



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

*ELECTRODOS DE DIAMANTE DOPADOS CON BORO-Nb (BDD-Nb) PARA LA
REDUCCIÓN DE O₂ EN MEDIO ÁCIDO, Y SU APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE
H₂O₂ ACOPLADO CON LA OXIDACIÓN AVANZADA DE FENOL.*

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. PATRICIO JAVIER ESPINOZA MONTERO



TUTOR: Dr. BERNARDO A. FRONTANA URIBE AÑO: 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

- A Dios por llenarme de fuerza, salud, sabiduría y esperanza para alcanzar esta meta sin desmayar.
- A mí querida Familia por el apoyo inquebrantable y permanente.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por abrirme las puertas y poder realizar mis estudios de doctorado.
- Al Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, por ser un ejemplo de tenacidad y entrega, por todos los conocimientos transmitidos y por todos los buenos momentos compartidos que me hicieron sentir como en casa.
- Al CONACYT por la beca de doctorado otorgada con número de CVU: 257384 y número de becario: 216161.
- Al Instituto de Química-UNAM por el financiamiento del proyecto.
- Al CONACYT por la beca mixta (Becas Mixtas 2013 - mzo2014 Movilidad en el Extranjero, 290749) otorgada para realizar la estancia de investigación en la Michigan State University-USA del 01 de abril 2013 al 31 de octubre 2013.
- A la Coordinación de Estudios de Posgrado por el apoyo económico complementario para realizar la estancia de investigación en la Michigan State University-USA del 01 de abril 2013 al 31 de octubre 2013.
- A los Doctores Ignacio González y Julio César Aguilar que como parte de mi comité tutor me guiaron acertadamente con sus consejos y aportaciones durante mi formación doctoral.
- Al Prof. Greg M. Swain de la Michigan State University por permitirme realizar la estancia en su laboratorio del 01 de abril 2013 al 31 de octubre 2013, y por todos los momentos y conocimientos compartidos.
- A los Doctores Ignacio González, Josefina de Gyves, Francisco J. Rodríguez, Pedro Roquero y Víctor M. Ugalde por sus acertadas aportaciones y correcciones durante la revisión de la tesis.
- Al Dr. Luis Lartundo Rojas por su ayuda en la obtención e interpretación de los espectros de XPS de las muestras de BDD-Nb analizadas en el laboratorio de XPS del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional.
- Al Dr. José Saniger del CCADET-UNAM por permitirme obtener los espectros Raman en su laboratorio.
- A todos los compañeros del laboratorio Ibeth Rendón, Esdrey Rodríguez, Joseline Aristeo, Verónica Santamaría, Mayeli Mondragón, Dora Garduño, Vale Itzel, Pablo Cisneros, Alfredo del Oso, Alex Palma, Gerardo Salinas, Antonio Maya, Josué González, Víctor Ávalos, Edgar López, Emmanuel López, Sergio López por las interesantes discusiones referentes al proyecto hicieron muy entretenidos los días, tardes y noches en el transcurso de esta investigación.
- A mis amigos en la Michigan State University, Catherine, Li, Brandon, Edgar, Dalton, Marcelo, Rodolfo, Rijosh y Thaisa, por recibirme, brindarme su amistad incondicional y por todos los momentos compartidos.

DEDICATORIA

*A mis padres Luz María Montero y Wilson Espinoza
y a mi querida Lizbeth por el apoyo incondicional y cariño.*

Este trabajo fue realizado en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEMéx-UNAM, ubicado en Toluca, Estado de México, México, y se ha presentado en la modalidad de exposición oral o póster en los siguientes eventos científicos:

- XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, y 4th Meeting of the Mexican Section ECS, Toluca 2011
- 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Praga 2012
- QuimiUNAM 2012
- 3^{er} Simposio Interno en el CCIQS-UAEMéx-UNAM, Toluca 2012
- 30° Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ), Cancún 2012
- 4^{to} Simposio Interno en el CCIQS-UAEMéx-UNAM, Toluca 2013
- QuimiUNAM 2013
- 5^{to} Simposio Interno en el CCIQS-UAEMéx-UNAM, Toluca 2014

Publicaciones

- Patricio J. Espinoza-Montero, Ruben Vasquez-Medrano, Jorge G. Ibanez, and Bernardo A. Frontana-Urbea, Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H₂O₂ at BDD Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (7) G3171-G3177 (2013)
- Patricio J. Espinoza-Montero y Bernardo A. Frontana-Urbea, Estudio Comparativo de los Parámetros Cinéticos del Sistema Fe(CN)₆^{3-/4-} en Carbón Vítreo y Diamante Dopado con Boro, Mediante Voltamperometría de Corriente Muestreada y Disco Rotatorio, *Química Central* Vol. 3, N° 2, 19 – 24 (2013)

En preparación.

