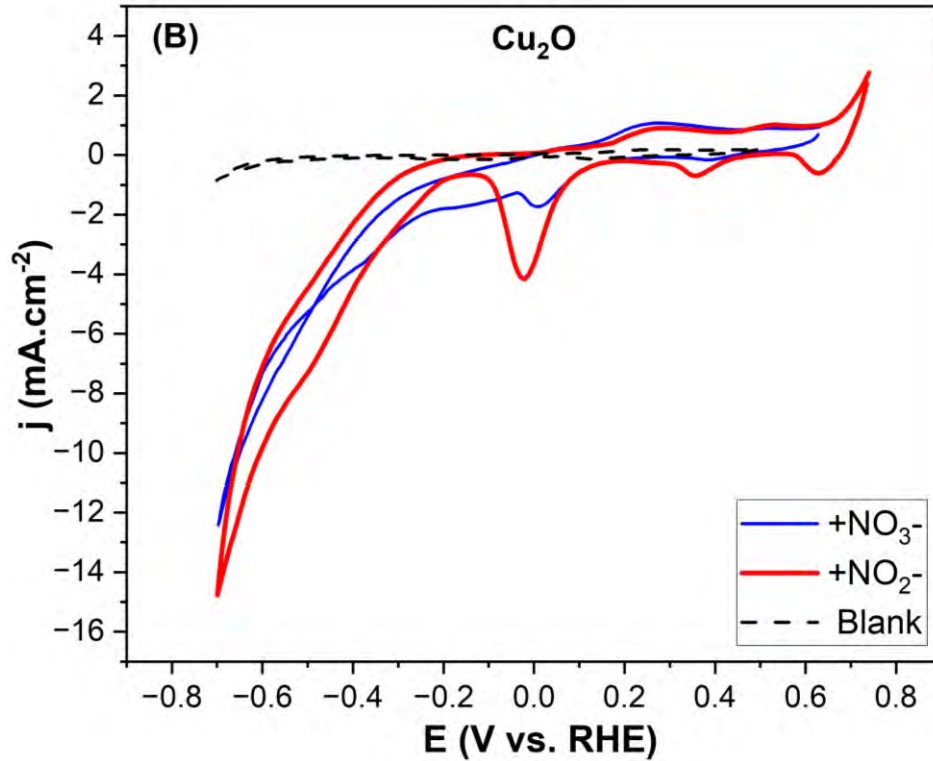
Previo a cada ensayo, las soluciones fueron desgasificadas con Ar a presión controlada durante 10 minutos, con el fin de eliminar el oxígeno disuelto. Los potenciales aplicados al electrodo de trabajo se establecieron entre 0,7 V y -0,7 V frente al electrodo de hidrógeno reversible (RHE) para los electrocatalizadores de espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (**Figuras 32 y 33**) y **ANEXO S1** para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente, considerando la ventana electroquímica del agua y con el fin de abarcar las transiciones redox características de  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  presentes en los catalizadores, evitando simultáneamente procesos no deseados como la evolución de oxígeno, la reducción intensa del agua o la degradación de las fases activas. Para el estudio de cada electrocatalizador inicialmente se realizó una corrida experimental con una solución a la que denominamos Blanco ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M) por aproximadamente 4 ciclos, donde se notó una polarización estable.

La **Figura 32** ilustra las curvas de voltametría cíclica obtenidas por el electrocatalizador espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . La curva con nitrato (línea azul oscuro) muestra una corriente catódica (negativa) mucho menor que la de nitrito (línea roja), que exhibe un incremento pronunciado de corriente a potenciales negativos ( $E_{app} > -0,5$  V).



**Figura 32.** Curvas de voltametría cíclica de óxidos metálicos en la reducción de nitrato y nitrito para electrodos de carbono vítreo ( $\Phi = 3$  mm) modificado con CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en soluciones electrolíticas: nitrato (NaNO<sub>3</sub> 0,05 M), nitrito (NaNO<sub>2</sub> 0,05 M) y blanco (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M) a pH neutro;  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>.

El CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> muestra una mayor actividad catalítica para la reducción de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> que de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, lo cual se nota en el mayor valor absoluto de la corriente catódica registrada con NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Por otro lado, la curva correspondiente al nitrato es más plana, lo que sugiere un mayor sobrepotencial de activación o una menor actividad cinética, para la reducción de nitratos a nitritos, que es el paso que determina la velocidad de la electrosíntesis de amoníaco a partir de nitratos.



**Figura 33.** Curvas de voltametría cíclica de óxidos metálicos en la reducción de nitrato y nitrito para electrodos de carbono vítreo ( $\Phi = 3$  mm) modificado con  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en soluciones electrolíticas nitrato ( $\text{NaNO}_3$  0,05 M), nitrito ( $\text{NaNO}_2$  0,05 M) y blanco ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M) a pH neutro.

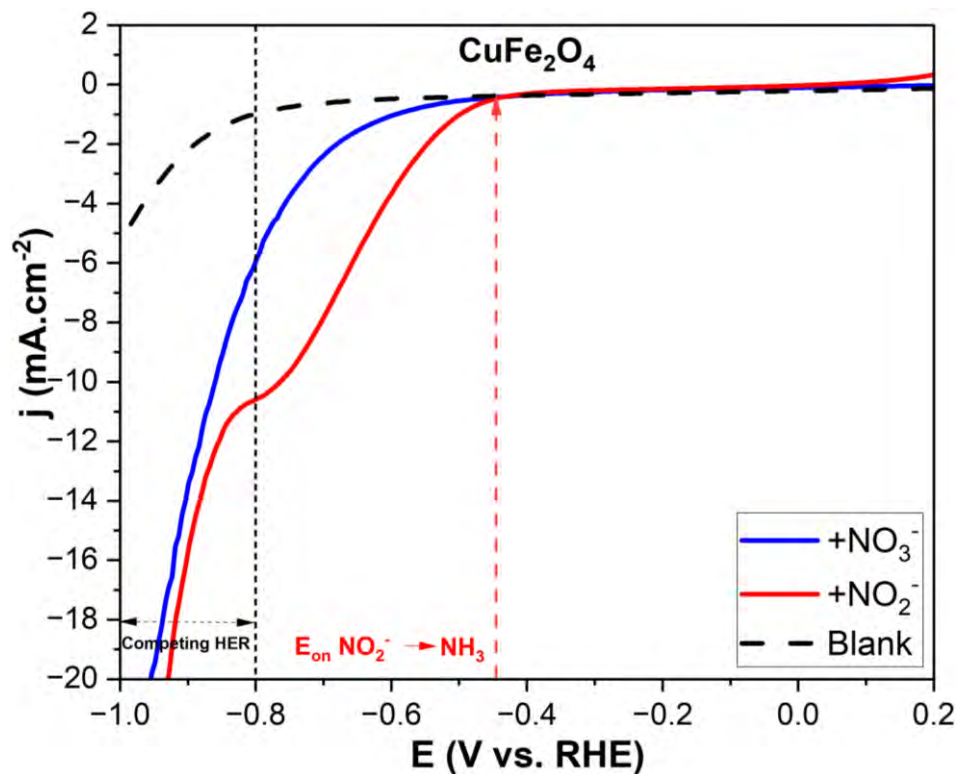
En materiales bimetalicos basados en Cu y Fe, los sitios  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  pueden promover la adsorción y reducción inicial de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ , mientras que los sitios  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  facilitan la reducción posterior de  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{NH}_3$  mediante transferencia de protones y electrones que participan activamente. (Zhang et al., 2023) Este resultado evidencia una interacción entre los iones de cobre y hierro característica de los óxidos tipo espinela inversa. La disposición de ambos cationes dentro de la estructura favorece una adecuada adsorción y transformación de las especies intermedias provenientes del  $\text{NO}_3^-$ , lo que contribuye a reducir la formación paralela de  $\text{H}_2$  y a dirigir el proceso principalmente hacia la obtención de  $\text{NH}_3$  (Zhu et al., 2022).

La baja corriente observada en el ensayo blanco (línea negra discontinua) confirma que El  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  es menos activo para la HER en comparación con la electroreducción de nitritos y nitratos.

En la **Figura 33** se muestra las curvas de voltametría cíclica del electrocatalizador  $\text{Cu}_2\text{O}$  para electroreducción de  $\text{H}^+$  (blanco)  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  en pH neutro. El potencial de inicio del voltamograma cíclico en el electrolito blanco sugiere que la HER no comienza hasta  $E_{app} \geq -0,6$  V en los electrodos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La conversión de nitrito en amoníaco comienza a partir de  $-0,3$  V, como se puede observar en el potencial de inicio del voltamograma cíclico de reducción de nitrito. El voltamperograma cíclico en el electrolito que contiene nitrato tiene dos potenciales de inicio: 0 V para la reducción de nitrato a nitritos, y  $-0,3$  V para la reducción del nitrito a amoníaco. La forma similar y los valores cercanos de densidad de corriente en el electrolito de nitrato y nitrito sugieren que la cinética de la electrosíntesis de amoníaco en  $\text{Cu}_2\text{O}$  solo depende de la activación y la electroreducción del nitrato a nitrito.

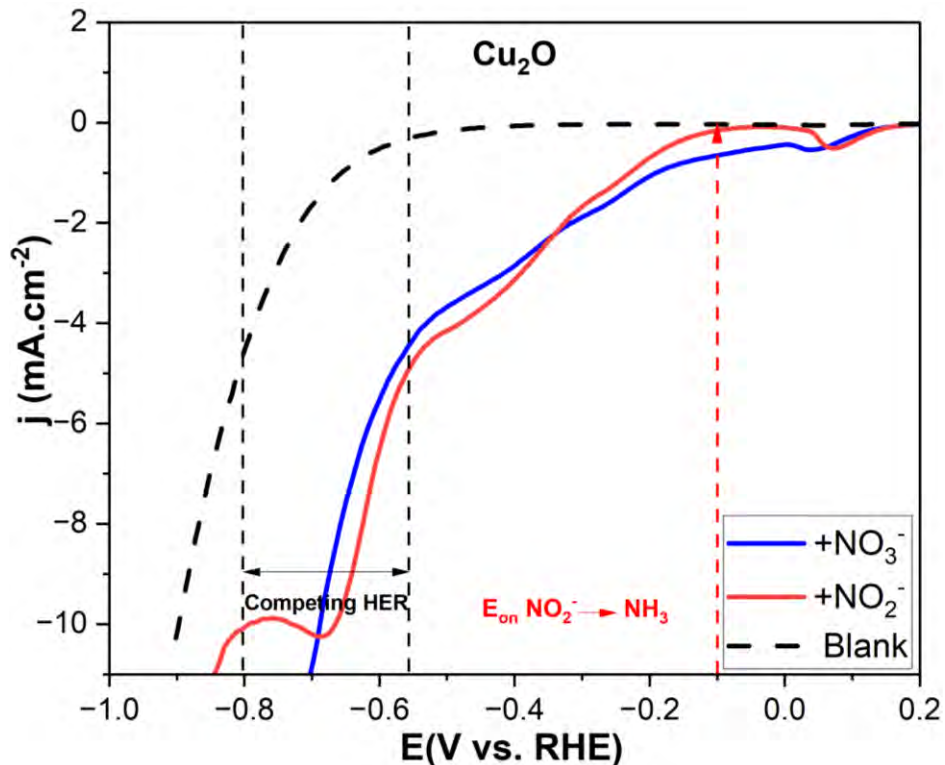
Las **Figuras 34 y 35** comparan las curvas de voltametría lineal (LSV) obtenidas en una solución electrolítica base de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (blanco) y en soluciones que contienen  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  (50 mM, pH neutro). En el electrolito blanco, el potencial de inicio ( $E_{on}$ ) corresponde al comienzo de la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

Para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , el  $E_{on}$  de HER se ubicó en  $-0,78$  V vs RHE, lo que indica una actividad moderada hacia la evolución de  $\text{H}_2$ . En el caso de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , el  $E_{on}$  fue más anódico ( $-0,57$  V vs RHE), lo que sugiere una cinética más favorable para HER, posiblemente atribuida a la presencia de sitios  $\text{Cu}^+$  activos que facilitan la transferencia electrónica directa hacia los protones.



**Figura 34.** Curvas de voltamperometría lineal (LSV) para la reducción de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ( $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M NaNO}_3$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ). Las mediciones se realizaron en un rango de potencial de  $1.0$  a  $-1.5 \text{ V vs. RHE}$ , a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , con área del electrodo de  $0,071 \text{ cm}^2$  en condiciones estáticas.

Ambos materiales muestran potenciales de inicio significativamente más bajos para la reducción de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  en comparación con el electrolito blanco, lo que indica una mayor afinidad hacia la reducción de estos iones.  $\text{Cu}_2\text{O}$  presenta un potencial de inicio más bajo para la reducción de nitratos que  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , lo que sugiere una mejor activación de  $\text{NO}_3^-$  y una conversión favorable hacia  $\text{NO}_2^-$ . Sin embargo, a partir de  $-0,55 \text{ V vs RHE}$ , la deposición de hidrógeno en subpotencial satura los sitios superficiales  $\text{Cu(I)}$ , lo que limita la corriente de reducción de nitratos. A potenciales más negativos ( $-0,85 \text{ V vs RHE}$ ), la HER predomina y compite con la reducción de nitritos, como se observa en las corrientes similares entre el electrolito blanco y el que contiene  $\text{NO}_2^-$ .

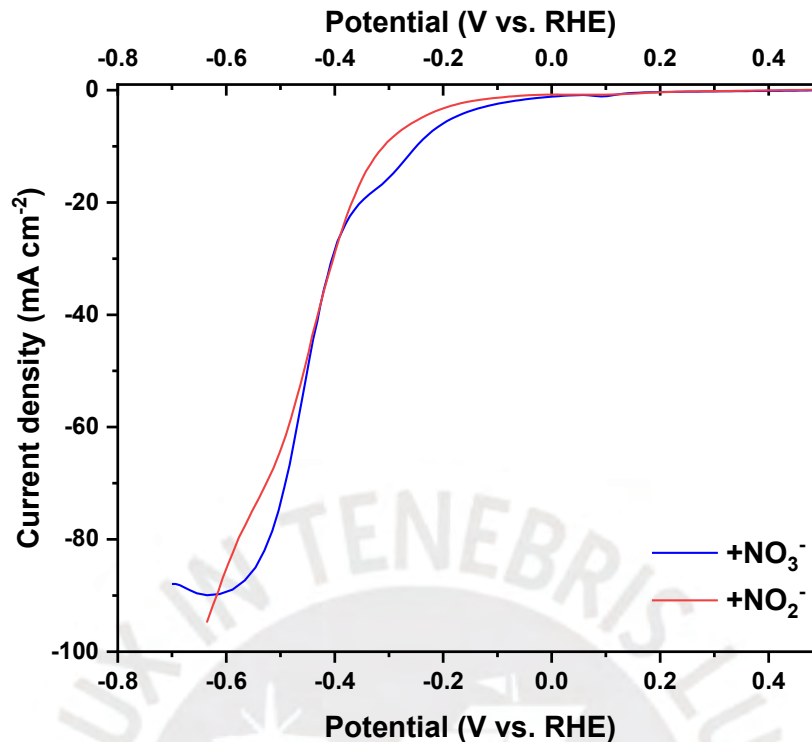


**Figura 35.** Curvas de voltamperometría lineal (LSV) para la reducción de nitrato con Cu<sub>2</sub>O (0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 M NaNO<sub>3</sub>, pH ≈ 7). Las mediciones se realizaron en un rango de potencial de 1,0 a -1,5 V vs. RHE, a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>, con área del electrodo de 0.071 cm<sup>2</sup> en condiciones estáticas.

El punto de coincidencia en las 3 curvas define el umbral anódico a partir del cual no se observa reducción detectable de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → NH<sub>3</sub>, y sirve como referencia para establecer el potencial de inicio de la actividad catalítica del material. En contraste, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presenta una mayor sobrepotencial de activación para la reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pero una cinética más rápida para la reducción de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a partir de -0,5 V, alcanzando una meseta en -0,8 V lo que sugiere un cambio mecanístico en la reducción de nitrito más allá de este potencial. Las corrientes de reducción de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> continúan aumentando en CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mientras que la corriente de HER permanece baja, lo que

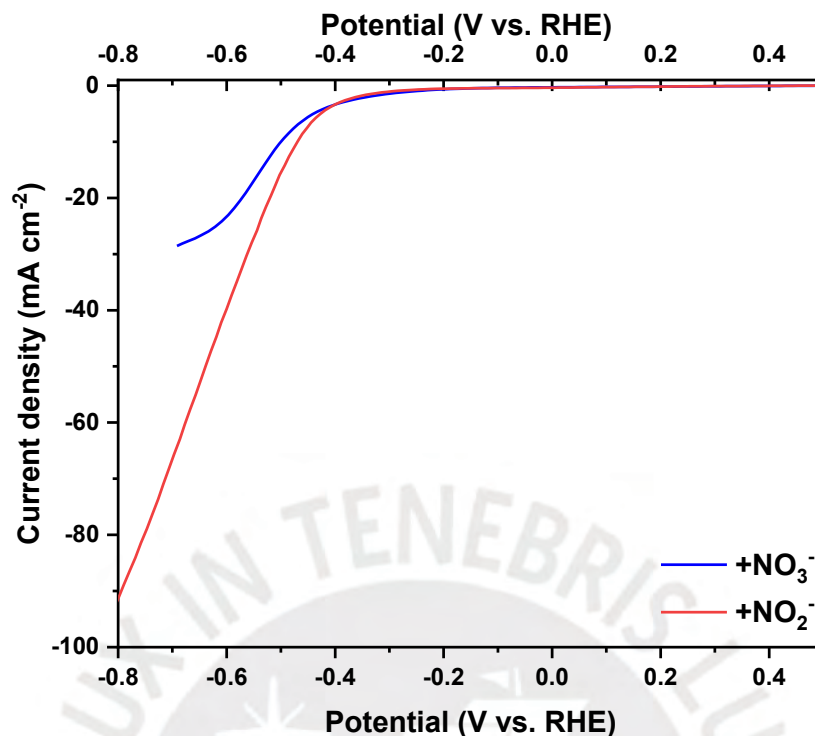
sugiere que el hidrógeno adsorbido participa activamente en la reducción de nitritos hacia amoníaco, posiblemente facilitado por la co-presencia de sitios redox Fe(II/III). En resumen, el Cu<sub>2</sub>O presenta a -0,1 V vs. RHE el potencial de inicio ( $E_{on}$ ) asociado a la reducción de especies nitrogenadas, particularmente a la conversión de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> hacia NH<sub>3</sub>. Este potencial se emplea como referencia para comparar la respuesta electroquímica del Cu<sub>2</sub>O en presencia de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y del electrolito en blanco, permitiendo identificar la región de potencial en la que la reducción de especies nitrogenadas comienza a contribuir de manera significativa a la densidad de corriente, antes de que la reacción de evolución de hidrógeno (HER) se vuelva dominante. Bajo estas condiciones, el Cu<sub>2</sub>O muestra una mayor actividad para la reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; sin embargo, la reducción posterior de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se ve limitada por la competencia con la HER, lo que restringe la selectividad hacia la formación de amoníaco. Por otro lado, la espinela CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suprime la HER a potenciales más negativos y favorece la reducción de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, lo que lo convierte en un candidato más eficiente para la síntesis electroquímica de amoníaco en condiciones neutras.