- Patricio J. Espinoza-Montero, Ignacio González, Julio C. Aguilar Cordero and Bernardo A. Frontana-Urbea, Kinetic Parameters of the Reduction of O_{2(g)} to H₂O₂ on Boron-Doped Diamond Electrode at Different pH
- Patricio Javier Espinoza-Montero, Greg M. Swain, Short Review: Characteristics and physicochemical properties of boron-doped diamond.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	ii
DEDICATORIA	iii
PRESENTACIONES EN EVENTOS Y PUBLICACIONES	iv
ÍNDICE DE CONTENIDO	v
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	xiii
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvii
PLANTEAMIENTO DE L PROBLEMA, HIPÓTESIS, OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS PARTICULARES	xix

Capítulo 1

	Página
1.0 El electrodo de Diamante Dopado con Boro (BDD)	1
1.1 Síntesis de materiales de diamante dopado	5
1.1.1 Deposición de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés)	7
1.2 Diamante microcristalino (MCD) vs. diamante nanocristalino (NCD)	8
1.3 Sustratos para el crecimiento de electrodos de BDD	10
1.4 Caracterización superficial de los electrodos de BDD	11
1.4.1 La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés)	12
1.4.2 La microscopía de fuerza atómica (AFM) y la AFM conductiva (c-AFM, por sus siglas en inglés)	12
1.4.3 La espectroscopía Raman	14
1.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés)	16
1.4.5 Caracterización electroquímica del electrodo de BDD	20
1.5 El electrodo de BDD como ánodo	21
1.6 El electrodo de BDD como cátodo	24
1.7 Bibliografía	24

Capítulo 2

2.0 Caracterización del electrodo comercial de diamante dopado con boro depositado sobre Nb (BDD-Nb, por sus siglas en inglés)	32
2.1 Introducción	32
2.2 Caracterización mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas	32
2.2.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM) y AFM conductiva (c-AFM, por sus siglas en inglés)	32

2.2.1.1	Introducción	32
2.2.1.2	Parte experimental	33
2.2.1.3	Resultados y discusiones	33
2.2.2	Espectroscopía Raman del BDD-Nb	35
2.2.2.1	Introducción	35
2.2.2.2	Parte experimental	35
2.2.2.3	Resultados y discusión	36
2.2.3	Estudios por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés)	37
2.2.3.1	Introducción	37
2.2.3.2	Parte experimental	37
2.2.3.3	Resultados y discusiones	38
2.3	Caracterización electroquímica	39
2.3.1	Ventana de potencial de trabajo y capacitancia de doble capa (WPW y C_{dl} , por sus siglas en inglés respectivamente)	39
2.3.1.1	Introducción	39
2.3.1.2	Parte experimental	40
2.3.1.3	Resultados y discusiones	40
2.3.2	Respuesta del BDD-Nb frente a los sistemas redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, $Fe^{3+/2+}$ y $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$	42
2.3.2.1	Introducción	42
2.3.2.2	Parte experimental	44
2.3.2.3	Determinación de los parámetros cinéticos (α , β y k°) mediante tres métodos: de Nicholson R., Iwasita T. y cronoamperometría de corriente muestreada (SCV, por sus siglas en inglés)	45
2.3.2.3.1	Método de Iwasita T. para determinar los parámetros cinéticos	45
2.3.2.3.2	Método de Nicholson R. S.	47
2.3.2.3.3	Cronoamperometría de Corriente Muestreada (SCV, por sus siglas en inglés)	49
2.3.2.4	Resultados y discusiones	50
2.4	Conclusiones	54
2.5	Bibliografía	55

Capítulo 3

3.0	Estudio de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) utilizando un electrodo de diamante dopado con boro depositado sobre Nb (BDD-Nb) a diferentes valores de pH	59
3.1	Introducción	59
3.2	Parte experimental	63
3.3	Resultados y discusión	65
3.4	Conclusiones	73
3.5	Bibliografía	73

Capítulo 4

4.0	Producción catódica de H_2O_2 y degradación anódica acoplada de fenol utilizando electrodos de diamante dopados con boro (BDD-Nb)	76
4.1.	Introducción	76
4.2.	Metodología experimental	79
4.2.1.	Producción galvanostático de H_2O_2 (sistema no apareado)	78
4.3.	Sistema apareado de la producción electroquímica H_2O_2 y la degradación de PhOH	79
4.4.	Resultados y discusiones	81
4.4.1.	Producción de H_2O_2 , sistema no acoplado	81
4.5.	Efecto en la producción de H_2O_2 al acoplar la degradación simultánea de PhOH	86
4.6.	Degradación de PhOH en el sistema acoplado vs. la degradación de PhOH en el sistema no acoplado	89
4.7.	Conclusiones	93
4.8.	Bibliografía	94