Para minimizar los gradientes locales de pH, reducir el espesor de la capa de difusión y mejorar el transporte de masa en condiciones hidrodinámicas controladas, se registró una voltamperometría de barrido lineal con un electrodo de disco giratorio a 600 rpm en electrolitos que contenían nitratos y nitritos utilizando electrodos de trabajo de Cu<sub>2</sub>O (**Figura 36**) y CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**Figura 37**). El Cu<sub>2</sub>O muestra un desplazamiento positivo en el potencial de inicio en el electrolito de nitrato en relación con el electrolito de nitrito (**Anexo S6**), lo que indica una activación más fácil del nitrato y una reducción eficiente a nitrito a sobrepotenciales más bajos, con la consiguiente conversión de nitrito a amoníaco a potenciales más negativos.



**Figura 36.** RDE 600 rpm – Cu<sub>2</sub>O. Electrolito: 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 M NaNO<sub>3</sub> /NaNO<sub>2</sub>;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Aunque el Cu<sub>2</sub>O muestra densidades de corriente similares en ambos electrolitos, la aparición de una meseta de corriente límite en el nitrato a sobrepotenciales más altos indica una reducción lenta del nitrito y una competencia significativa por parte de la reacción de evolución de hidrógeno. Por el contrario, el CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presenta potenciales de inicio casi idénticos en electrolitos de nitrato (**Anexo S7**) y nitrito, pero muestra una densidad de corriente más alta para todos los potenciales más allá del inicio y proporciona densidades de corriente aproximadamente tres veces más altas a sobrepotenciales más altos en el electrolito de nitrito, lo que sugiere una reducción acelerada del nitrito probablemente promovida por los sitios de hierro.

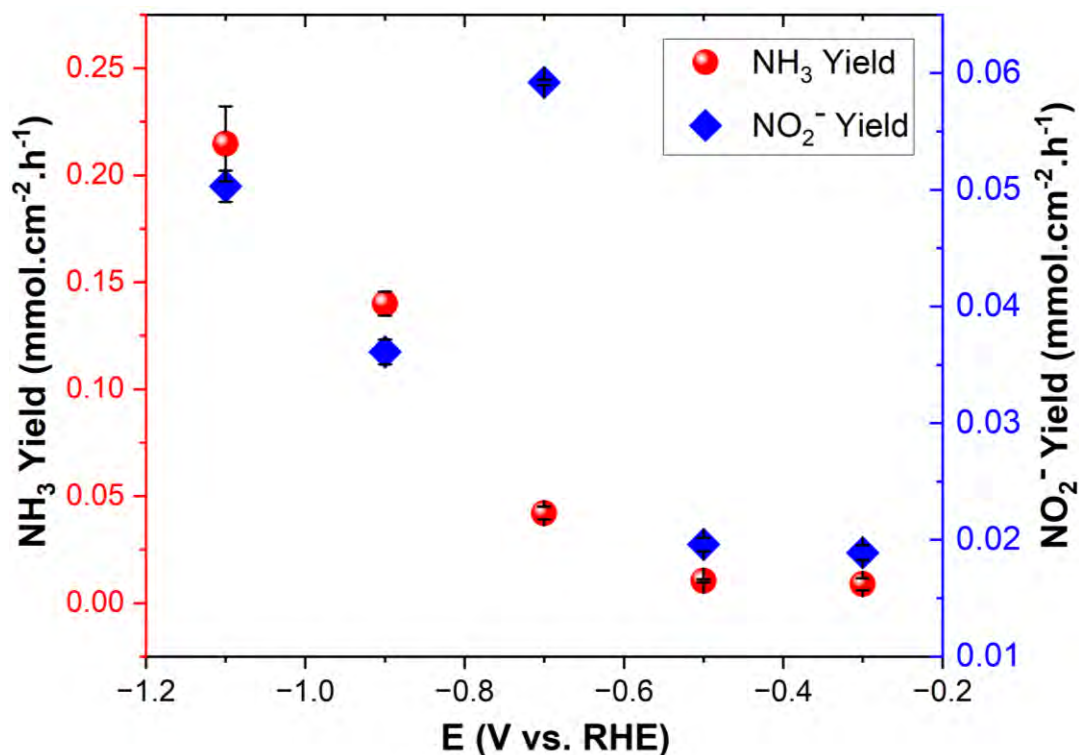


**Figura 37.** RDE 600 rpm - CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Electrolito: 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M NaNO<sub>3</sub> /NaNO<sub>2</sub>;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Por lo tanto, la corriente notablemente más alta en nitrito para CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en comparación con Cu<sub>2</sub>O refleja una conversión superior de nitrito en el óxido de espinela, lo que se correlaciona con una menor acumulación de nitrito en la corriente del producto y una mayor selectividad del amoníaco.

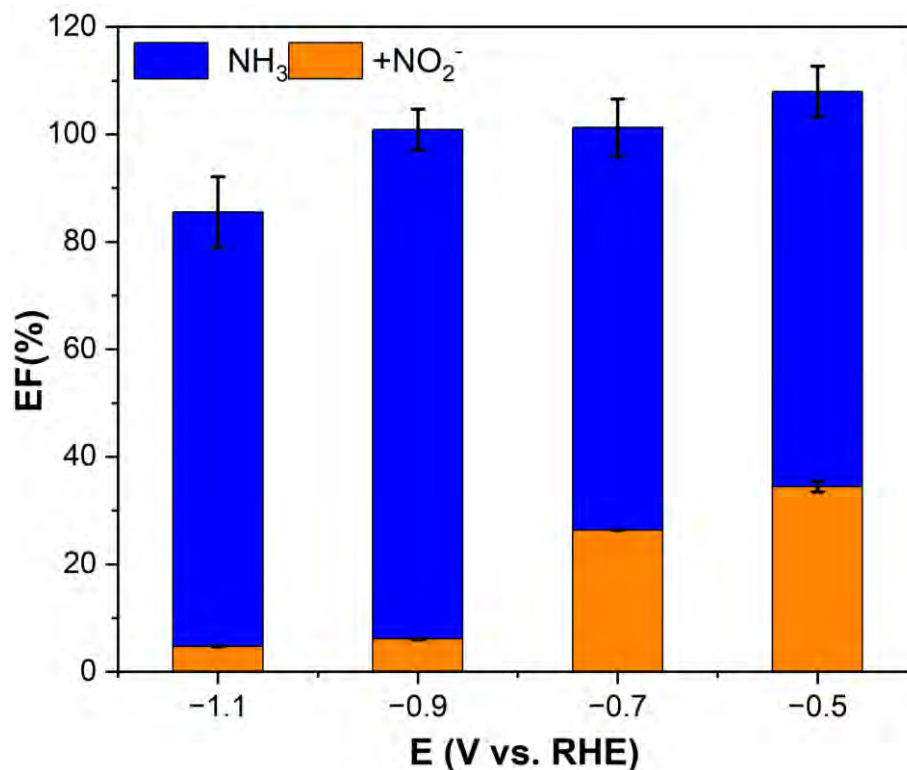
### 3.3 Reducción electroquímica de nitrato a amoníaco

La electrosíntesis de amoníaco se llevó a cabo en un electrolito que contenía nitrato (0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.05 M NaNO<sub>3</sub>) a potenciales constantes seleccionados en función de los perfiles de voltamperometría de barrido lineal (LSV).



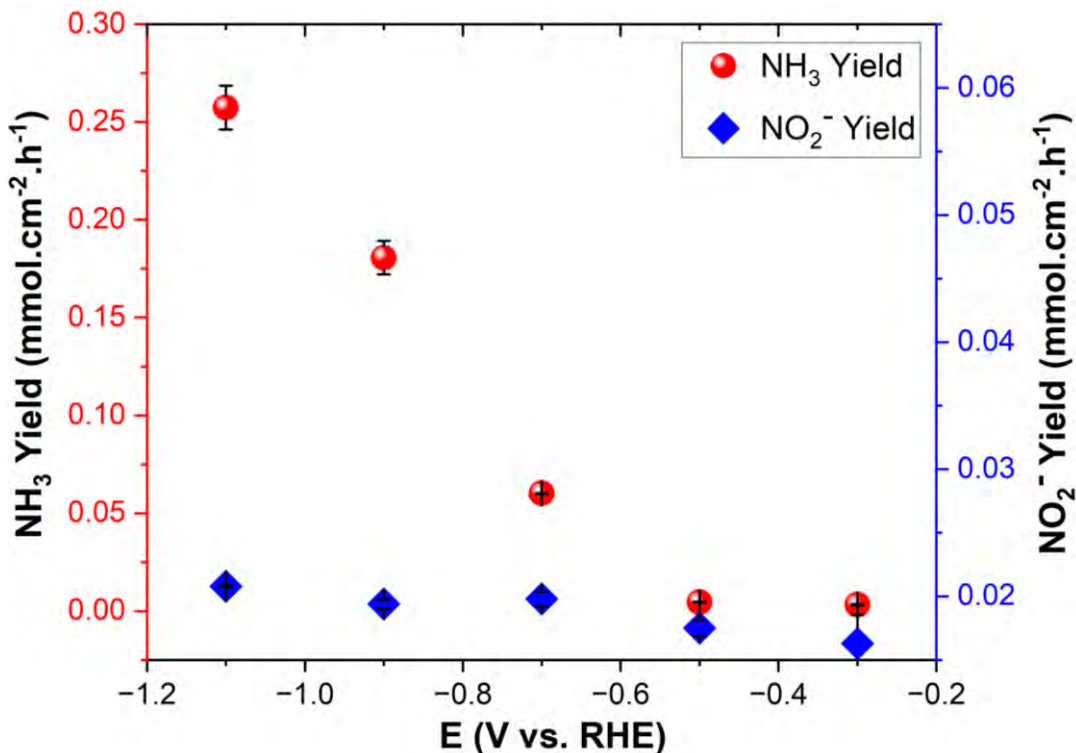
**Figura 38.** Rendimiento de amoníaco (NH<sub>3</sub>) y nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) obtenidos sobre el electrocatalizador Cu<sub>2</sub>O a diferentes potenciales aplicados (vs. RHE). El rendimiento de NH<sub>3</sub> (eje izquierdo, círculos rojos) y de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (eje derecho, rombos azules) se expresa en mmol·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>. Las barras de error representan la desviación estándar de tres mediciones independientes.

Cada experimento se llevó a cabo durante 1 hora utilizando electrodos de Cu<sub>2</sub>O, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para evaluar su actividad electrocatalítica, la tasa de rendimiento de amoníaco y la eficiencia faradaica (FE) tanto para la formación de amoníaco como de nitrito. Todos los experimentos de electrosíntesis se realizaron en una celda de tipo H, con los compartimentos catódico y anódico separados por una membrana de naftión para evitar el cruce de productos y garantizar la integridad de los compartimentos.



**Figura 39.** Eficiencia faradaica (EF%) hacia NH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> durante la reducción electroquímica de nitrato sobre el electrocatalizador Cu<sub>2</sub>O a diferentes potenciales aplicados (-1.1; -0.9; -0.7 y -0.5 V vs. RHE) en una solución de 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 50 mM NaNO<sub>3</sub> a pH = 7.

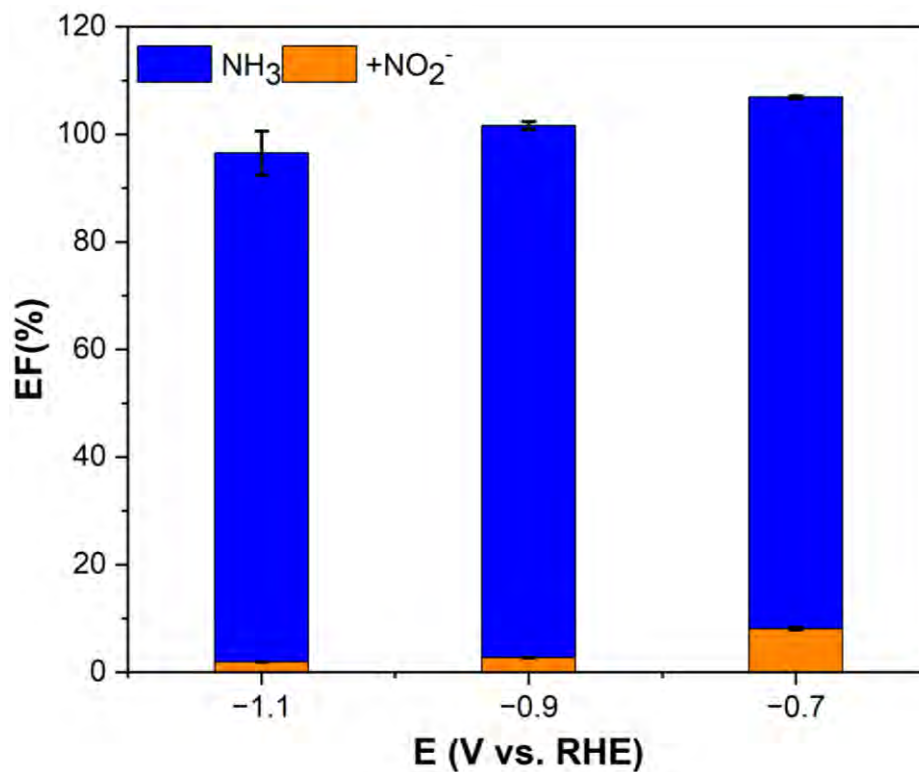
Las Figuras 38 a 43 presentan las tasas de rendimiento eficiencia faradaica de amoníaco y nitritos para Cu<sub>2</sub>O, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. La inclusión de los datos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sirve para destacar el papel sinérgico de sitios de Cu y Fe en el sistema de espinela CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que está ausente en los óxidos individuales.



**Figura 40.** Rendimiento de amoníaco (NH<sub>3</sub>) y nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) obtenidos sobre el electrocatalizador CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a diferentes potenciales aplicados (vs. RHE). El rendimiento de NH<sub>3</sub> (eje izquierdo, círculos rojos) y de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (eje derecho, rombos azules) se expresan en mmol·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>. Las barras de error representan la desviación estándar de tres mediciones independientes.

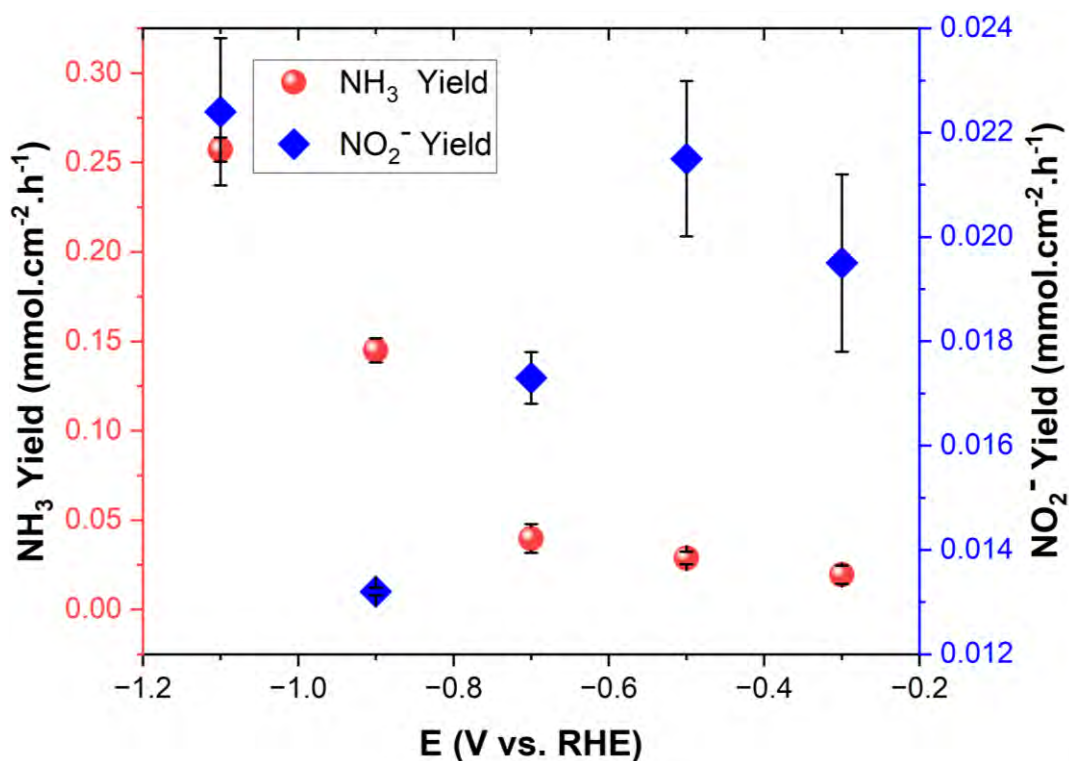
Se observó un punto de inflexión en el perfil de eficiencia faradaica (FE) del amoníaco a -0,9 V frente a RHE para el electrodo de Cu<sub>2</sub>O, atribuido al inicio de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) competitiva a sobrepotenciales más altos. Por el contrario, no se detectó tal inflexión en los perfiles de FE dependientes del potencial de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que indica una supresión eficaz de la HER. Este comportamiento se atribuye a la presencia de sitios de hierro, que facilitan la

reducción de los intermedios de oxonitrógeno a través de su capacidad de hidratabilidad intrínseca.



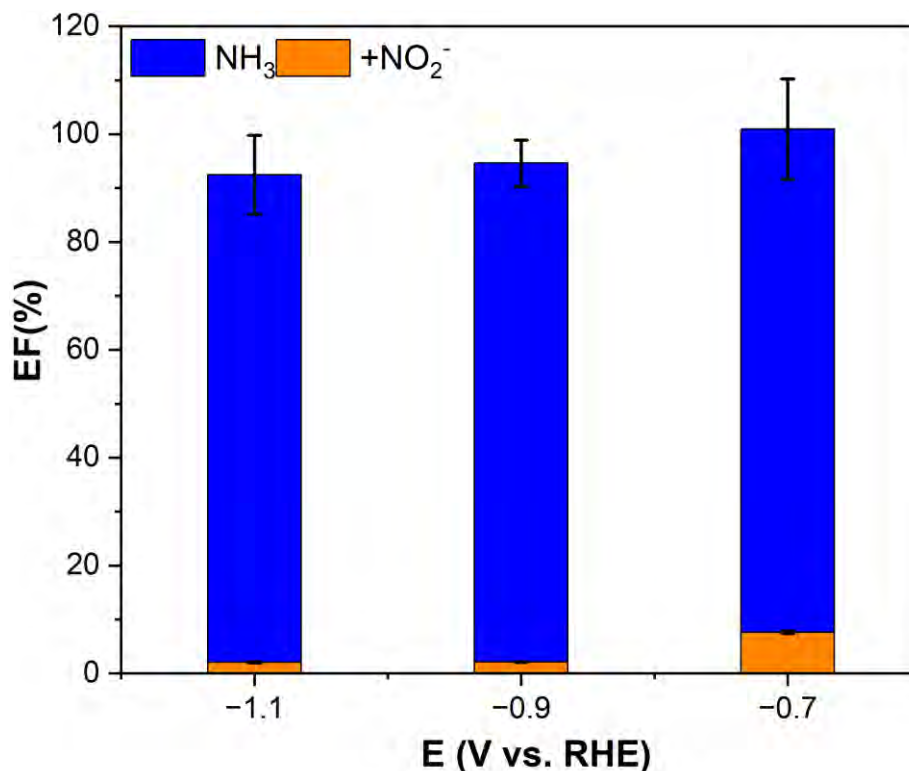
**Figura 41.** Eficiencia faradaica (EF%) hacia NH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> durante la reducción electroquímica de nitrato sobre el electrocatalizador CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a diferentes potenciales aplicados (-1,1; -0,9 y -0.7 V vs. RHE) en una solución de 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 50 mM NaNO<sub>3</sub> a pH = 7.

El papel beneficioso del Fe en la promoción de la actividad ENO<sub>3</sub>R se ve respaldado además por informes de la literatura, en los que la sustitución del Fe por Al en óxidos de espinela condujo a una marcada disminución del rendimiento de la reducción de nitratos (Kim et al., 2024).



**Figura 42.** Rendimiento de amoníaco (NH<sub>3</sub>) y nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) obtenidos sobre el electrocatalizador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes potenciales aplicados (vs. RHE). El rendimiento de NH<sub>3</sub> (eje izquierdo, círculos rojos) y de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (eje derecho, rombos azules) se expresan en mmol·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>. Las barras de error representan la desviación estándar de tres mediciones independientes.

Esta compensación de selectividad no se da en CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a la supresión de la HER. En el presente estudio, el papel catalítico y la hidratabilidad del Fe en la reducción de nitritos se corroboran mediante cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y espectroscopia Raman cuasi in situ, lo que confirma su contribución a la formación selectiva de amoníaco.



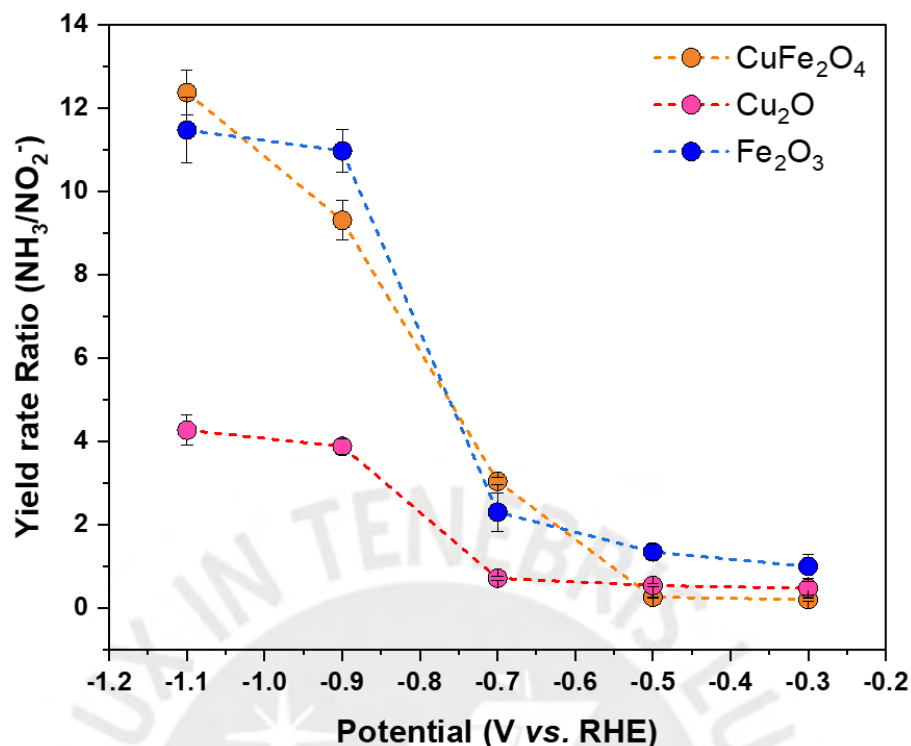
**Figura 43.** Eficiencia faradaica (EF%) hacia NH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> durante la reducción electroquímica de nitrato sobre el electrocatalizador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes potenciales aplicados (-1.1; -0.9; -0.7 y -0.5 V vs. RHE) en una solución de 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 50 mM NaNO<sub>3</sub> a pH = 7.

La espinela CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostró un excelente rendimiento en la reducción electroquímica del nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) a amoníaco (NH<sub>3</sub>), como se muestra en la **Figura 40**. En todo el rango de potenciales aplicados (-1.1, -0.9 y -0.7 V frente a RHE), la eficiencia faradaica (FE%) hacia el NH<sub>3</sub> se mantuvo por encima del 90 %, alcanzando valores cercanos al 100 %, mientras que la formación de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> fue mínima. También se obtienen resultados similares con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este resultado confirma que la presencia de Fe en CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> favorece la conversión completa de los intermedios nitrogenados y mantiene una alta selectividad hacia la formación de NH<sub>3</sub>. El comportamiento de la espinela puede atribuirse a la interacción electrónica entre los centros activos de cobre y hierro, donde Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> actúa

como sitio de transferencia de electrones y  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  facilita los procesos de oxidación-reducción, estabilizando los intermedios adsorbidos como  $\text{NO}_{2(\text{ad})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ad})}$ . Esta interacción entre ambos metales ajusta la densidad de los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi, lo que mejora la cinética de reducción y disminuye la cobertura superficial del hidrógeno, reduciendo así la competencia de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) (Zhu et al., 2022).

La eficiencia faradaica (FE) de la formación del producto está determinada por la carga total que pasa durante la electrólisis, que está directamente influenciada por la densidad de corriente a un potencial aplicado determinado. En consecuencia, las tasas de rendimiento dependientes del potencial del nitrito y el amoníaco proporcionan una visión más profunda de la cinética de su formación, reflejando la interacción entre las tasas de transferencia de electrones y las vías de conversión intermedias. En todos los electrocatalizadores se observa una tendencia al alza en la tasa de rendimiento del amoníaco al aumentar el potencial catódico, lo que concuerda con una mayor conversión de nitrato en amoníaco en condiciones más reductoras (**Figuras 38, 40 y 42**). La tasa de rendimiento de nitrito para  $\text{Cu}_2\text{O}$  aumenta con la aplicación de un potencial más negativo hasta  $-0.7$  V y luego disminuye debido a su eficiente conversión en amoníaco debido a una PCET más rápida a  $-0.9$  V. El aumento posterior de la tasa de rendimiento de nitrito se debe a la compensación entre PCET (Transferencia de Protón Acoplada a Electrones) y la HER (Reacción de evolución de hidrógeno) en el electrocatalizador  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En el caso del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la tasa de rendimiento de nitrito es sustancialmente menor en comparación con la del  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Sin embargo, la dependencia del potencial de la tasa de rendimiento de nitrito es similar a la del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , excepto por una conversión más rápida de nitrito a partir de  $-0.5$  V. Sin embargo, en el caso del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , la tasa de rendimiento del nitrito es baja y casi

constante, pero muestra tendencias interesantes dependientes del potencial si se compara con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A potenciales más suaves que  $-0.5$  V frente a RHE, el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  produce concentraciones de nitrito en estado estacionario más bajas que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , al tiempo que ofrece rendimientos de amoníaco comparables o superiores. Esto indica una hidrogenación más rápida del nitrito superficial en la espinela, impulsada por la sinergia del sitio Cu-Fe que estabiliza los intermedios oxonitrógeno protonados y reduce las barreras PCET. Alrededor de  $-0.9$  V, el nitrito medido en  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  aumenta ligeramente a medida que la tasa de formación de nitrato a nitrito crece con el sobrepotencial aplicado; los efectos transitorios de cobertura superficial pueden hacer que la liberación de  $\text{NO}_2^-$  al volumen supere su conversión en ese sesgo específico. A  $-1.1$  V, las concentraciones de nitrito convergen para ambos catalizadores porque las grandes corrientes y/o el inicio de la HER introducen limitaciones en el transporte de masa y desvían la carga hacia la evolución del hidrógeno, lo que reduce las diferencias específicas de cada sitio de los catalizadores. La relación entre el rendimiento y la velocidad de  $\text{NH}_3/\text{NO}_2$  permanece saturada en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en consonancia con un límite cinético para la PCET descendente en sus sitios Fe-Oh, mientras que en  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  la relación aumenta de forma constante con el sesgo catódico porque el Fe octaédrico (en proximidad electrónica/estructural al Cu) continúa acelerando los pasos secuenciales de la PCET antes de que dominen el transporte de masa y la HER (Zhu et al., 2023). La evolución de la relación de rendimiento  $\text{NH}_3:\text{NO}_2^-$  en función del potencial aplicado ofrece una perspectiva matizada y rica en mecanismos sobre la selectividad y el comportamiento catalítico de la reducción de nitratos en los catalizadores de óxido estudiados. Esta relación sirve como descriptor sensible de la eficiencia relativa de la vía de reducción en dos pasos —de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y, posteriormente, de nitrito a amoníaco ( $\text{NH}_3$ )— y,



**Figura 44.** Selectividad potencial dependiente del amoníaco en diversos electrocatalizadores

por lo tanto, proporciona información sobre el grado de acumulación intermedia, la eficacia de los pasos de transferencia de electrones acoplada a protones (PCET) y la interacción con reacciones competidoras, como la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

A potenciales catódicos relativamente suaves ( $E_{app} > -0.7$  V frente a RHE), el Cu<sub>2</sub>O presenta una relación de rendimiento NH<sub>3</sub>:NO<sub>2</sub><sup>-</sup> de aproximadamente 0.67, lo que indica un predominio de la formación de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> sobre NH<sub>3</sub>. Esta relación inferior a la unidad sugiere que el Cu<sub>2</sub>O facilita principalmente la reducción inicial de dos electrones del NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, pero está limitado cinética o termodinámicamente para impulsar la reducción posterior de seis electrones del NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a NH<sub>3</sub>. El resultado es una acumulación pronunciada de nitrito en el electrolito, lo que apunta a un cuello de botella en la segunda etapa de

reducción. Este comportamiento es coherente con la estructura electrónica conocida de los óxidos de Cu(I), que pueden favorecer la transferencia de electrones de la esfera exterior al nitrato, pero carecen de la configuración de enlace óptima o la flexibilidad redox para estabilizar y reducir aún más los intermedios de oxonitrógeno (Zhang et al., 2024).

A medida que el potencial aplicado se vuelve más negativo ( $E_{app} \leq -0.7$  V), la relación  $\text{NH}_3:\text{NO}_2^-$  para  $\text{Cu}_2\text{O}$  aumenta considerablemente, alcanzando un valor aproximado de 4.0 a  $-0.9$  V. Esta mejora se atribuye a la activación de una vía PCET más rápida para la reducción de nitritos, que probablemente implica intermedios  $\text{NO}_2^-$  unidos a la superficie y una mayor disponibilidad de protones. Sin embargo, más allá de  $-0.9$  V, la relación se estabiliza, lo que sugiere que un aumento adicional del sobrepotencial no se traduce en una mejora de la selectividad del  $\text{NH}_3$ . Este comportamiento de estabilización implica el inicio de una compensación mecánica: mientras que la cinética PCET mejora, la HER competitiva se vuelve cada vez más dominante, desviando los electrones y los protones de la vía de reducción deseada. Además, la saturación de los sitios activos de Cu o la formación de hidruros superficiales pueden limitar aún más la conversión de  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NH}_3$ , estableciendo un techo dependiente del potencial para la selectividad.

Por el contrario, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  muestra un perfil de selectividad fundamentalmente diferente. En toda la ventana de potencial estudiada, la relación de rendimiento  $\text{NH}_3:\text{NO}_2^-$  se mantiene por encima de la unidad, lo que indica que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  favorece sistemáticamente una reducción más profunda del  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{NH}_3$ . A  $-0.9$  V, la relación alcanza un máximo de 11, lo que subraya la alta eficiencia de la reducción de nitritos en los sitios redox activos Fe(III)/Fe(II). Es probable que este comportamiento se vea facilitado por la

capacidad de los centros de Fe para estabilizar intermedios clave como el  $\text{NO}^*$  y mediar en pasos de transferencia de múltiples electrones a través de mecanismos de esfera interna (Li, Wang, & Hu, 2024). Sin embargo, al igual que el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  también presenta una meseta en la relación  $\text{NH}_3:\text{NO}_2^-$  por encima de  $-0.9$  V, lo que sugiere que, aunque el catalizador es intrínsecamente más selectivo, su rendimiento se ve limitado en última instancia por la saturación cinética, el envenenamiento del sitio o el aumento de la competencia HER a sobrepotenciales más altos.

El  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , un óxido de espinela de metales mixtos, presenta un perfil de selectividad notablemente superior y más robusto. La relación de rendimiento  $\text{NH}_3:\text{NO}_2^-$  aumenta de forma constante al aumentar la polarización catódica, alcanzando un máximo de 12.8 a  $-1.1$  V sin mostrar una meseta dentro del rango estudiado. Esta mejora continua en la selectividad sugiere que el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  mantiene el control catalítico tanto sobre la activación del nitrato como sobre la conversión del nitrito en una ventana de potencial más amplia. La ausencia de un límite máximo de selectividad, incluso en potenciales muy negativos, implica un equilibrio más favorable entre la cinética PCET y la supresión HER, posiblemente debido a la acción cooperativa de los sitios activos de Cu y Fe.

Desde el punto de vista mecánico, el rendimiento superior del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  puede explicarse recurriendo a un modelo catalítico bifuncional. En este marco, se propone que los sitios de Cu facilitan la adsorción inicial y la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ , aprovechando su afinidad por el nitrato y su energía de unión favorable. Al mismo tiempo, se plantea la hipótesis de que los sitios de Fe, en particular Fe(III) y Fe(II), estabilizan los intermedios de oxonitrógeno y promueven su posterior reducción a  $\text{NH}_3$ . Esta sinergia mecánica se corrobora aún más con las mediciones de voltamperometría de disco giratorio (RDV),

que revelan regímenes cinéticos distintos para la reducción de nitratos y nitritos, y con los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT), que confirman la favorabilidad termodinámica de la unión y la transformación intermedias en las superficies compuestas de Cu-Fe.

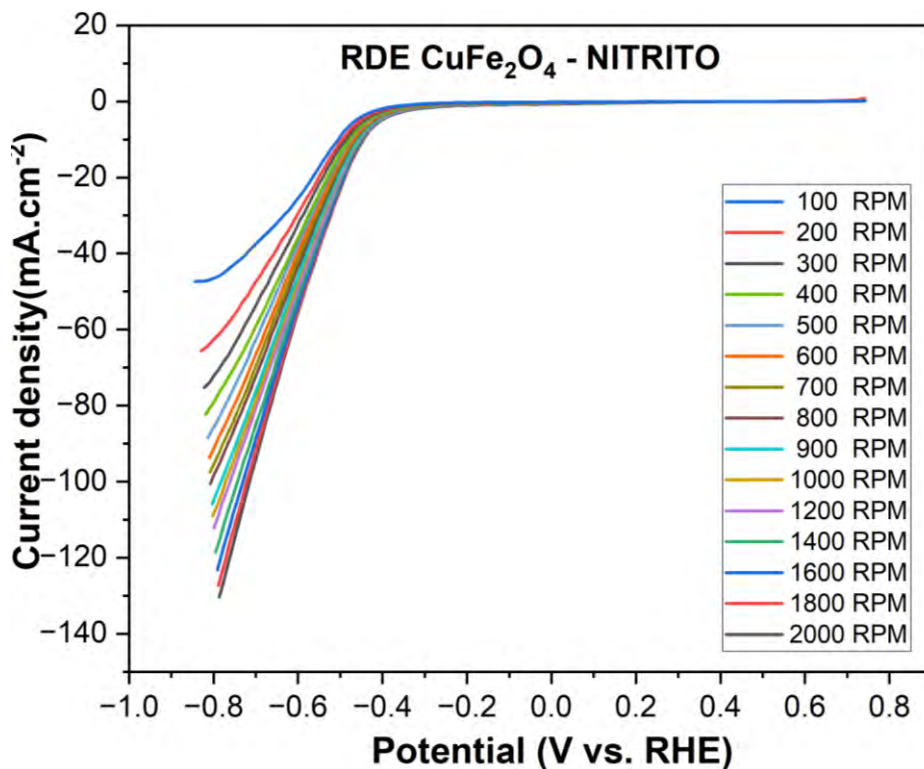
En resumen, la relación de rendimiento  $\text{NH}_3:\text{NO}_2^-$  se perfila como una métrica diagnóstica fundamental para evaluar el rendimiento del catalizador en la electroreducción de nitratos. El  $\text{Cu}_2\text{O}$  está limitado por la conversión incompleta del nitrito y la competencia con la HER, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  alcanza una selectividad alta pero limitada debido a la saturación del sitio, mientras que el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  mantiene y mejora de forma única la formación de  $\text{NH}_3$  en un amplio rango de potenciales gracias a la funcionalidad sinérgica del sitio activo. Estos hallazgos subrayan la importancia del ajuste de la composición y la integración mecánica en el diseño de la próxima generación de electrocatalizadores para la producción sostenible de amoníaco.