Capítulo 5

5.0	Conclusiones generales	97
-----	------------------------	----

Anexo 1

1.0	Conceptos generales de los parámetros cinéticos; el régimen de difusión estacionario y la ecuación corriente-sobrepotencial	98
1.1	Forma aproximada de la ecuación $i-\eta$	99
1.2	Factor de simetría (α), significado físico	101
1.3	Parámetro cinético k°	104
1.4	La corriente de intercambio (i_0)	105
1.5	La técnica del electrodo de disco rotatorio (RDE)	106
1.6	El coeficiente de difusión (D)	108
1.7	Bibliografía	111

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Propiedades del diamante crecido por CVD y de un monocristal de diamantes naturales.	2
Tabla 2.1. Porcentaje atómico de los diferentes grupos funcionales en la superficie de los electrodos de BDD-Nb nuevo y usado, determinados mediante XPS, utilizando como estándar interno la señal del C1s sp^3 (284.8 eV).	38
Tabla 2.2. Variación de ΔE_p con los parámetros cinéticos en voltamperometría cíclica.	48
Tabla 2.3. Parámetros cinéticos de los electros de BDD-Nb nuevo y BDD-Nb usado mediante tres métodos (Nicholson R., Iwasita T. y SCV) utilizando los sistemas redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, $Fe^{3+/2+}$ y $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$. En el método de Nicholson se asume α y $\beta = 0$.	53
Tabla 3.1. Grupos funcionales que pueden existir en la superficie del electrodo de BDD, carbón con hibridación sp^2 (C- sp^2) o carbón no diamante y carbón con hibridación sp^3 (C- sp^3) o carbón diamante.	61
Tabla 3.2. Preparación de las soluciones amortiguadoras y de la concentración de O_2 determinada en el laboratorio.	64
Tabla 3.3. Determinación de j_k^{-1} mediante un tratamiento de Koutecky-Levich y construcción de la curva de Tafel a partir j_k^{-1} .	66
Tabla 3.4. Parámetros cinéticos de la ORR en BDD mediante la ecuación de Koutecky-Levich para obtener j_k y Tafel para obtener α y j_0 . El coeficiente de difusión D se determinó mediante la ecuación de Levich.	69
Tabla 3.5. Determinación de los parámetros cinéticos mediante un tratamiento por Tafel usando los datos de la Fig. 3.13.	71
Tabla 4.1. Producción de H_2O_2 en diferentes densidades de corriente manteniendo el flujo constante (750 mL min^{-1}), durante 480 min.	84
Tabla 4.2. Producción de H_2O_2 en diferentes flujos y manteniendo una densidad de corriente constante ($j = 1.5 \text{ mA cm}^{-2}$), las concentraciones de H_2O_2 se tomaron a 480 min y la eficiencia faradéica es el promedio cuando $t \geq 300$ min.	86
Tabla 4.3. Producción de H_2O_2 a diferente densidades de corriente, manteniendo el flujo tanto del catolito como del anolito en 1000 mL min^{-1} , la concentración de H_2O_2 y la eficiencia faradéica η se tomaron a 540 min de electrólisis.	87
Tabla 4.4. Constantes de velocidad de la degradación del fenol a diferentes densidades de corriente, tanto para el proceso acoplado como para el proceso no acoplado, manteniendo el flujo del catolito y del anolito en 1000 mL min^{-1} .	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1.	(a) Estructura cristalina del diamante ($C-sp^3$), (b) estructura tridimensional del GC ($C-sp^2$), (c) estructura cristalina del BDD, (d) estructura cristalina del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).	1
Fig. 1.2.	Ventas de potencial de trabajo en diferentes electrodos, en un mismo medio de reacción.	4
Fig. 1.3.	Voltamperogramas para 1 mM de disulfuro de glutatión (GSSG) en una disolución amortiguadora de pH 2, en un electrodo de BDD, GC, y Pt. La $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. La línea delgada es el blanco.	4
Fig. 1.4.	Voltamperogramas para el GC y cuatro tipos de electrodos de diferentes procedencia en 0.1 M $HClO_4$. $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, área geométrica de 0.2 cm^2 .	5
Fig. 1.5.	Voltamperometría lineal para 100 μM histamina en 0.1 PBS (phosphate buffered saline) de pH 7 en los electrodos de GC (0.196 cm^2) y BDD (0.189 cm^2). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.	5
Fig. 1.6.	Esquema de los diferentes tipos de electrodos de diamante actualmente en uso: a) Película delgada de diamante dopado sin capa intermedia entre el sustrato y la película de diamante, b) Película delgada de diamante dopado con capa intermedia entre el sustrato y la película de diamante, c) Electrodo incrustado con partículas de diamante dopado, partículas inmovilizadas en un sustrato conductor con la superficie pasivada, d) Electrodo de partícula de diamante dopado, las partículas inmovilizadas en una película aislante.	6
Fig. 1.7.	Esquema de un equipo de a) CVD asistido por plasma de microondas (MP-CVD), y b) de un equipo de CVD asistido por filamentos calientes (HF-CVD).	8
Fig. 1.8.	Comparación de diferentes películas de diamante. Diamante nanocristalino (NCD): (i) estructura del grano; (ii) morfología de la superficie, rugosidad típica en el intervalo de 30-50 nm. Diamante policristalino (PCD): (iii) estructura del grano; (iv) morfología de la superficie de varios decenas de micras.	10
Fig. 1.9.	Esquema de un c-AFM. Modo de imagen de contacto convencional se utiliza para mantener una fuerza de contacto constante entre la palanca y la muestra, mientras que se aplica un voltaje de polarización entre la punta conductora y la superficie. La corriente que fluye a través de la punta se detecta con un preamplificador de corriente y se registró como una función de la posición [45].	13
Fig. 1.10.	Imágenes de c-AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de películas finas de BDD-nanocristalinos crecidas con diferentes concentraciones de B_2H_6 como fuente de dopado: (a) 50, (b) 10, (c) 1, y (d) 0 ppm. Una tensión de polarización de +0.2 V vs. la punta, se utilizó para adquirir todas las imágenes. La corriente varió de 0 a 6.5 μA .	13
Fig. 1.11.	a) Micrografía, b) espectroscopía Raman c) WPW de las películas de BDD crecidas a diferentes proporciones CH_4/H_2 .	14
Fig. 1.12.	Espectroscopía Raman de un monocristal de diamante utilizando un láser a 514.5 nm de excitación.	16
Fig. 1.13.	Espectroscopía Raman de 4 películas de diamante de diferente grosos crecidos mediante MP-CVD y HF-CVD. Utilizando UV-Raman.	16
Fig. 1.14.	a) Esquema del proceso ESCA. El haz incidente está constituido por rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones. b) Un esquema de un equipo de XPS. c) Espectro del difluorotiofosfato de tetrapropilamonio obtenido por espectrometría fotoelectrónica de rayos X. Los picos se designan de acuerdo con el elemento y el orbital a partir del cual se originan los electrones emitidos.	18