### **3.4 Análisis electrocinético de los electrocatalizadores evaluados**

Con el objetivo de investigar las rutas de reacción de todos los catalizadores, se estimó el número de electrones transferidos ( $n$ ) durante la reacción de reducción de nitratos y nitritos a partir de la pendiente de las gráficas de Koutecký-Levich (K-L) obtenidas a partir de las mediciones del electrodo de disco giratorio (RDE). En conjunto, la dependencia lineal esperada de  $j^{-1}$  frente a  $\omega^{-1/2}$  (según el modelo de K-L) confirmará que el proceso se encuentra parcialmente limitado por difusión y permitirá estimar el valor promedio de  $n$ , parámetro esencial para correlacionar la eficiencia electrocatalítica con la selectividad hacia  $\text{NH}_3$ .

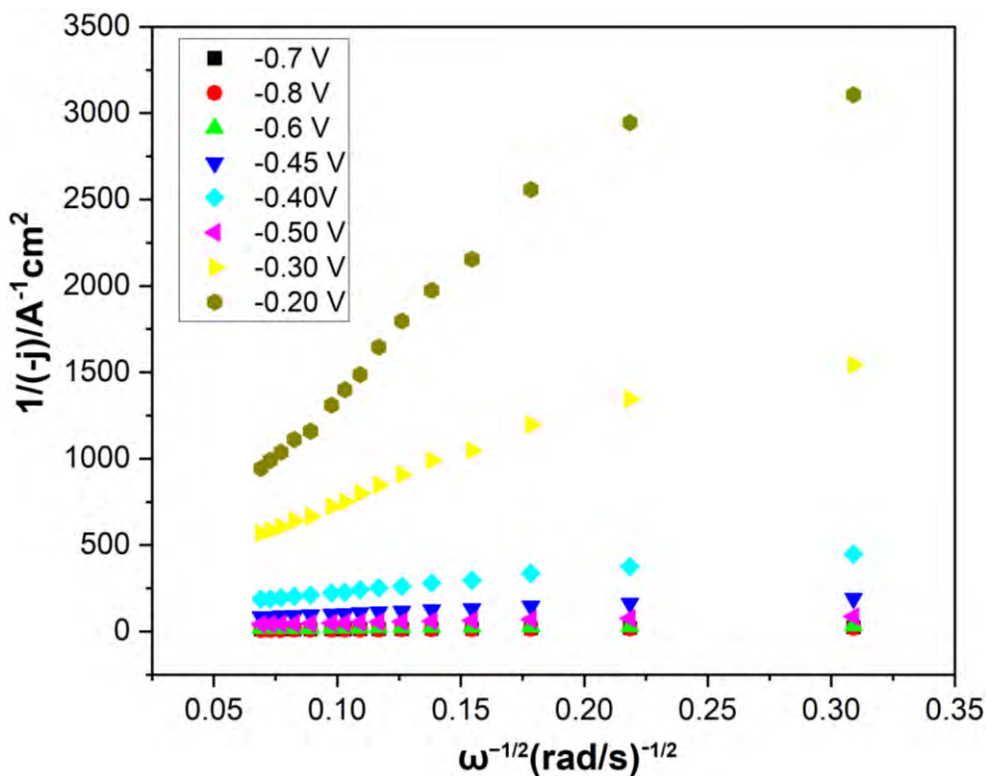
Las curvas RDE en el electrolito que contiene nitrato para todos los electrocatalizadores se presentan en los Anexos **S6**, **S7** y **S8**. El  $\text{Cu}_2\text{O}$  presenta una densidad de corriente significativamente mayor que el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en todas las velocidades de rotación, lo que indica una actividad superior para la reducción del nitrato a nitrito. Este paso es también el proceso que determina la velocidad en la electrosíntesis del amoníaco cuando se utilizan electrolitos a base de nitrato. Sin embargo, el análisis de la tasa de rendimiento revela que la reducción de nitritos es el paso limitante para el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , lo que da lugar a la acumulación de nitritos en el electrolito. En consecuencia, nos centramos en la evaluación electrocinética en electrolitos que contienen nitritos para dilucidar el mecanismo de reducción del nitrito adsorbido en las superficies de los electrocatalizadores  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La **Figura 45** presenta los voltamogramas de barrido lineal (LSV) para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  registrados a diversas velocidades de rotación en un electrolito que contiene nitrito. Se observa un claro aumento de la densidad de corriente catódica ( $j$ ) al aumentar la velocidad de rotación, lo que indica la naturaleza controlada por difusión de la reacción de reducción del nitrito ( $\text{NO}_2^-$ RR) y un mayor transporte de masa hacia la superficie catalítica debido al adelgazamiento de la capa de difusión.



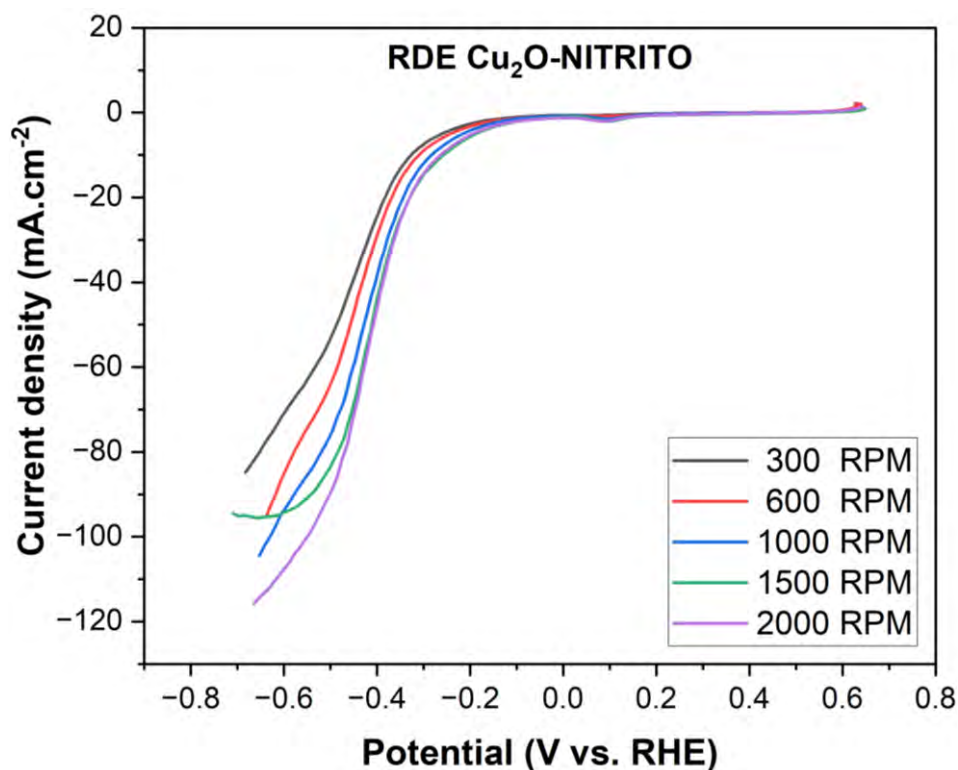
**Figura 45.** Curvas de polarización lineal rotatoria (RDE) para el electrocatalizador  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Se utilizaron 120 mL de solución electrolítica ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M +  $\text{NaNO}_2$  0.05 M) a temperatura ambiente. Volumen de catalizador  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  depositado: 90  $\mu\text{L}$ .

A velocidades de rotación más bajas, se observa una corriente limitada por el transporte de masa a potenciales aplicados superiores a  $-0.7$  V, lo que refleja la disponibilidad restringida de iones nitrito cerca de la superficie del electrodo. A medida que aumenta la velocidad de rotación, esta limitación disminuye y la densidad de corriente medida a potenciales superiores a  $-0.3$  V pasa al régimen cinético de reducción de nitritos, donde la velocidad de reacción está determinada principalmente por la cinética superficial y no por el transporte de masa.



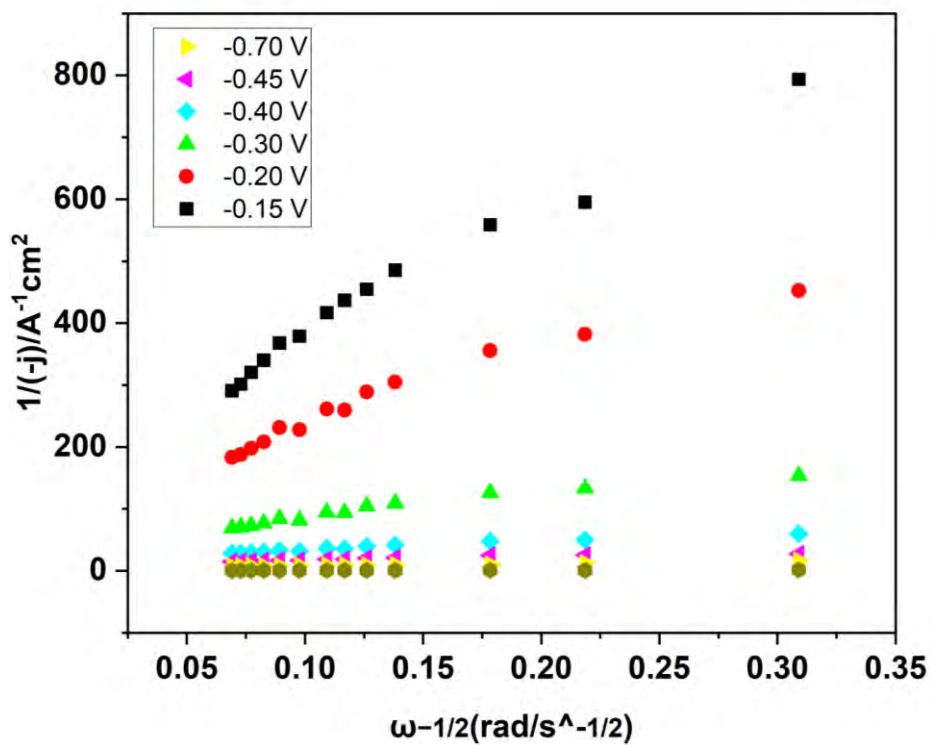
**Figura 46.** Densidad de corriente vs. Velocidad angular del electrocatalizador  $CuFe_2O_4$

El electrodo de  $Cu_2O$  mostró un comportamiento contrastante, con una corriente limitada por el transporte de masa observada incluso a velocidades de rotación más altas alrededor de  $-0.7$  V. Esto sugiere un efecto persistente de transporte de masa o una disponibilidad limitada de sitios catalíticos activos para la reducción de nitritos. Por el contrario, la densidad de corriente medida entre  $-0.65$  V y  $-0.2$  V corresponde al régimen cinético, donde la velocidad de reacción está determinada predominantemente por la cinética superficial en lugar de por las restricciones de difusión.

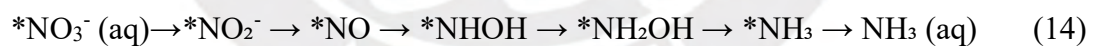


**Figura 47.** Curvas de polarización rotatoria (RDE) para el electrocatalizador  $\text{Cu}_2\text{O}$  en solución de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ). Se utilizaron 120 mL de solución electrolítica ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M +  $\text{NaNO}_2$  0.05 M) a temperatura ambiente. Volumen de catalizador  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositado: 90  $\mu\text{L}$ .

El comportamiento hidrodinámico obtenido permite aplicar la ecuación de Koutecky–Levich (K–L) para separar la contribución difusional y cinética y determinar el número de electrones ( $n$ ) involucrados en la reacción de reducción de nitrito. En el caso del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , el valor  $n$  aumentó a 6 en el potencial aplicado ( $E_{\text{app}} \geq -0.6$  V, donde se obtuvo el FE máximo del amoníaco **Figura 49**). Esto valida la reducción del nitrito a amoníaco mediante el mecanismo PCET a través del intermediario hidroxilamina y sigue la ruta de reducción descrita por la **ecuación 13** y la vía de reacción descrita a continuación.

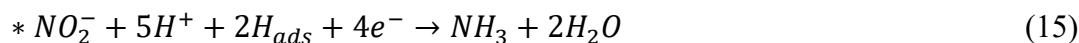


**Figura 48.** Corriente vs. Velocidad angular del electrocatalizador  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

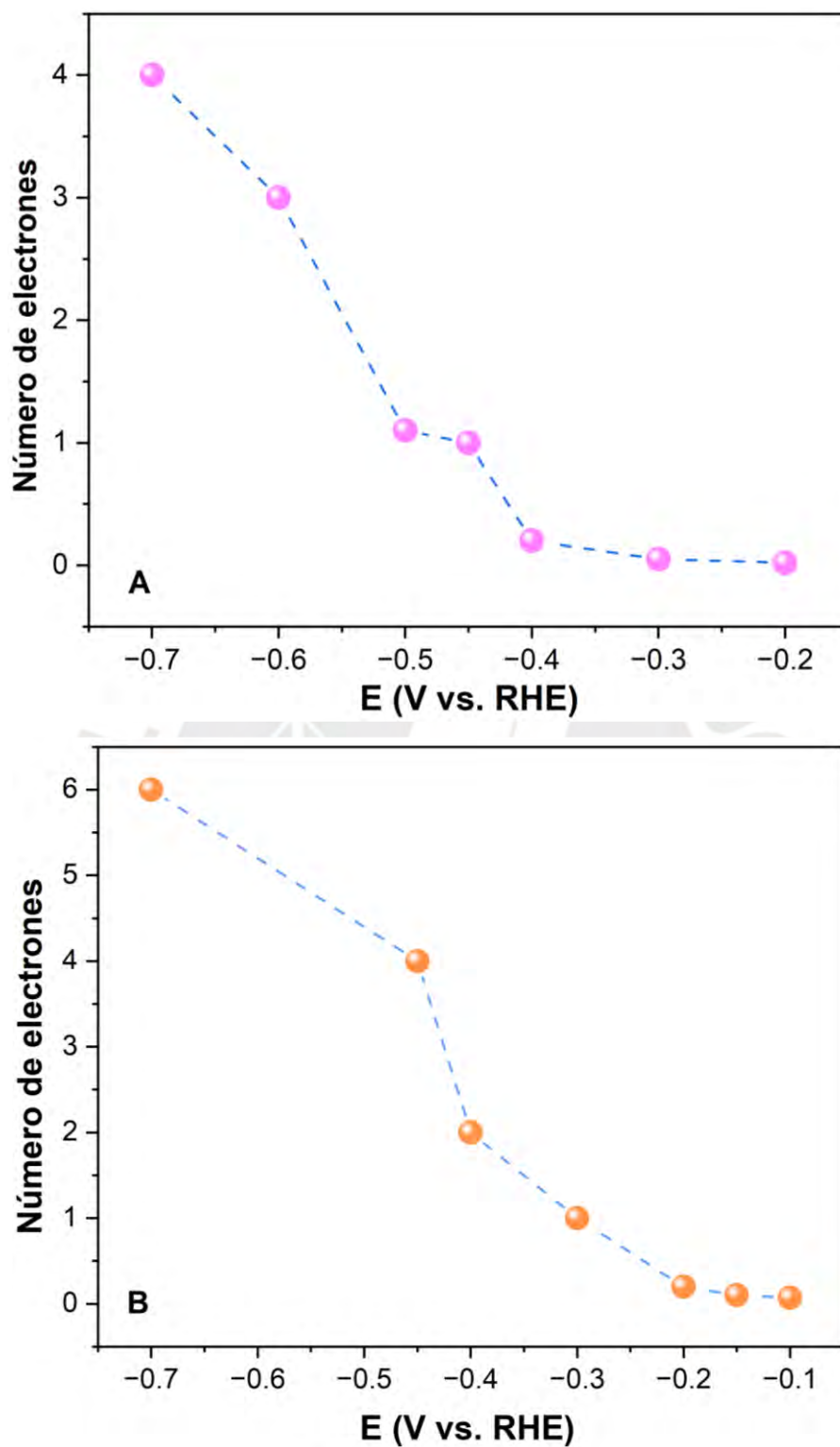


Por el contrario, el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sigue un mecanismo de transferencia de  $4e^-$  (**Figura 50**) que sugiere una vía no clásica, probablemente con transferencia de hidruro.

La ruta de reducción del nitrito con 4 electrones se describe mediante la **ecuación 15** y la vía de reacción que se describe a continuación, lo cual se confirma mediante los cálculos DFT que se analizan en las secciones siguientes.