Fig. 1.15.	Espectro de XPS de una película de BDD homoepitaxial (100) con un contenido alto de átomos de boro (1.6×10^{20} centímetro ⁻³) ajustado con carbón (C1s).	19
Fig. 1.16.	Esquema de la oxidación indirecta de compuestos orgánicos con la evolución simultánea de O _{2(g)} ; a) descarga de agua a radicales hidroxilo ([•] OH), b) la evolución del O _{2(g)} por la oxidación electroquímica de los [•] OH, c) evolución de O _{2(g)} d) formación de H ₂ O ₂ , c) y d) son reacciones competitivas, su predominio depende del potencial del electrodo, e) mineralización de compuestos orgánicos, R, a través de los [•] OH, f) evolución de O _{2(g)} por la oxidación del H ₂ O ₂ .	22
Fig. 2.1	Imágenes de AFM del (a) BDD-Nb nuevo y (b) BDD-Nb nuevo luego de ser limpiado. En la parte inferior se muestran las pruebas de c-AFM, (c) del BDD-Nb nuevo y (d) del BDD-Nb nuevo luego de limpiado.	34
Fig. 2.2.	Espectro Raman de un electrodo de BDD-Nb nuevo y de un electrodo de BDD-Nb usado, (usado en los estudios electroanalítico de la ORR a H ₂ O ₂).	36
Fig. 2.3.	Espectros de XPS del BDD-Nb nuevo (izquierda) y usado (derecha)	36
Fig. 2.4.	Ventanas de potencial de trabajo (WPW) del BDD-Nb y del CV en 0.5 M H ₂ SO ₄ , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.	41
Fig. 2.5.	Capacitancia de doble capa (C _{dl}) del BDD-Nb nuevo y usado en diferentes electrolitos, determinados mediante impedancia.	41
Fig. 2.6.	Voltamperometría de corriente muestreada (SCV). Izquierda, aplicación de diferentes valores de potencial en una serie de experimentos. Centro, curvas de corriente-tiempo observadas como respuesta a los valores de potencial aplicado. Derecha, voltamperometría de corriente muestreada.	50
Fig. 2.7.	Respuesta voltamperométrica del BDD-Nb nuevo frente a los sistemas redox Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} , Fe ^{3+/2+} y Ru(NH ₃) ₆ ^{3+/2+} todos 0.1 mM; 1 M de KCl como electrolito; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; grafito como contra electrodo.	51
Fig. 2.8.	Respuesta voltamperométrica del BDD-Nb usado frente a los sistemas redox Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} , Fe ^{3+/2+} y Ru(NH ₃) ₆ ^{3+/2+} todos 0.1 mM; 1 M de KCl como electrolito; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; grafito como contra electrodo.	51
Fig. 2.9.	Reducción mediante SCV de los sistemas redox Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} , Fe ^{3+/2+} y Ru(NH ₃) ₆ ^{3+/2+} todos 0.1 mM; 1 M de KCl como electrolito; BDD-Nb nuevo como electrodo de trabajo; grafito como contra electrodo; el tiempo de muestreo para cada sistema se indica en la figura y cambia con cada sistema.	51
Fig. 2.10.	Oxidación mediante SCV de los sistemas redox Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} , Fe ^{3+/2+} y Ru(NH ₃) ₆ ^{3+/2+} todos 0.1 mM; 1 M de KCl como electrolito; BDD-Nb nuevo como electrodo de trabajo; el tiempo de muestreo para cada sistema se indica en la figura y cambia con cada sistema.	51
Fig. 2.11.	Comportamiento de sistema Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} 0.1 mM a varias revoluciones, electrodo de trabajo RDE-BDD-Nb, contra-electrodo una barra de grafito.	52
Fig. 2.12.	Análisis mediante el método de Iwasita los datos de la Fig. 2.11.	52
Fig. 3.1.	Voltamperometría lineal de la ORR en 0.1 M HClO ₄ en BDD depositadas a partir de diferentes mezclas de gases precursor C/H. Velocidad de barrio 1 mV s^{-1} .	62
Fig. 3.2.	Voltamperometría lineal de la ORR en 0.1 M KOH en BDD depositadas a partir de diferentes mezclas de gases precursor C/H. Velocidad de barrio 1 mV s^{-1} .	62
Fig. 3.3.	ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 2.0, un contra-electrodo de Pt, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	67
Fig. 3.4.	Tratamiento mediante Koutecky-Levich de los datos de la Fig. 3.3 para determinar j_k Inserto, tratamiento de Tafel utilizando j_k para determinar los parámetros cinéticos j_0 y α , en el intervalo de potencial de -0.46 a -0.49 V.	67