Esta ruta alternativa también se ve respaldada por el alto rendimiento de  $NH_3$  y la mínima acumulación de  $NO_2^-$ , lo que subraya su eficiencia superior. Las tendencias de selectividad refuerzan aún más estas diferencias mecánicas: mientras que la relación  $NH_3:NO_2^-$  aumenta con el potencial de ambos catalizadores, el  $CuFe_2O_4$  alcanza valores notablemente más altos (hasta 12.8 a  $-1.1$  V), lo que demuestra un mayor control sobre la conversión intermedia, mientras que el  $Cu_2O$  se estabiliza en una relación más baja de 4.0 a  $-0.9$  V, lo que indica una saturación mecánica. El excepcional rendimiento del  $CuFe_2O_4$  puede atribuirse a su naturaleza de doble sitio, en la que los centros de Cu facilitan la activación de  $NO_3^-/NO_2^-$  y los sitios de Fe estabilizan los intermedios de hidruro y oxonitrógeno, lo que permite un mecanismo sinérgico mixto de PCET/hidruro. Este comportamiento cooperativo explica el menor requerimiento de electrones, la mayor selectividad de  $NH_3$  y el rendimiento catalítico sostenido del  $CuFe_2O_4$  en todo el rango de potencial investigado. Cabe destacar que no se ha informado de transferencia de hidruro en sistemas bimetálicos de Cu-Fe, donde la reducción de nitrato ( $NO_3^-$ ) / nitrito ( $NO_2^-$ ) ( $ENO_3R/ENO_2R$ ) se atribuye generalmente a vías de transferencia de electrones acopladas a protones (PCET).



**Figura 49.** Variación del número de electrones transferidos ( $n$ ) en función del potencial aplicado durante la reducción electroquímica de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) sobre  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (A) y  $\text{Cu}_2\text{O}$  (B).

No obstante, el mecanismo operativo puede variar significativamente en función de la estructura del electrocatalizador y las condiciones específicas de la reacción (Zhu et al., 2022; Wang et al., 2023).

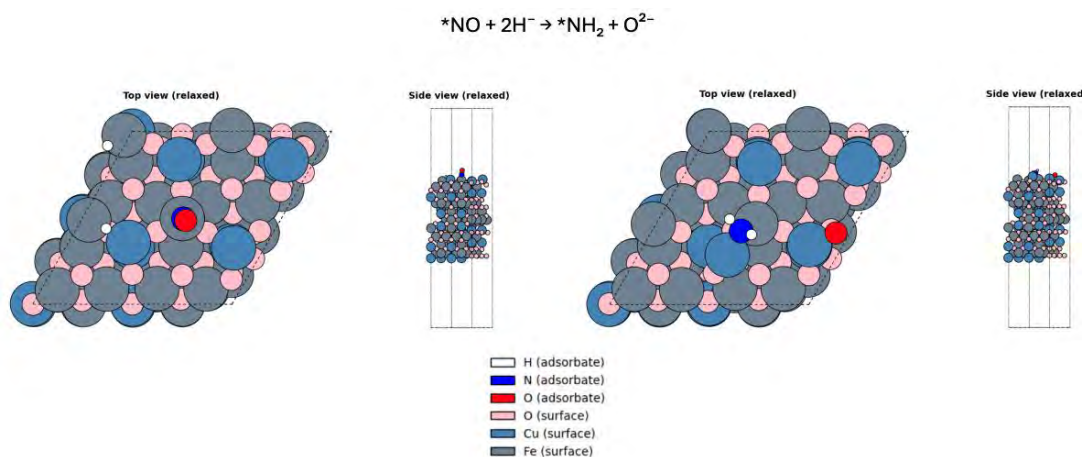
### 3.5 Cálculo DFT y validación mecánica

#### 3.5.1 Transferencia de hidruro en estructura espinela

El mecanismo de transferencia de hidruro en la superficie de espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (fase tetragonal) se produce a través de un proceso equivalente a dos hidruros, en el que las especies  $^*\text{NO}$  adsorbidas se someten a una hidrogenación directa a  $^*\text{NH}_2$  (**Figura 50**). Los resultados computacionales revelan que el intermediario  $^*\text{NO}$ , inicialmente unido a los sitios de Fe en la estructura de espinela tetragonal, migra hacia la región interfacial Cu-Fe tras la hidrogenación. Este proceso implica la transferencia de dos equivalentes de hidruro ( $2\text{H}^-$ ) al centro de nitrógeno, liberando simultáneamente un ion óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) en la red según la reacción:



La visualización estructural muestra entornos de coordinación distintos tanto en la vista superior como en la lateral, con los sitios de Fe (gris) proporcionando las ubicaciones de unión primarias para los intermedios que contienen nitrógeno, mientras que los sitios de Cu (azul) facilitan la transferencia de electrones. Esta vía mediada por hidruro evita el intermedio  $^*\text{NHOH}$  energéticamente desfavorable observado en los mecanismos clásicos de transferencia de electrones acoplada a protones (PCET), reduciendo así la barrera de activación global para la conversión de nitrito en amoníaco.



**Figura 50.** Representación estructural del mecanismo de transferencia de hidruro en la superficie de espinela  $CuFe_2O_4$  durante la electroreducción de nitritos. Las vistas superior y lateral muestran el estado inicial con  $*NO$  adsorbido (izquierda) y el estado del producto con  $*NH_2$  (derecha) tras la reacción  $*NO + 2H^- \rightarrow *NH_2 + O^{2-}$ . Esquema de colores: Cu (azul), Fe (gris), O superficial (rosa), N adsorbido (azul), O adsorbido (rojo) y H adsorbido (blanco).

### 3.5.2 Energías de adsorción de H

Las energías libres de adsorción de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) en diferentes superficies catalíticas revelan variaciones significativas en la fuerza de unión del hidruro que se correlacionan con las preferencias mecánicas (Tabla 2). La superficie  $CuFe_2O_4$  (111) muestra una unión de hidrógeno casi termoneutro con  $\Delta G_{H^*} = -0.03$  eV. Este carácter casi termoneutro indica que la adsorción del hidrógeno atómico  $H^*$  sobre la superficie ocurre con una variación de energía libre cercana a cero, lo que se aproxima al valor óptimo para una activación y transferencia eficientes del hidrógeno. Por el contrario, la faceta  $CuFe_2O_4$  (100) muestra una adsorción moderadamente endotérmica ( $\Delta G_{H^*} = +0.3$  eV), lo que indica una unión de H más débil. Las superficies de  $Cu_2O$  puro muestran un comportamiento pronunciado dependiente de la faceta: la superficie (100) muestra una unión de H muy fuerte ( $\Delta G_{H^*} = -0.8$  a  $-0.9$  eV), mientras que la orientación (111)

muestra una adsorción endotérmica débil ( $\Delta G_{H^*} = +0.3$  eV). La energía de unión del hidrógeno casi óptima en  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (111) posiciona esta superficie de manera favorable para la generación de hidruro y la posterior transferencia a intermedios que contienen nitrógeno, lo que concuerda con la selectividad mejorada del amoníaco observada en la espínela de metales mixtos en comparación con los catalizadores de óxido de metal único.

**Tabla 2.** Energías libres de adsorción de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) en superficies catalíticas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Superficie	$\Delta G_{H^*}$ (eV)	Intensidad de adsorción de H
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (100)	0.3 eV	Moderadamente endotérmica (unión de H débil a moderada).
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (111)	-0.03 eV	Termoneutral (unión de H casi óptima).
$\text{Cu}_2\text{O}$ (100)	-0.8 a -0.9 eV	Fuertemente exotérmica (unión de H muy fuerte).
$\text{Cu}_2\text{O}$ (111)	+0.3 eV	Endotérmica (unión de H débil).

**Nota.**  $H^*$  denota hidrógeno adsorbido en la superficie. Valores positivos de  $\Delta G_{H^*}$  indican adsorción endotérmica (débil); valores negativos indican adsorción exotérmica (fuerte); valores cercanos a 0 son aproximadamente termoneutrales.

### 3.5.3 Comparación de mecanismos: Cu<sub>2</sub>O frente a CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

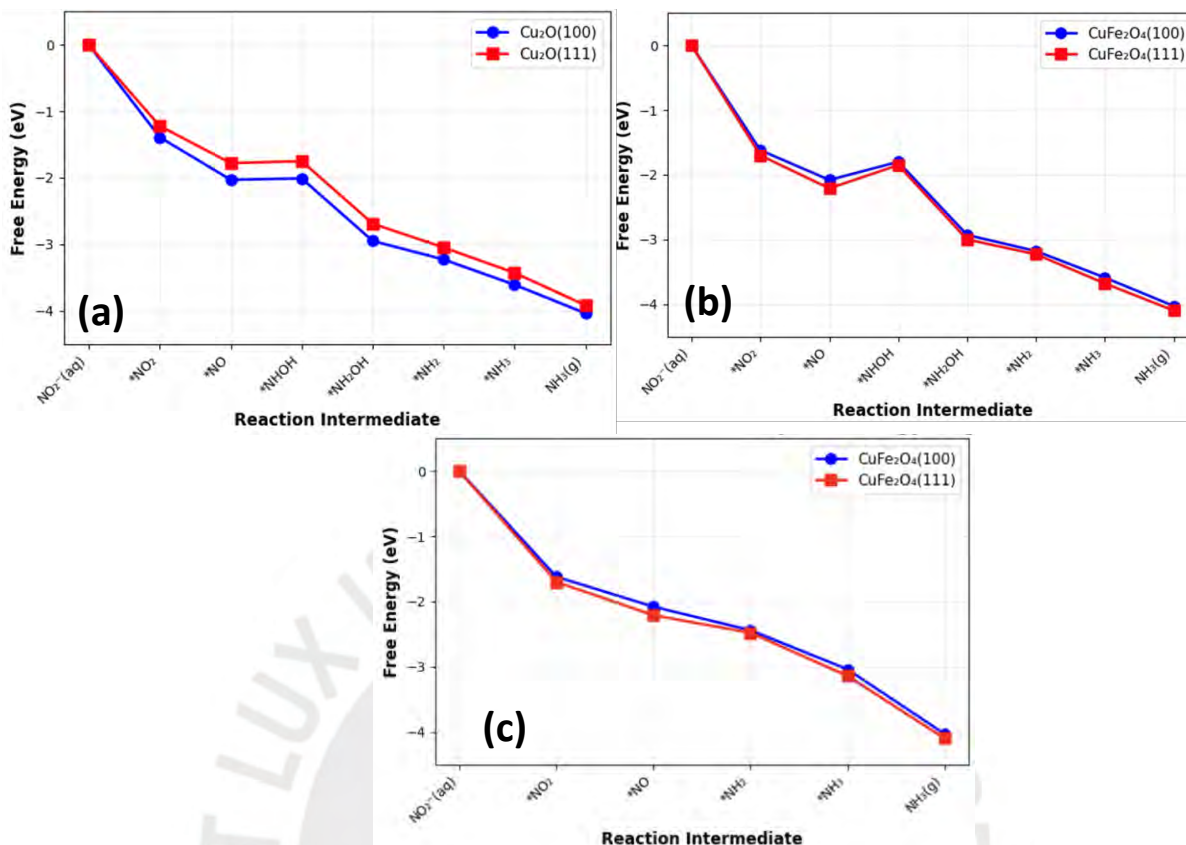
Los diagramas de energía libre para la electroreducción del nitrito revelan vías mecánicas fundamentalmente diferentes en las superficies de Cu<sub>2</sub>O y CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**Figura 51**). En Cu<sub>2</sub>O, la reacción sigue un mecanismo PCET clásico (vía a), el cual consiste en transferencias secuenciales acopladas de un protón y un electrón en cada etapa elemental. En este mecanismo, la conversión global de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a NH<sub>3</sub> requiere un total de seis pasos PCET consecutivos, ya que la reacción global involucra la transferencia de seis electrones. Estos pasos progresan a través de los intermediarios adsorbidos \*NO<sub>2</sub> → \*NO → \*NHOH → \*NH<sub>2</sub>OH → \*NH<sub>3</sub>, donde cada transformación elemental corresponde a la adición de un par protón–electrón, hasta completar la reducción total del nitrógeno.

La hidrogenación de \*NO a \*NHOH en las superficies de Cu<sub>2</sub>O (100) y Cu<sub>2</sub>O (111) presenta una barrera de activación relativamente baja (~0.3 eV), lo que facilita la progresión completa del PCET. Sin embargo, esta vía solo alcanza una selectividad moderada del amoníaco debido a la acumulación de intermedios y a las reacciones secundarias que compiten entre sí.

Experimentalmente, la reacción de reducción de nitrito se lleva a cabo sobre nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O policristalinas, las cuales exponen simultáneamente múltiples facetas cristalográficas, defectos y sitios de baja coordinación. Por tanto, las superficies (100) y (111) se utilizan como aproximaciones representativas de los sitios activos predominantes, permitiendo justificar los resultados experimentales a partir de los perfiles de energía libre calculados.

Por el contrario, el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  funciona mediante un mecanismo mixto de PCET y transferencia de hidruro (vía b) siguiendo la secuencia:  $^*\text{NO}_2 \rightarrow ^*\text{NO} \rightarrow ^*\text{NH}_2 \rightarrow ^*\text{NH}_3$ , en la que solo intervienen cuatro electrones y dos equivalentes de hidruro. El aumento de la barrera para la formación de  $^*\text{NO}$  a  $^*\text{NHOH}$  ( $\sim 0.4$  eV) en las facetas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (100) y (111) desvía la reacción hacia la ruta de transferencia de hidruro energéticamente favorable ( $^*\text{NO} \rightarrow ^*\text{NH}_2$ ), que avanza cuesta abajo, es decir que favorece una ruta de reacción termodinámicamente favorable, sin barreras energéticas significativas en las etapas posteriores. Esta vía optimizada es posible gracias a la arquitectura de doble sitio del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , en la que los centros de Cu activan el  $\text{NO}_2^-$  y los sitios de Fe estabilizan las especies de hidruro unidas a la superficie, ofrece una selectividad superior hacia el amoníaco con menos electrones transferidos en total. La convergencia de los perfiles de energía libre para las facetas (100) y (111) del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en las últimas etapas de la reacción indica una sólida consistencia mecánica en todas las orientaciones de la superficie, lo que contribuye al excepcional rendimiento del catalizador en la conversión selectiva de nitrito en amoníaco.

Experimentalmente, la reducción electrocatalítica del nitrito se lleva a cabo sobre nanopartículas policristalinas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , las cuales exponen simultáneamente diversas facetas cristalográficas y sitios de baja coordinación. En este contexto, los modelos (100) y (111) permiten **interpretar a nivel atómico** las rutas de reacción predominantes observadas experimentalmente.



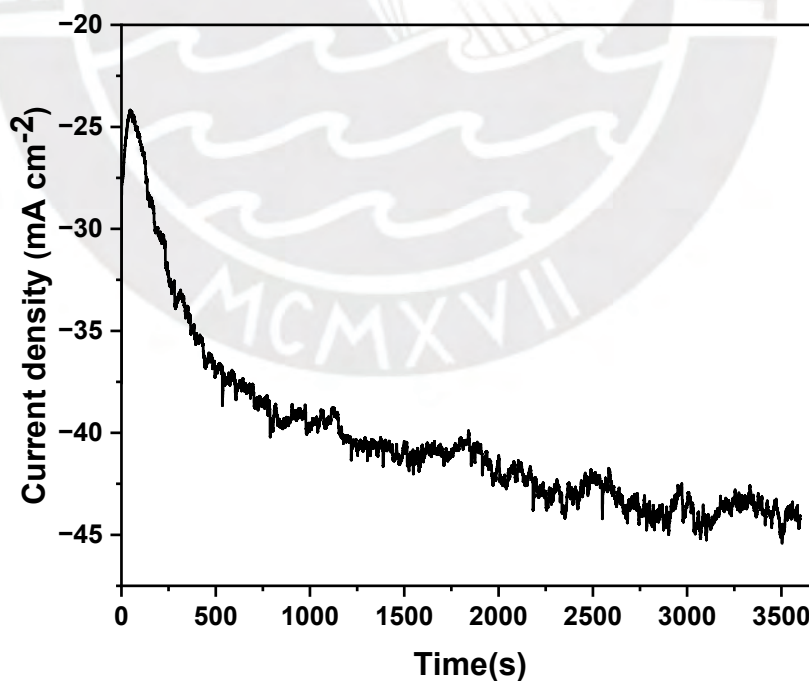
**Figura 51.** Comparación mecánica de las vías de electroreducción del nitrito en  $\text{NH}_3$  utilizando catalizadores de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . (a) Diagrama de energía libre para el mecanismo PCET clásico (vía A) en (a) superficies de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100) y  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) y (b)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (100) y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (111) siguiendo la secuencia  $\text{NO}_2^-(\text{aq}) \rightarrow ^*\text{NO}_2 \rightarrow ^*\text{NO} \rightarrow ^*\text{NHOH} \rightarrow ^*\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow ^*\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$  con transferencia de  $6e^-$ . (c) Diagrama de energía libre para el mecanismo mixto PCET y de transferencia de hidruro (vía B) en superficies de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (100) y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (111) siguiendo la vía simplificada  $\text{NO}_2^-(\text{aq}) \rightarrow ^*\text{NO}_2 \rightarrow ^*\text{NO} \rightarrow ^*\text{NH}_2 \rightarrow ^*\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$  que implica equivalentes de  $4e^-$  y  $2\text{H}^-$ .

### 3.6 Estudio de superficie del electrocatalizador (Quasi in situ Raman)

La superficie del electrodo evolucionó durante la electrólisis cronoamperométrica a  $-0.7$  V frente a RHE, como lo demuestra el aumento constante de la densidad de corriente a lo largo del tiempo (**Figura 52**).

La superficie del electrodo evolucionó durante la electrólisis cronoamperométrica a  $-0.7$  V frente a RHE, como lo demuestra el aumento progresivo en la magnitud de la

densidad de corriente catódica, observándose un desplazamiento hacia valores más negativos a lo largo del tiempo (**Figura 52**). Este incremento pronunciado de la corriente a potencial constante es consistente con la reducción *in situ* de especies  $\text{Cu}^{2+}$  dentro de la red cristalina de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Este proceso favorece un aumento de la conductividad electrónica del material y la generación de sitios adicionales de cobre de baja coordinación. En particular, la reducción parcial induce la migración de  $\text{Cu}^+$  hacia sitios tetraédricos (CN = 4) o defectuosos, como bordes y vacancias superficiales, donde el número de coordinación se reduce a CN = 2–3. En la estructura espinela, el  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra típicamente en sitios octaédricos (CN = 6), coordinado a átomos de oxígeno mediante enlaces Cu–O. La transformación de estos entornos de coordinación genera sitios catalíticamente más activos, lo que contribuye a la mejora de la actividad electrocatalítica observada (Zander et al., 2024).