Fig. 3.5.	ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 3.0. Contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	67
Fig. 3.6.	Tratamiento mediante Koutecky-Levich de los datos de la Fig. 3.5 para determinar j_k Inserto, tratamiento de Tafel utilizando j_k para determinar los parámetros cinéticos j_0 y α , en el intervalo de potencial de -0.58 a -0.63 V.	67
Fig. 3.7.	ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 4.4. Contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	68
Fig. 3.8.	Tratamiento mediante Koutecky-Levich de los datos de la Fig. 3.7 para determinar j_k Inserto, tratamiento de Tafel utilizando j_k para determinar los parámetros cinéticos j_0 y α , en el intervalo de potencial de -0.7 a -0.55 V.	68
Fig. 3.9.	ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 8.9. Contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	68
Fig. 3.10.	Tratamiento mediante Koutecky-Levich de los datos de la Fig. 3.9 para determinar j_k Inserto, tratamiento de Tafel utilizando j_k para determinar los parámetros cinéticos j_0 y α , en el intervalo de potencial de -0.9 a -0.97 V.	68
Fig. 3.11.	ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 8.9, un contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	69
Fig. 3.12.	ORR en un RDE-BDD a diferentes valores de pH, cuando $\omega = 1000 \text{ rpm}$, contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	70
Fig. 3.13.	ORR en un RDE-BDD a diferentes valores de pH, cuando $\omega = 1000 \text{ rpm}$, contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ($E^{\circ}(\text{pH} = 0) = 0.453 \text{ V vs. SCE}$) que en medio alcalino, $E^{\circ}(\text{pH} = 13) = -0.318 \text{ V vs. SCE}$).	70
Fig. 3.14.	Tratamiento de Tafel de los datos de la Fig. 3.13, se tomaron corrientes mayores a 0.2 mA cm^{-2} para el tratamiento de Tafel.	70
Fig. 4.1.	Esquema de la celda tipo H con compartimentos separados	80
Fig. 4.2.	Voltamperograma de la reducción de $\text{O}_{2(\text{g})}$ saturado en una disolución de pH 2 (NaHSO_4 0.04 M / Na_2SO_4 0.05 M); WE = DDB, CE = Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1000 \text{ rpm}$, V = 20 mL, T = 25 °C.	82
Fig. 4.3.	Curva del E_{cat} vs. j aplicada al cátodo de DDB, pH 2 (NaHSO_4 0.04 M / Na_2SO_4 0.05 M), CE = DDB, flujo 750 mL min^{-1} , V = 500 mL, T = 23 ± 2 °C.	82
Fig. 4.4.	Producción de H_2O_2 a diferentes valores de densidad de corriente, flujo 750 mL min^{-1} , pH 2 (Na_2SO_4 0.04 M / NaHSO_4 0.05 M), T = 23 ± 2 °C.	83
Fig. 4.5.	Eficiencia de la producción de H_2O_2 (obtenidas de la Fig. 4.4) en función del tiempo a diferentes densidades de corriente.	83
Fig. 4.6.	Curva de la densidad de corriente aplicada al cátodo de DDB vs. E_{cat} obtenido.	84
Fig. 4.7.	Efecto del flujo del catolito en la producción de H_2O_2 manteniendo la j en 1.5 mA cm^{-2} , pH 2 (0.04 M Na_2SO_4 / 0.05 M NaHSO_4), T = 23 ± 2 °C.	85
Fig. 4.8.	Eficiencia de la producción de H_2O_2 (obtenidos de la Fig. 4.7) en función del tiempo a diferentes flujo de electrolito y con $j = 1.5 \text{ mA cm}^{-2}$.	85
Fig. 4.9.	Producción de H_2O_2 en el sistema acoplado (a) y en el sistema no acoplado (b), a diferentes densidades de corriente, flujo 1000 mL min^{-1} , pH 2 (Na_2SO_4 0.04 M / NaHSO_4 0.05 M), T = 23 ± 2 °C.	87
Fig. 4.10.	Eficiencia de la producción de H_2O_2 en el proceso acoplado (a) y en el sistema no acoplado (b), a diferentes densidades de corriente, flujo 1000 mL min^{-1} , pH 2 (Na_2SO_4 0.04 M / NaHSO_4 0.05 M), T = 23 ± 2 °C.	88
Fig. 4.11.	a) E_{cell} , b) E_{anod} y c) E_{cat} promedios vs. la densidad de corriente aplicada en el proceso acoplado.	88
Fig. 4.12.	Porcentaje de remoción de fenol en el sistema acoplado (a) y en el sistema no	90

- acoplado (b), a diferentes densidades de corriente, $C_{0\text{fenol}} 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo 1000 mL min^{-1} , pH 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0.04 \text{ M} / \text{NaHSO}_4 0.05 \text{ M}$), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Fig. 4.13.** Cinética de degradación de fenol en el sistema acoplado (a) y en el sistema no acoplado (b), a diferentes densidades de corriente, $C_{0\text{fenol}} 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo 1000 mL min^{-1} , pH 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0.04 \text{ M} / \text{NaHSO}_4 0.05 \text{ M}$), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. 91
- Fig. 4.14.** Porcentaje de remoción del COT durante la degradación de fenol en el sistema acoplado (a) y en el sistema no acoplado (b), a diferentes densidades de corriente, $C_{0\text{fenol}} 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo 1000 mL min^{-1} , pH 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0.04 \text{ M} / \text{NaHSO}_4 0.05 \text{ M}$), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. 92
- Fig. 4.15.** Porcentaje de remoción de la DQO durante la degradación de fenol en el sistema acoplado (a) y en el sistema no acoplado (b), a diferentes densidades de corriente, $C_{0\text{fenol}} 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo 1000 mL min^{-1} , pH 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0.04 \text{ M} / \text{NaHSO}_4 0.05 \text{ M}$), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. 92
- Fig. 4.16.** Barrido mediante UV-Vis a diferentes tiempos durante la degradación de fenol en el sistema acoplado (a) y en el sistema no acoplado (b), $C_{0\text{fenol}} 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo 1000 mL min^{-1} , $j = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0.04 \text{ M} / \text{NaHSO}_4 0.05 \text{ M}$), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. 93

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
BDD-Nb	Diamante Dopado con Boro deposita sobre Nb
BQ	Benzoquinona
CVD	Deposición de vapor químico
C_p	Calor específico
C-sp ³	Carbono sp ³
C-sp ²	Carbono sp ²
C_{dl}	Capacitancia de doble capa
C/H	Carbono/Hidrógeno
COT	Carbono Orgánico Total
CE	Contra electrodo
CH ₂ O ₂	Concentración de peróxido de hidrógeno
c-AFM	AFM conductiva
C*	Concentración de la especie electroactiva en mol cm ⁻³
DOS	Densidad de estados
DQO	Demanda Química de Oxígeno
D	Coefficiente de difusión en cm ² s ⁻¹
ESCA	Espectroscopía de electrones para análisis químico
E_{cell}	Potencial de la celda
E_{cat}	Potencial de media celda catódica
E_{anod}	Potencial de media celda anódico
$E^{\circ'}$	Potencial formal en voltios (V)
F	Constante de Faraday igual a 96485 C mol ⁻¹
GSSG	Disulfuro de Glutación
GC	Carbón Vítreo
HF-CVD	Hot-Filament Chemical Vapor Deposition
HOPG	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
HQ	Hidroquinona
j_k	Densidad de corriente bajo un control cinético
$j_{l,c}$	Densidad de corriente límite
k^0	Constante heterogénea de velocidad estándar en el equilibrio en cm s ⁻¹
$k_f(E)$	Constante de velocidad en función del potencial
MP-CVD	Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition
MCD	Diamante Microcristalino
N	Número de electrones que participan en el paso determinante de la reacción en la ecuación de Tafel, y en la ecuación de Koutecky-Levich es el número total de electrones que participan en el proceso redox
ORR	Reacción de Reducción de Oxígeno
PBS	Phosphate Buffer Solution
PCD	Diamante Policristalino