**Figura 52.** Cronoamperometría a -0.7 V frente a RHE (corrección post  $i_{\text{Ru}}$ ) para  $\text{ENO}_3\text{R}$  utilizando  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; electrolito: 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.05 M  $\text{NaNO}_3$ .

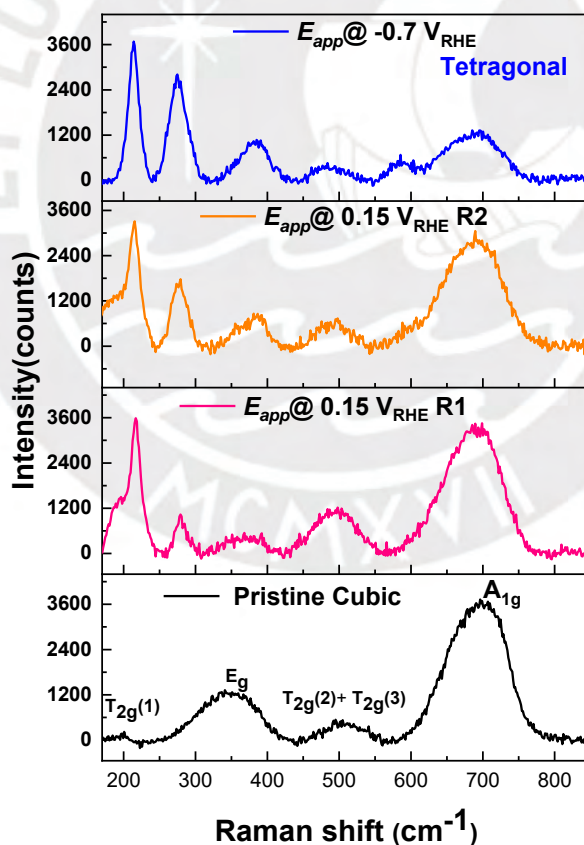
Para investigar la dinámica estructural dependiente del potencial del electrocatalizador, se realizó mediciones espectroelectroquímicas Raman cuasi in situ en electrodos recogidos antes y después de 1 h de reducción electroquímica de nitratos ( $\text{ENO}_3\text{R}$ ) a potenciales seleccionados. Se recubrió papel de carbón (electrodo de trabajo) con tinta de electrocatalizador y, inmediatamente después de 1 hora de electrólisis a cada potencial aplicado, se retiró el electrodo, se enjuagó brevemente con agua Milli-Q, se secó bajo argón y se almacenó en un vial lleno de argón sellado con un septo. El electrodo se llevó inmediatamente al análisis Raman. Este flujo de trabajo minimizó la exposición al aire y preservó el estado de la superficie inducido electroquímicamente para la caracterización Raman directa. Se dice cuasi in situ Raman porque la muestra se lleva desde la celda electroquímica hasta el espectrómetro sin interrupciones que alteren la superficie, pero la medición no ocurre durante la reacción, como en un experimento in situ real.

El  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  es un óxido espinela que normalmente presenta estructuras cristalinas cúbicas con estructura espinela inversa a temperatura ambiente. El ion  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa el sitio A tetraédrico y tanto el  $\text{Cu}^{2+}$  (distorsionado por el efecto Jahn-Teller) como el  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan el sitio B (sitio octaédrico). La relación Cu/Fe es estequiométricamente 1:2, con  $\text{Cu}^{2+}$  ocupando completamente los sitios B. La evolución de fase inducida por la temperatura puede ocurrir en  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  de cúbica a tetragonal al aumentar el recocido posterior a una temperatura superior a  $200^\circ\text{C}$  y a  $110^\circ\text{C}$  se produce una transformación completa a la fase tetragonal (Yadav et al., 2016).

Esta transición de fase va acompañada de un cambio en el grado de inversión, es decir, la distribución de cationes entre los sitios tetraédricos y octaédricos, lo que da

lugar a diferentes propiedades electrónicas y magnéticas. La distribución de cationes también se ve influida por las condiciones de síntesis, que pueden afectar a la actividad electrocatalítica (Zander *et al.*, 2024).

En este estudio, se observó por primera vez una transición de fase dependiente del potencial durante la reducción electrocatalítica del nitrato. Los espectros Raman correspondientes se muestran en la **Figura 53**. La transición observada de cúbico a tetragonal en  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  bajo potenciales cada vez más negativos refleja una redistribución progresiva de cationes acoplada a redox que comienza en la superficie y penetra en el volumen a medida que el potencial aplicado se vuelve más catódico.



**Figura 53.** Espectros Raman cuasi in situ de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  antes y después de  $\text{ENO}_3\text{R}$  a diversos potenciales aplicados.

La espinela inversa prístina antes de la electrólisis es predominantemente cúbica, con  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios tetraédricos y  $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en sitios octaédricos, mostrando una fuerte banda  $A_{1g}$  Fe-O cerca de  $690\text{ cm}^{-1}$  (panel inferior de la **Figura 53**).

Cuando se lleva a cabo el  $\text{ENO}_3\text{R}$  con un sesgo catódico suave ( $+0.15\text{ V}$  frente a RHE), donde la tasa de rendimiento de amoníaco es mínima, la reducción parcial localizada en la superficie de  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  conduce a una ligera relajación de Jahn-Teller que induce una inversión incipiente del sitio de Cu (Cu ocupando algunos sitios  $T_d$  o sitios superficiales subcoordinados) y la creación de vacantes de oxígeno preferentemente cerca de la superficie. La creación de vacantes de oxígeno o la inversión local de sitios activa fonones relacionados con defectos, lo que da lugar a modos de vibración de baja frecuencia pronunciados. Los picos distintivos a  $215\text{ cm}^{-1}$  y  $273\text{ cm}^{-1}$  sirven como huellas espectroscópicas de estos modos fonónicos Cu-O o inducidos por defectos recientemente emergentes (dos paneles centrales de la **Figura 53**). Por otro lado, la atenuación moderada del modo  $A_{1g}$  del volumen indica que la red octaédrica Fe-O del volumen permanece prácticamente intacta. El Fe permanece en su mayor parte como  $\text{Fe}^{3+}$ , aunque pueden formarse pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^{2+}$  adyacentes a las vacantes de oxígeno. El conjunto superficial resultante, enriquecido con sitios de Cu de baja coordinación y vacantes de oxígeno, estabiliza preferentemente la adsorción de  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ . Esta configuración promueve la reducción de dos electrones de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ , lo que convierte al  $\text{NO}_2^-$  en el producto dominante en estas condiciones. La relación Cu/Fe en el volumen permanece sin cambios, pero es posible que se produzca un enriquecimiento superficial de Cu o una agrupación local de Cu.

A medida que el potencial se vuelve más negativo ( $-0.7$  V y más), la fuerza impulsora redox potencia aún más la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ . La migración del Cu se vuelve extensa con una mayor relajación de Jahn-Teller y la inversión del sitio se propaga al nivel subsuperficial. Esto aumenta aún más la densidad de vacantes de oxígeno, que se forman preferentemente cerca de la superficie y en los octaedros del sitio B, y la red cristalina sufre una transición macroscópica de cúbica a tetragonal que suprime la forma  $A_{1g}$  Fe-O y amplifica los modos relacionados con el Cu y los defectos de baja frecuencia, como lo demuestran los picos agudos a  $213$  y  $273$   $\text{cm}^{-1}$ , **Figura 53**, panel superior.

Desde el punto de vista mecánico, el fuerte potencial catódico reduce el  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  (y localmente a Cu metálico o subóxidos) y promueve la migración del Cu/inversión del sitio. La movilidad del ion Cu y la reducción parcial van acompañadas de la creación y agregación de vacantes de oxígeno que se forman preferentemente cerca de la superficie y en los octaedros del sitio B. A medida que el Cu se vacía o cambia de coordinación, los octaedros de Fe que antes lo ocluían y parte del Fe que ha migrado hacia la región cercana a la superficie para mantener el equilibrio de carga, quedan expuestos o se presentan como sitios de Fe subcoordinados en la interfaz. El entorno local en estos sitios de Fe se altera con un aumento de la densidad electrónica del  $\text{Cu}^+$  cercano y las vacantes desplazan al Fe hacia estados de oxidación efectivos más bajos debido al aumento de la heterogeneidad  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Esto cambia las fuerzas de enlace Fe-O y hace que los centros de Fe puedan unirse al \*H formando especies similares al hidruro Fe-H y a los intermedios NO/ $\text{NO}_x$  con mayor fuerza. Esta reconfiguración electrónica y estructural explica la supresión de la banda  $A_{1g}$  Fe-O

junto con la intensificación de los modos Cu-O/defecto de baja frecuencia a medida que la simetría del volumen colapsa y predominan los motivos de defectos superficiales, panel superior de la **Figura 53**. Los sitios de Fe reducidos y poco coordinados funcionalmente expuestos actúan como los principales centros de hidrogenación que adsorben H y suministran equivalentes de hidruro a los adsorbatos de NO. Además, la conductividad y el flujo de electrones mejorados que se derivan de la red parcialmente reducida de Cu y vacantes de oxígeno facilitan la reducción de 4 electrones del nitrito a NH<sub>3</sub>. Este proceso implica dos transferencias de hidruro al NO, formando directamente NH<sub>2</sub> en el Fe a través de una vía mediada por hidruro. La posterior conversión descendente a amoníaco se produce con una relación de rendimiento de amoníaco a nitrito notablemente alta a -0.7 V y potenciales más catódicos, lo que permite una conversión casi completa del nitrito.

## CONCLUSIONES

- 1 Se sintetizó con éxito un electrocatalizador de espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  de fase pura mediante un método solvotérmico, junto con los materiales  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Entre ellos,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  mostró el mejor desempeño electroquímico para la reducción de nitrato, alcanzando la mayor eficiencia faradaica con un valor de 98.84 % y una tasa de producción de amoníaco de  $0.18063 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  a un potencial aplicado de  $-0.9 \text{ V}$  vs RHE (**Figuras 40 y 41**) destacando su ventaja frente a los óxidos monometálicos.
- 2 Durante la electrólisis sostenida,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  presentó transformaciones de fase dependientes del potencial. A potenciales moderados, la transición superficial a una fase tetragonal generó sitios activos más eficientes, mientras que a potenciales más negativos surgió una reorganización estructural más profunda. Estas modificaciones favorecieron una mayor selectividad hacia  $\text{NH}_3$ , especialmente a potenciales  $\leq -0.7 \text{ V}$  vs. RHE.
- 3 Tras la transformación de fase inducida por el potencial, emergen sitios de Fe subcoordinados cerca de la superficie debido a la inversión de sitios de Cu y a la distorsión de la red. Estos centros de Fe, enriquecidos en densidad electrónica y desplazados hacia estados de oxidación más bajos (principalmente de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ), muestran una mayor afinidad por  $^*\text{H}$  y especies intermedias de NO. El entorno modificado Fe–O facilita la formación de especies tipo hidruro (Fe–H) y una adsorción más fuerte de NO, permitiendo una hidrogenación eficiente.
- 4 La fase tetragonal de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  formada bajo polarización catódica genera sitios de Fe electrónicamente enriquecidos y vacancias de oxígeno que facilitan la reducción de nitrito a amoníaco. En este entorno, los centros de Cu activan  $\text{NO}_2^-$ , mientras que los

sitios de Fe estabilizan hidruros y  $^*NO$ , permitiendo una vía combinada PCET–hidruro que conduce eficientemente a  $NH_3$ . Como resultado, a  $-0.7$  V vs. RHE la relación  $NH_3:NO_2^-$  se triplica respecto a  $Cu_2O$ , evidenciando el efecto sinérgico entre Cu y Fe y la clara ventaja catalítica de la fase transformada.

Esta tesis contribuye al avance de la investigación fundamental y aplicada en la electrosíntesis de amoníaco al revelar el papel de las transformaciones de fase dependientes del potencial en óxidos tipo espinela, específicamente  $CuFe_2O_4$ . Mediante la integración de voltametría de disco rotatorio, análisis DFT y espectroscopía Raman cuasi in situ, se esclarece cómo la reconfiguración estructural bajo polarización catódica modula la distribución de sitios activos y las propiedades electrónicas, particularmente en los centros de Fe. Esta comprensión mecanística vincula la química superficial con la función catalítica, ofreciendo una base racional para el diseño de espinelas con defectos estructurales controlados. Desde una perspectiva aplicada, los hallazgos demuestran una vía viable para la producción selectiva y eficiente de amoníaco verde a partir de aguas residuales contaminadas con nitrato/nitrito, contribuyendo a la recuperación sostenible de nitrógeno y al desarrollo de tecnologías descentralizadas de generación de amoníaco.

## RECOMENDACIONES

1. Se recomienda investigar nuevas variantes estructurales de materiales tipo espinela inversa orientadas a la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, dado que los cambios en la estructura cristalina pueden mejorar significativamente el desempeño catalítico y la eficiencia del proceso. En particular, resultan prometedoras las espinelas dopadas con Ni, Co, Mn o Zn, así como las sustituciones parciales en el sitio Fe (CuFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>) dado que estas modificaciones pueden ajustar la distribución electrónica y la afinidad por los intermediarios reactivos.
2. Para profundizar en la comprensión del mecanismo de reacción a nivel molecular y electrónico, es necesario combinar estudios experimentales y teóricos. La identificación de intermediarios adsorbidos mediante técnicas *in situ* u *operando*, junto con cálculos basados en teoría del funcional de la densidad, permite correlacionar la estructura electrónica del catalizador con la actividad y selectividad observadas. Asimismo, el análisis de los perfiles de energía libre de las etapas elementales contribuye a identificar las barreras cinéticas que rigen el proceso electrocatalítico.
3. Realizar ciclos potencioestáticos prolongados ( $\geq 10$ –20 h) con caracterización pre/post (XRD, Raman) para mapear la trayectoria tetragonal  $\leftrightarrow$  cúbica y poder evaluar regeneración (re-oxidación leve) y su efecto en la actividad.
4. Extender el enfoque a NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopadas con Cu, buscando espinelas pre-invertidas o fácilmente invertibles; emplear DFT para mapear energías de adsorción vs grado de inversión. La elección de estas espinelas dopadas con Cu se justifica por sus configuraciones electrónicas favorables, su capacidad redox, su

tendencia a la inversión catiónica, estabilidad estructural y potencial para generar sinergias adicionales con Cu.

5. Probar en aguas reales con aniones competitivos y estimar costos específicos ( $\text{kWh}\cdot\text{mol}^{-1} \text{NH}_3$ ) y estrategias de operación (pulsos de potencial) que estabilicen la fase cúbica activa.
6. El desarrollo actual se ubica en TRL 4 (validación de componente/sistema en entorno de laboratorio controlado). Para avanzar hacia TRL 5–6 será necesario trasladar el electrocatalizador  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a un entorno relevante y validar su desempeño en un prototipo de electrolizador orientado a investigación aplicada y desarrollo tecnológico. Se recomienda diseñar y construir un módulo de celda de flujo con electrodo de difusión de gas (GDE,  $5\text{--}50 \text{ cm}^2$ ), con balance de sistema (bombas, control de potencia, gestión de gases, seguridad), que permita operar a densidades de corriente objetivo y selectividad a  $\text{NH}_3$  mantenidas por  $\geq 10\text{--}20 \text{ h}$ .



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso-Vante, N. (2002). Generalidades sobre electrocatálisis. En N. Alonso-Vante (Ed.), *Electroquímica y electrocatálisis: Materiales, aspectos fundamentales y aplicaciones* (Vol. Ia, pp. 18–87). e-libro.net.
- Bai, L., Franco, F., Timoshenko, J., Rettenmaier, C., Scholten, F., Jeon, H. S., Yoon, A., Rüscher, M., Herzog, A., Haase, F. T., Kühn, S., Chee, S. W., Bergmann, A., & Beatriz, R. C. (2024a). Electrocatalytic Nitrate and Nitrite Reduction toward Ammonia Using Cu<sub>2</sub>O Nanocubes: Active Species and Reaction Mechanisms. *Journal of the American Chemical Society*, 146(14), 9665–9678. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c13288>
- Brachi, M., El Housseini, W., Beaver, K., Jadhav, R., Dantanarayana, A., Boucher, D. G., & Minter, S. D. (2024). Advanced Electroanalysis for Electrosynthesis. In *ACS Organic and Inorganic Au* (Vol. 4, Issue 2, pp. 141–187). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsorginorgau.3c00051>
- Chavez, M. E., Biset-Peiró, M., Murcia-López, S., & Morante, J. R. (2023). Cu<sub>2</sub>O-Cu@Titanium Surface with Synergistic Performance for Nitrate-to-Ammonia Electrochemical Reduction. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 11(9), 3633–3643. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05885>
- Chen, W., Kui, P., Liming, H., Jiada, H., Guanhua, Z., & Leiming, T. (2024). Highly efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia on cobalt doped Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene nanosheets. In *Inorganic Chemistry Communications* (Vol. 161). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112134>

- Collado, L., Pizarro, A. H., Barawi, M., García-Tecedor, M., Liras, M., & de la Peña O'Shea, V. A. (2024). Light-driven nitrogen fixation routes for green ammonia production. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 53, Issue 23, pp. 11334–11389). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d3cs01075a>
- Deng, Z., Liang, J., Liu, Q., Ma, C., Xie, L., Yue, L., Ren, Y., Li, T., Luo, Y., Li, N., Tang, B., Ali Alshehri, A., Shakir, I., Agboola, P. O., Yan, S., Zheng, B., Du, J., Kong, Q., & Sun, X. (2022). High-efficiency ammonia electrosynthesis on self-supported  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  nanoarray in neutral media by selective reduction of nitrate. *Chemical Engineering Journal*, 435. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135104>
- Derkaoui, K., Elfiad, A., Mebdoua, Y., Belkhettab, I., Bencherifa, I., Benredouane, S., Naama, S., Hadjersi, T., & Kechouane, M. (2025). Optical and dielectric properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles: a pathway to efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 138(5), 3521–3541. <https://doi.org/10.1007/s11144-025-02906-z>
- Ding, T., Wang, M., Wu, F., Song, B., Lu, K., & Zhang, H. (2024). Recent advances in Electrocatalytic nitrate reduction: Strategies to promote ammonia synthesis. *ACS Applied Energy Materials*, 7(24), 11475–11496. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c02892>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2017b). A practical Beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

- Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., & Winiwarter, W. (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, *1*(10), 636–639. <https://doi.org/10.1038/ngeo325>
- Exner, K. S. (2022). Beyond the thermodynamic volcano picture in the nitrogen reduction reaction over transition-metal oxides: Implications for materials screening. *Chinese Journal of Catalysis*, *43*(11), 2871–2880. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)64025-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)64025-1)
- Fawcett, W. R., Berg, J., Kelley, P. B., Lebrilla, C. B., Liu, G.-y., Larsen, D., Hrvatin, P., Goodin, D., & McMahon, B. (2024). *CHE 115: Instrumental Analysis – Lab Manual*. University of California, Davis; Chemistry LibreTexts. <https://batch.libretexts.org/print/Letter/Finished/chem-136260/Full.pdf>
- Fisher, A. C. (1996). *Electrode Dynamics*. Oxford Chemistry Primers. ISBN: 9780198556909.
- Gao, Q., Pillai, H. S., Huang, Y., Liu, S., Mu, Q., Han, X., Yan, Z., Zhou, H., He, Q., Xin, H., & Zhu, H. (2022). Breaking adsorption-energy scaling limitations of electrocatalytic nitrate reduction on intermetallic CuPd nanocubes by machine-learned insights. *Nature Communications*, *13*(1), 2338. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29926-w>
- Garcia-Segura, S., Lanzarini-Lopes, M., Hristovski, K., & Westerhoff, P. (2018). Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, *236*, 546–568. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.05.041>

- González-Hernández, J., & Garcia-Céspedes, J. (2024). Voltamperometría: fundamentos electroquímicos y aplicaciones. *Revista de Química*, 38(2), 2–17.  
<https://doi.org/10.18800/quimica.202402.001>
- Harvey, D. T. (2022). *Instrumental Analysis*. [https://scholarship.depauw.edu/chem\\_facpubs](https://scholarship.depauw.edu/chem_facpubs)
- International Renewable Energy Agency (IRENA). (2022, May). *Innovation outlook: Renewable ammonia*. <https://www.irena.org/publications/2022/May/Innovation-Outlook-Renewable-Ammonia>
- Jiang, H., Li, T., Gao, Y., Fan, J., Gan, D., Yuan, S., Hong, L., Feng, Y., Sun, J., Song, Q., Zhang, T., Jalili, A. R., Cullen, P. J., & Zhou, R. (2025). Sustainable ammonia synthesis: Opportunities for electrocatalytic nitrate reduction. *Journal of Energy Chemistry*, 105, 630–668. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2025.01.075>
- Jiang, Z., Zhang, W., Shangguan, W., Wu, X., & Teraoka, Y. (2011). Adsorption of NO molecule on spinel-type  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  surface: A first-principles study. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(26), 13035–13040. <https://doi.org/10.1021/jp203492j>
- Jia, Y., Li, F., Fan, K., & Sun, L. (2022). Cu-based bimetallic electrocatalysts for  $\text{CO}_2$  reduction. *Advanced Powder Materials*, 1(1), 100012.  
<https://doi.org/10.1016/J.APMATE.2021.10.003>
- Kim, J. Y., Hong, W. T., Phu, T. K. C., Cho, S. C., Kim, B., Baeck, U., Oh, H.-S., Koh, J. H., Yu, X., Choi, C. H., Park, J., Lee, S. U., Chung, C.-H., & Kim, J. K. (2024). Proton-coupled electron transfer on  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene for propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) synthesis from electrochemical  $\text{CO}_2$  reduction. *Advanced Science*, 11(39), 2405154.  
<https://doi.org/10.1002/advs.202405154>

- Kim, H. E., Han, J., & Yoo, J. S. (2024). Photoelectrochemical nitrate and nitrite reduction using Cu<sub>2</sub>O photocathodes. *ACS Energy Letters*, 9(5), 1993–1999.  
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.4c00256>
- Koczkur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., & Skrabalak, S. E. (2015). Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*, 44(41), 17883-17905. <https://doi.org/10.1039/C5DT02964C>
- Li, J., Zhao, D., Zhang, L., Yue, L., Luo, Y., Liu, Q., Li, N., Alshehri, A. A., Hamdy, M. S., Li, Q., & Sun, X. (2022). A FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire array enabled electrochemical nitrate conversion to ammonia. *Chemical Communications*, 58(28), 4480–4483.  
<https://doi.org/10.1039/D2CC00189F>
- Li, J., Wang, Y., & Hu, X. (2024). Microscopic mechanism of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyzed NO reduction during sludge combustion: A density functional theory study. *Energies*, 17(1), 165. <https://doi.org/10.3390/en17010165>
- Liu, X., Cui, X., Dastafkan, K., Wang, H., Tang, C., Zhao, C., Chen, A., He, C., Han, M., & Zhang, Q. (2020). Recent advances in spinel-type electrocatalysts for bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Journal of Energy Chemistry*, 53, 290–302. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.012>
- Li, Z., Liang, J., Liu, Q., Xie, L., Zhang, L., Ren, Y., Yue, L., Li, N., Tang, B., Alshehri, A. A., Hamdy, M. S., Luo, Y., Kong, Q., & Sun, X. (2022). High-efficiency ammonia electrosynthesis via selective reduction of nitrate on ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet array. *Materials Today Physics*, 23. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100619>

- Lodh, J., Paul, S., Sun, H., Song, L., Schöfberger, W., & Roy, S. (2023). Electrochemical organic reactions: A tutorial review. In *Frontiers in Chemistry* (Vol. 10). Frontiers Media SA. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.956502>
- Lu, X., Song, H., Cai, J., & Lu, S. (2021). Recent development of electrochemical nitrate reduction to ammonia: A mini review. In *Electrochemistry Communications* (Vol. 129). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107094>
- Magalhães, M. F. A., Simoso, G. B., Borba, E. S. de, Brocksom, T. J., Martins, G. M., & de Oliveira, K. T. (2025). Electrosynthesis reactions with divided cells: unlocking potentials in organic synthesis. In *Chemical Synthesis* (Vol. 5, Issue 3). OAE Publishing Inc. <https://doi.org/10.20517/cs.2024.177>
- Mastrandrea, L. (2025). *Electrochemical nitrate reduction for green ammonia production: assessing the impact of real water composition for energy carrier applications* (Tesis de maestría, Politecnico di Torino). Webthesis Politecnico di Torino. <https://webthesis.biblio.polito.it/34954/>
- Niu, Z., Fan, S., Li, X., Wang, P., Liu, Z., Wang, J., Bai, C., & Zhang, D. (2022). Bifunctional copper-cobalt spinel electrocatalysts for efficient tandem-like nitrate reduction to ammonia. *Chemical Engineering Journal*, 450, 138343. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138343>
- Smith, C., Hill, A. K., & Torrente-Murciano, L. (2019). Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. *Energy & Environmental Science*, 13(2), 331–344. <https://doi.org/10.1039/c9ee02873k>

- Suroviec, A. (2020). The Electrochemical Society Interface FEATURES Recent Developments in Electrocatalysis. *The Electrochemical Society Interface*, 29(2), 61. <https://doi.org/10.1149.2/2.F08202IF>
- Tang, Z., Bai, Z., Li, X., Ding, L., Zhang, B., & Chang, X. (2022). Chloride-Derived bimetallic CU-FE nanoparticles for High-Selective Nitrate-to-Ammonia electrochemical catalysis. *Processes*, 10(4), 751. <https://doi.org/10.3390/pr10040751>
- Takashima, T., Mochida, T., & Irie, H. (2023). Electrochemical nitrogen reduction to ammonia using mesoporous iron oxide with abundant oxygen vacancies. *Sustainable Energy & Fuels*, 7(11), 2740–2748. <https://doi.org/10.1039/d3se00369h>
- Tsurkan, V., Krug von Nidda, H. A., Deisenhofer, J., Lunkenheimer, P., & Loidl, A. (2021). On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states. *Physics Reports*, 926, 1–86. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSREP.2021.04.002>
- Wang, J., Wang, Y., Cai, C., Liu, Y., Wu, D., Wang, M., Li, M., Wei, X., Shao, M., & Gu, M. (2023). Cu-Doped Iron Oxide for the Efficient Electrocatalytic Nitrate Reduction Reaction. *Nano Letters*, 23(5), 1897–1903. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c04949>
- Wang, Y., Xu, A., Wang, Z., Huang, L., Li, J., Li, F., Wicks, J., Luo, M., Nam, D. H., Tan, C. S., Ding, Y., Wu, J., Lum, Y., Dinh, C. T., Sinton, D., Zheng, G., & Sargent, E. H. (2020). Enhanced Nitrate-to-Ammonia Activity on Copper-Nickel Alloys via Tuning of Intermediate Adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 142(12), 5702–5708. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13347>

- Wang, Z., Richards, D., & Singh, N. (2021). Recent discoveries in the reaction mechanism of heterogeneous electrocatalytic nitrate reduction. *Catalysis Science & Technology*, *11*(3), 705–725. <https://doi.org/10.1039/d0cy02025g>
- Wu, Z., Karamad, M., Yong, X., Huang, Q., Cullen, D. A., Zhu, P., Xia, C., Xiao, Q., Shakouri, M., Chen, F., Kim, J. Y., Xia, Y., Heck, K., Hu, Y., Wong, M. S., Li, Q., Gates, I., Siahrostami, S., & Wang, H. (2021). Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst. *Nature Communications*, *12*(1), 2870. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23115-x>
- Xie, L., Liu, Q., Sun, S., Hu, L., Zhang, L., Zhao, D., Liu, Q., Chen, J., Li, J., Ouyang, L., Alshehri, A. A., Hamdy, M. S., Kong, Q., & Sun, X. (2022). High-Efficiency Electrosynthesis of Ammonia with Selective Reduction of Nitrate in Neutral Media Enabled by Self-Supported Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> Nanoarray. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *14*(29), 33242–33247. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c07818>
- Xu, M., & Liu, H. (2025). Multimetallic catalysts with rich oxygen vacancies for efficient reduction of nitrate to ammonia. *Ionics*, *31*(6), 6035–6044. <https://doi.org/10.1007/s11581-025-06222-3>
- Yadav, R. S., Havlica, J., Masilko, J., Kalina, L., Wasserbauer, J., Hajdúchová, M., Enev, V., Kuřitka, I., & Kožáková, Z. (2016). Cation migration-induced crystal phase transformation in copper ferrite nanoparticles and their magnetic property. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, *29*(3), 759–769. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3339-4>

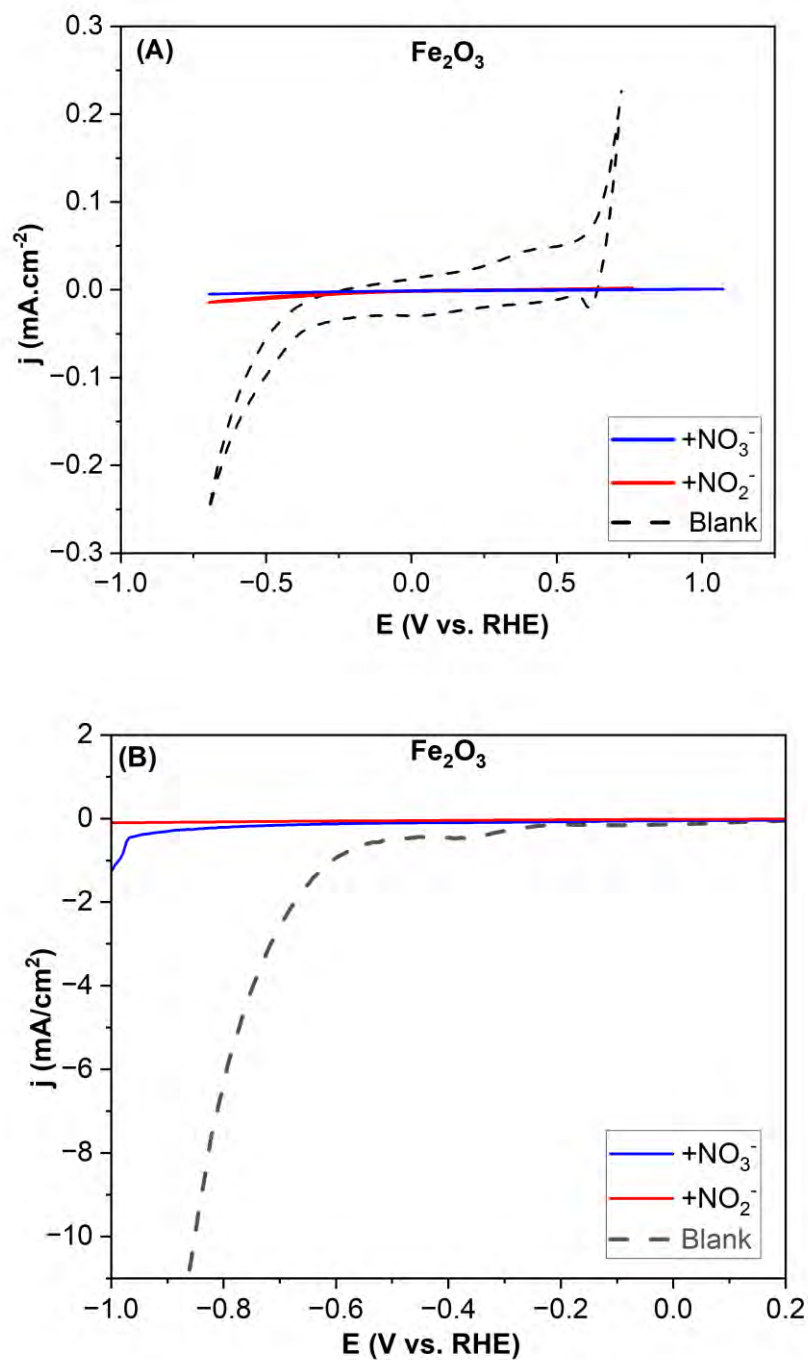
- Yu, W., Han, M., Jiang, K., Duan, Z., Li, Y., Hu, Z., & Chu, J. (2012). Enhanced Fröhlich interaction of semiconductor cuprous oxide films determined by temperature-dependent Raman scattering and spectral transmittance. *Journal of Raman Spectroscopy*, *44*(1), 142–146. <https://doi.org/10.1002/jrs.4145>
- Zamfirescu, C., & Dincer, I. (2009). Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications. *Fuel Processing Technology*, *90*(5), 729–737. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2009.02.004>
- Zander, J., Fink, M. F., Attia, M., Roth, C., & Marschall, R. (2024). Selective optimisation of catalytic activity by tuning the structural composition in nanoparticulate  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . *Sustainable Energy & Fuels*, *8*(20), 4848–4863. <https://doi.org/10.1039/D4SE00968A>
- Zhang, K., Liu, Y., Pan, Z., Xia, Q., Huo, X., Esan, O. C., Zhang, X., & An, L. (2024). *Cu-based catalysts for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia: Fundamentals and recent advances*. *EES Catalysis*, *2*(3), 727–752. <https://doi.org/10.1039/D4EY00002A>
- Zhang, R., Yuan, Q., Ma, R., Liu, X., Gao, C., Liu, M., Jia, C.-L., & Wang, H. (2017). Tuning conductivity and magnetism of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  via cation redistribution. *RSC Advances*, *7*(37), 21926–21932. <https://doi.org/10.1039/c7ra01765k>
- Zhang, S., Wu, J., Zheng, M., Jin, X., Shen, Z., Li, Z., Wang, Y., Wang, Q., Wang, X., Wei, H., Zhang, J., Wang, P., Zhang, S., Yu, L., Dong, L., Zhu, Q., Zhang, H., & Lu, J. (2023). Fe/Cu diatomic catalysts for electrochemical nitrate reduction to ammonia. *Nature Communications*, *14*(1), 3634. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39366-9>

- Zhao, J., Liu, L., Yang, Y., Liu, D., Peng, X., Liang, S., & Jiang, L. (2023). Insights into Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia via Cu-Based Bimetallic Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 11(6), 2468–2475. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06498>
- Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C., & Chen, J. (2017). Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond. In *Chemical Reviews* (Vol. 117, Issue 15, pp. 10121–10211). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>
- Zhao, Y., Bao, Z., Bai, X., Xu, P., Shi, X., Wu, Q., Jia, Y., Zheng, H., & Zheng, L. (2024). Superior electrocatalytic nitrate-to-ammonia conversion activity on CuCo bimetals in neutral media. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 357, 124294. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2024.124294>
- Zhou, J., Gao, S., & Hu, G. (2024). Recent Progress and Perspectives on Transition Metal-Based Electrocatalysts for Efficient Nitrate Reduction. In *Energy and Fuels* (Vol. 38, Issue 8, pp. 6701–6722). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00415>
- Zhu, H., Dong, S., Du, X., Du, H., Xia, J., Liu, Q., Luo, Y., Guo, H., & Li, T. (2022). Defective CuO-rich CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers enable the efficient synergistic electrochemical reduction of nitrate to ammonia. *Catalysis Science & Technology*, 12(16), 4998–5002. <https://doi.org/10.1039/D2CY00910B>