PhOH	Fenol
PsOA	Procesos de Oxidación Avanzada
R	Constante universal de los gases, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
rpm	Revoluciones por minuto
rad	Radianes
T	Temperatura de experimentación en grados Kelvin (K)
UNCD	Diamante Ultra-Nano-Cristalino
SEM	Scanning Electron Microscopy
SHE	Standard Hydrogen Electrode
SCV	Sampled Current Voltammetry
UV-Vis	Ultravioleta visible
XRD	X-ray Diffraction
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
WPW	Working Windows Potential
WE	Work Electrode
A	Coeficiente de simetría
N	Viscosidad cinemática, en medio acuoso es igual a $0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Ω	Velocidad angular en rad s^{-1}
H	Sobre-potencial en Voltios (V) igual ($E - E^{o'}$)

Resumen

Este trabajo de investigación se dividió en tres partes: (i) caracterización de un electrodo de BDD-Nb nuevo y un usado (usado en los estudios electroanalíticos de la reacción de reducción de oxígeno, ORR) mediante espectroscopía Raman, XPS y técnicas electroquímicas determinando la ventana de potencial de trabajo, capacitancia de doble capa y respuesta electroquímica frente a los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, (ii) estudio electroquímico de la ORR de $\text{O}_{2(\text{g})}$ a H_2O_2 en todo el intervalo de pH, utilizando un electrodo de disco rotatorio de BDD-Nb y finalmente, (iii) escalamiento a nivel laboratorio (500 mL) utilizando una celda tipo H con compartimentos separados la producción de H_2O_2 en las mejores condiciones encontradas en el estudio electroanalítico. En este último estudio, se acopló de manera simultánea la producción catódica de H_2O_2 a la degradación anódica de fenol en la misma escala de laboratorio.

El BDD-Nb presenta una ventana de trabajo de potencial (WPW por sus siglas en inglés) de 2.6 V vs. SCE, que es mucho mayor comparado con la del carbón vítreo (GC, por sus siglas en inglés) de ~1.5 V. La C_{dl} del BDD-Nb nuevo (entre 2.5 y 5 $\mu\text{F cm}^{-2}$) y del BDD-Nb usado (entre 8.0 y 11.5 $\mu\text{F cm}^{-2}$) es mucho menor comparada con la del GC (30 y 35 $\mu\text{F cm}^{-2}$). Esto significa que la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los electrodos sigue el siguiente orden, GC >> BDD-Nb usado > BDD-Nb nuevo. Los parámetros cinéticos α , β , ΔE y k° se determinaron para los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ tanto en el electrodo de BDD-Nb nuevo como en el BDD-Nb usado mediante el método de Nicholson R., voltamperometría de corriente muestreada (SCV, por sus siglas en inglés) y mediante el método de Iwasita T.. Se encontró que las tres metodologías son complementarias para obtener estos parámetros. Sin embargo, el método de Iwasita T. es el más confiable ya que en éste se tiene un control adecuado de la transferencia de masa. Para los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ los valores de k° varían en aproximadamente un orden de magnitud entre el BDD-Nb nuevo y el BDD-Nb usado, debido a que estos dos sistemas redox son muy sensibles a la presencia de grupos funcionales oxigenados in la superficie del electrodo (sistemas de esfera interna). La concentración de los grupos funcionales en la superficie del BDD-Nb usado era mayor que en el BDD-Nb nuevo de acuerdo a resultados de XPS. Esto justifica la variación en los valores de k° para los sistemas $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$. Lo anterior significa que el BDD-Nb usado efectivamente sufre una modificación superficial con un incremento de grupos funcionales oxigenados que repercusiones directamente en la catálisis de cualquier reacción de esfera interna en estudio.

En el estudio de la ORR en todo el intervalo de pH se encontró que α disminuyen al aumentar el pH. Por lo que, en medio ácido la ORR a H_2O_2 presenta un mecanismo de reacción con menos complicaciones que en medio alcalino. A pesar de que en medio alcalino la ORR es más rápida ($j_0(\text{pH} = 11.3) = 4.06 \times 10^{-06} \text{ A cm}^{-2}$, vs. $j_0(\text{pH} = 2.0) = 5.10 \times 10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$), termodinámicamente ésta reacción no se favorece, por lo que es más demandante de energía, debido a que el valor de E° es más negativo en medio alcalino que en medio ácido ($E^\circ(\text{pH} = 0) = 0.453 \text{ V vs. SCE}$ y $E^\circ(\text{pH} = 13) = -0.318 \text{ V vs. SCE}$). A $\text{pH} = 2.0$ se obtuvo una buena selectividad entre la ORR a H_2O_2 y la ORR a H_2O , por lo que en este valor de pH se llevó a cabo el escalamiento de la producción de H_2O_2 .