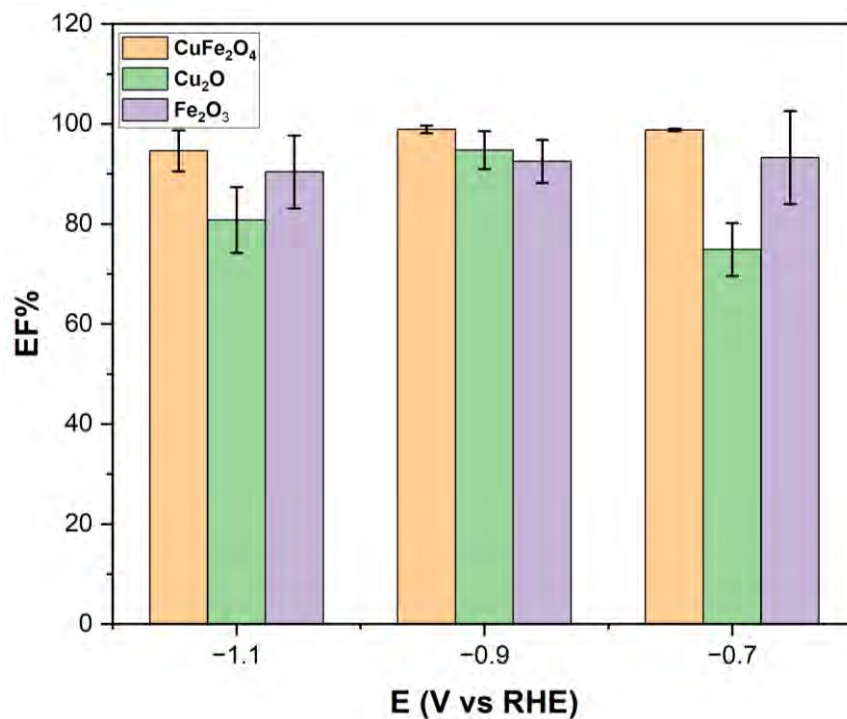
Zhu, M., Meng, D., Wang, C., & Diao, G. (2013). Facile fabrication of hierarchically porous  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanospheres with enhanced capacitance property. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(13), 6030–6037. <https://doi.org/10.1021/am4007353>



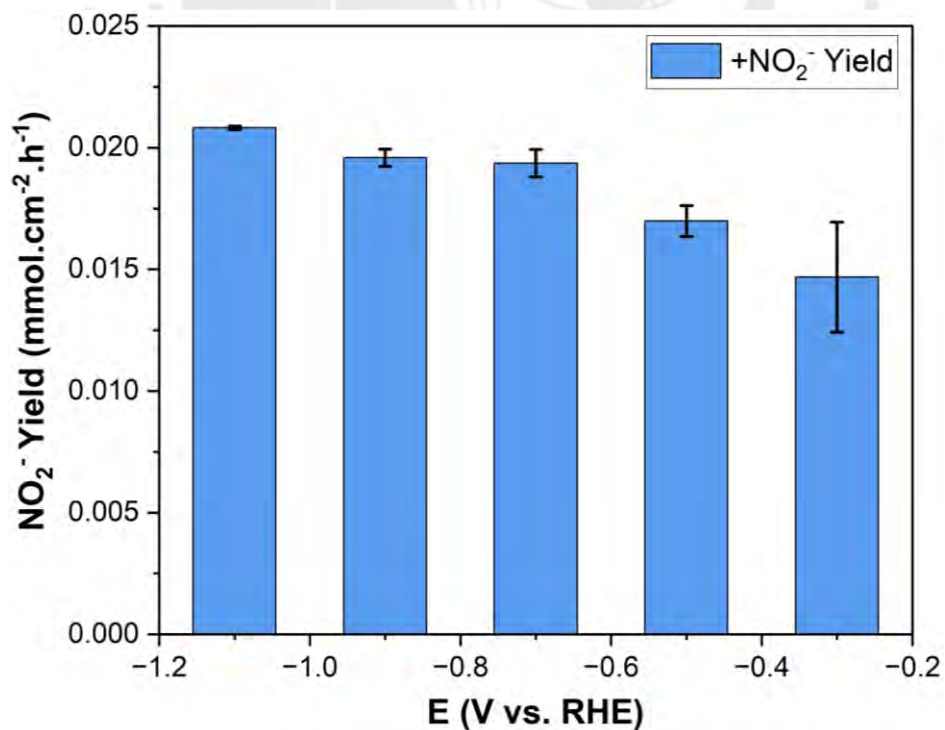
## ANEXOS



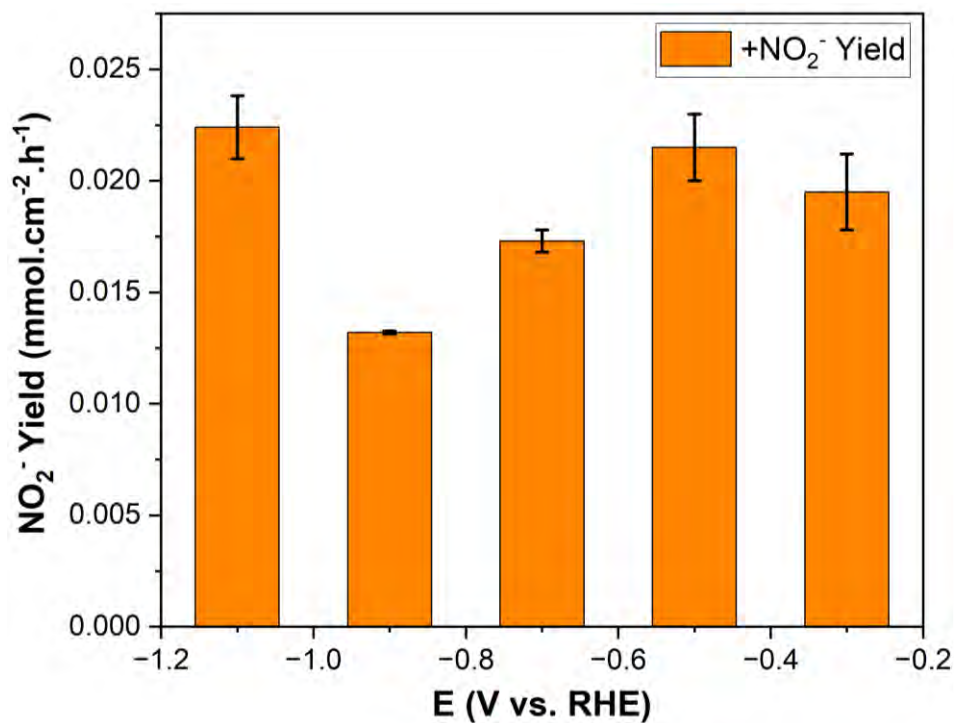
**ANEXO S1.** Curvas de Polarización del electrocatalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  y blanco. CV (A) y LSV(B). A diferentes potenciales aplicados.



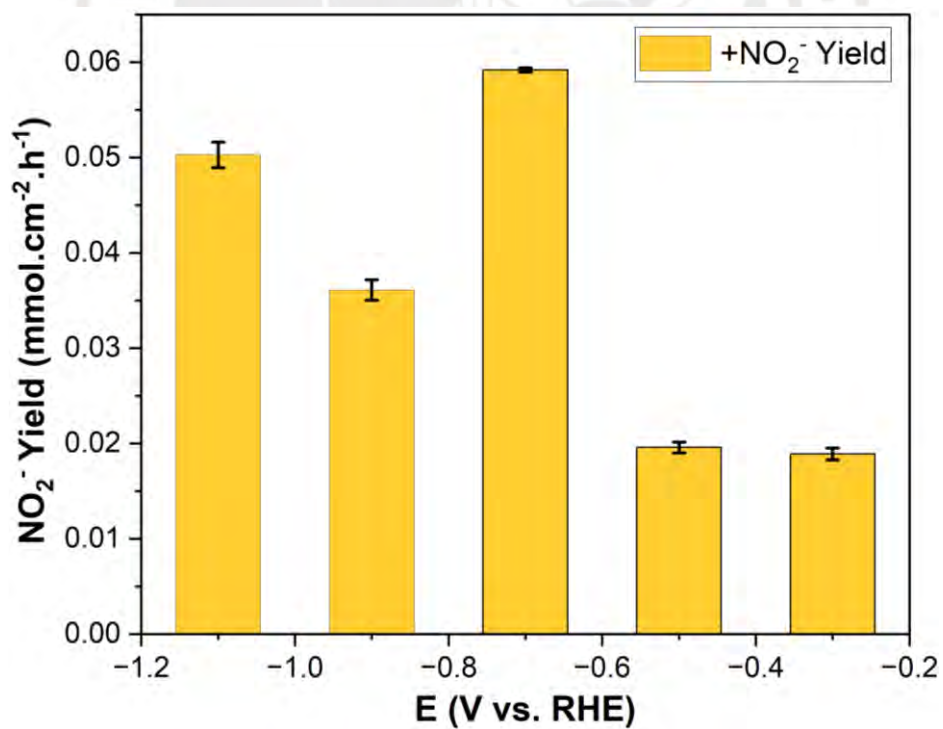
**ANEXO S2.** Eficiencia farádica (EF%) hacia NH<sub>3</sub> para los electrocatalizadores CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a -1.1, -0.9 y -0.7 V vs RHE.



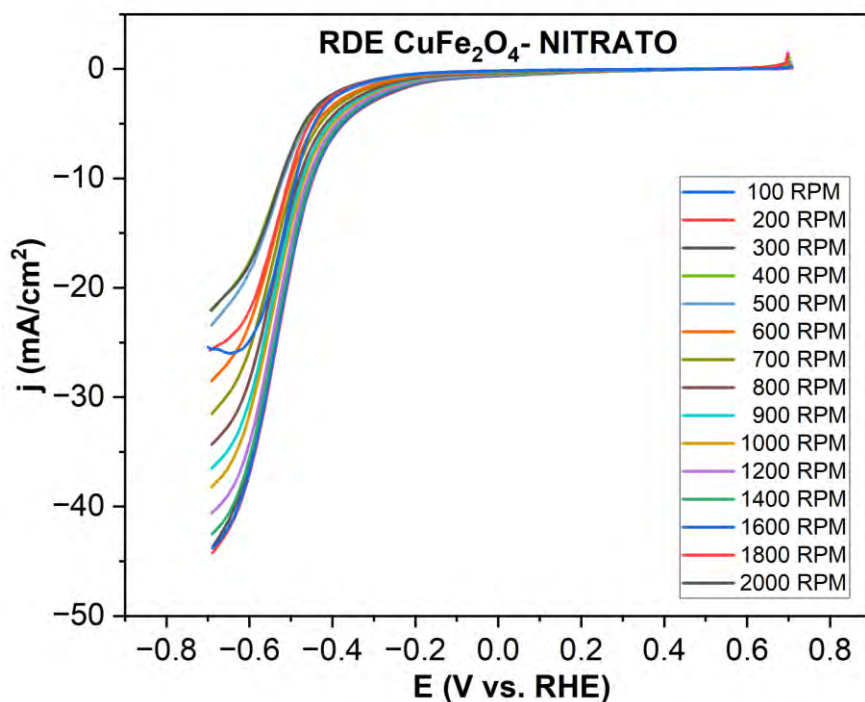
**ANEXO S3.** Rendimiento de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en función del potencial para el electrocatalizador CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



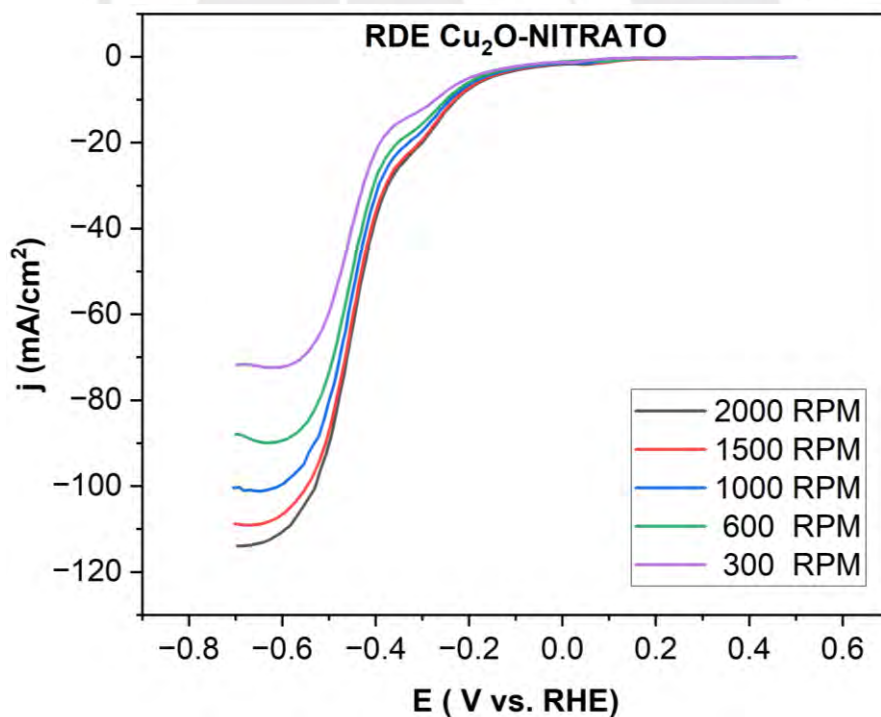
ANEXO S4 . Rendimiento de  $\text{NO}_2^-$  en función del potencial para el electrocatalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



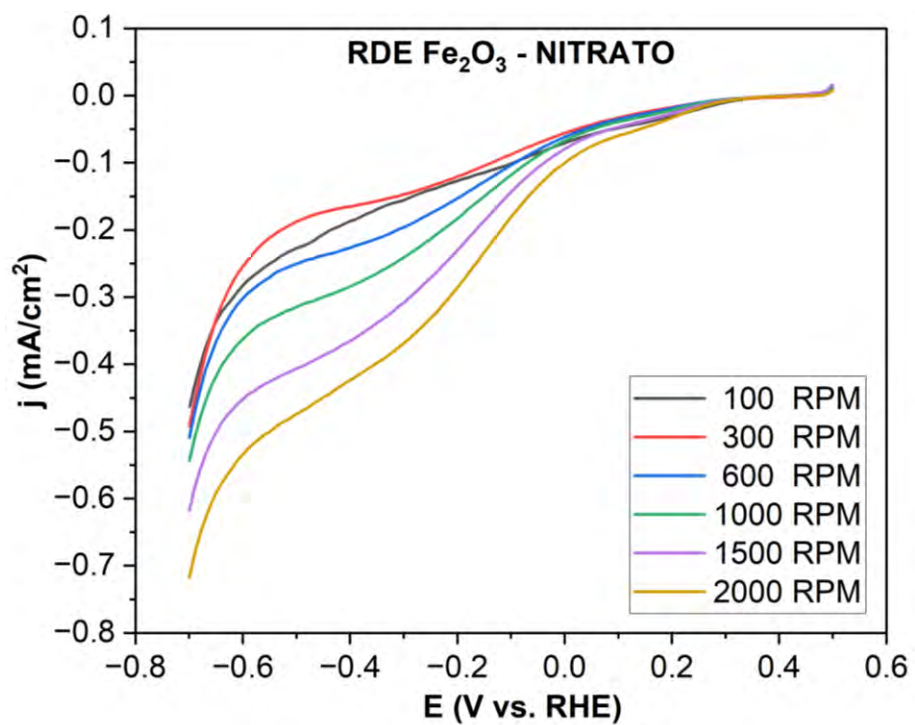
ANEXO S5. Rendimiento de  $\text{NO}_2^-$  en función del potencial para el electrocatalizador  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



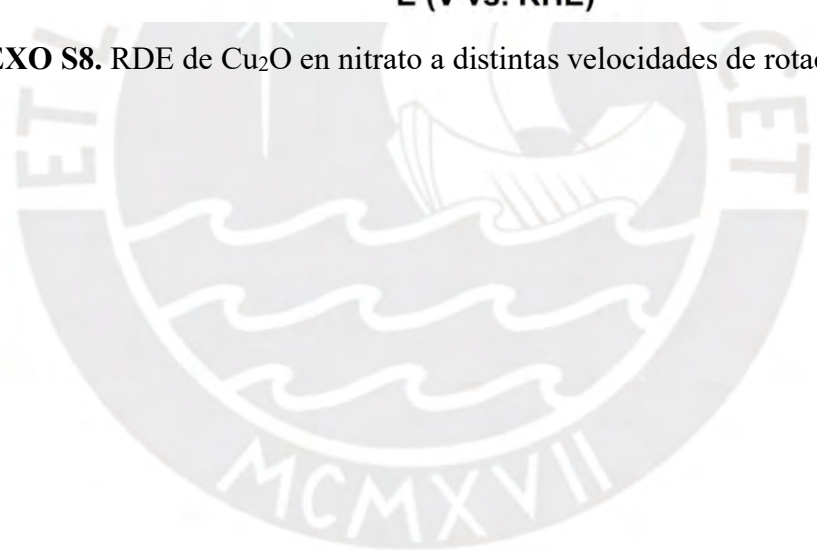
ANEXO S6. RDE de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en nitrato a distintas velocidades de rotación.



ANEXO S7. RDE de Cu<sub>2</sub>O en nitrato a distintas velocidades de rotación.



ANEXO S8. RDE de Cu<sub>2</sub>O en nitrato a distintas velocidades de rotación.



**Tabla 3.** Valores de  $n$ ,  $i_k$  y  $K$  del análisis Koutecký–Levich a potenciales comunes para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la reducción de  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$

<b>E (V vs. RHE)</b>	<b>Parámetro</b>	<b><math>\text{CuFe}_2\text{O}_4</math> Nitrato</b>	<b><math>\text{CuFe}_2\text{O}_4</math> Nitrito</b>	<b><math>\text{Cu}_2\text{O}</math> Nitrato</b>	<b><math>\text{Cu}_2\text{O}</math> Nitrito</b>
-0.30	$n$	0.05	0.05	1.20	1.00
	$i_k$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	0.049	0.003	0.044	0.020
	$K$ ( $\text{A}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$ )	0.196	0.013	0.008	0.007
-0.40	$n$	0.12	0.20	2.30	2.00
	$i_k$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	0.085	0.009	0.080	0.048
	$K$ ( $\text{A}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$ )	0.152	0.010	0.007	0.007
-0.45	$n$	0.21	1.00	5.10	4.00
	$i_k$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	0.040	0.018	0.119	0.083
	$K$ ( $\text{A}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$ )	0.039	0.008	0.005	0.004
-0.70	$n$	2.00	4.00	6.20	6.00
	$i_k$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	0.092	0.146	0.246	0.200
	$K$ ( $\text{A}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$ )	0.014	0.008	0.008	0.007

*Nota.*  $n$ : número de electrones transferidos;  $i_k$ : corriente cinética ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ );  $K$ : constante de Koutecký–Levich ( $\text{A}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$ ). E referida a RHE.