El escalamiento de la ORR a H_2O_2 en medio ácido se efectuó en una celda tipo H con compartimentos separados (500 mL) por una membrana catiónica (Nafion® 424) y se acopló a la degradación anódica simultánea de fenol. En ambos procesos (anódico y catódico) se utilizaron electrodos de BDD-Nb. Se evaluó el efecto de la densidad de corriente y del flujo del catolito en la producción de H_2O_2 en el cátodo; el flujo del anolito siempre fue el mismo que el del catolito. Utilizando un flujo de 1000 mL min^{-1} se llevó a cabo el proceso acoplado de la producción de H_2O_2 y la degradación de 100 ppm de fenol a tres densidades de corriente 1.5, 2.0 y 2.5 mA cm^{-2} . Se encontró que la mayor producción de H_2O_2 (250.1 ppm) fue a una densidad de corriente de 1.5 mA cm^{-2} en el sistema acoplado a la degradación del fenol, luego de 540 min de electrólisis, siendo la más alta reportada a la fecha en medio ácido. La mineralización total de 100 mg L^{-1} de fenol se alcanzó en menor tiempo a una densidad de corriente de 2.5 mA cm^{-2} , pero esto provoca una disminución en la producción de H_2O_2 . El proceso electroquímico acoplado se presenta como una muy buena alternativa para aprovechar al máximo el consumo energético utilizando ambos electrodos con reacciones útiles en química ambiental.

Palabras claves: Electrodo de diamante dopado con boro (BDD), Reacción de reducción de oxígeno (ORR), Degradación de fenol, Producción de H_2O_2 .

Abstract

This research was divided into three parts: (i) characterization of new and used (used in the oxygen reduction reaction, ORR, electroanalytical studies) BDD-Nb electrode by Raman spectroscopy, XPS and electrochemical techniques determining the working potential window (WPW), double-layer capacitance (C_{dl}) and electrochemical response to the redox systems $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ and $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, (ii) electrochemical study of the ORR to H_2O_2 throughout the whole pH range, using a BDD-Nb rotating disk electrode and finally, (iii) scale-up at laboratory level using an H type cell with separate compartments (500 mL) for the H_2O_2 production in the best conditions found previously during electroanalytical studies. Then it was subsequently coupled the H_2O_2 production to the simultaneous anodic phenol degradation at the same laboratory scale.

The BDD-Nb showed a WPW of 2.6 V, which is much larger compared with GC (~1.5 V vs. SCE). The C_{dl} of the BDD-Nb new (between 2.5 and 5 $\mu\text{F cm}^{-2}$) and the BDD-Nb used (between 8.0 and 11.5 $\mu\text{F cm}^{-2}$) is much lower compared with that of the GC (30 and 35 $\mu\text{F cm}^{-2}$). This means that the amount of oxygenated functional groups on the surface of the electrodes follow this order, GC >> BDD-Nb used > BDD-Nb new. Kinetic parameters α , β , ΔE y k° were determined for three redox systems ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$) on both electrodes the BDD-Nb new and BDD-Nb used, using Nicholson R. method, sampled current voltammetry (SCV) and Iwasita T. method. It was found that the three methodologies can be complementary to obtain these parameters. However, Iwasita T. method is the most reliable since in this method there is a proper control of mass transfer. For the redox systems $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ and $\text{Fe}^{3+/2+}$ the values of k° vary in roughly an order of magnitude between the BDD-Nb new and the BDD-Nb used, because these two redox systems are very sensitive to the presence of oxygenated functional groups on the surface of the electrode (inner sphere mechanism).

It was determined that the two systems $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ and $\text{Fe}^{3+/2+}$ are sensitive to the oxygen-containing functional groups on electrode surface (inner sphere systems), while the system $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ is insensitive to these species (outer-sphere system). The concentration of the functional groups on the surface of the BDD-Nb used was higher than in the BDD-Nb new according to XPS results. This is justification of the variation in the values of k° for systems $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ and $\text{Fe}^{3+/2+}$ between both electrodes. Beside, this means that the BDD-Nb used suffers an oxidative surface modification with an increase of oxygenates functional groups, that impact directly on the catalysis of any reaction with inner sphere mechanism.

In the study of the ORR in the entire pH range it was found that α decrease with increasing pH. Therefore, in an acid medium the ORR to H_2O_2 presents a reaction mechanism with fewer complications than in alkaline medium. Although in alkaline medium the ORR is faster ($j_{0(\text{pH} = 11.3)} = 4.06 \times 10^{-06} \text{ A cm}^{-2}$ vs. $j_{0(\text{pH} = 2.0)} = 5.10 \times 10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$), this reaction is not favored thermodynamically, for that is more energy demanding, due to the value of E° is more negative in alkaline medium than in an acid medium ($E^\circ_{(\text{pH}=0)} = 0.453 \text{ V vs. SCE}$ y $E^\circ_{(\text{pH} = 13)} = -0.318 \text{ V vs. SCE}$). At pH = 2.0 it was obtained a good selectivity between the ORR to H_2O_2 and the ORR to H_2O , so that in this pH value, it was carried out scaling H_2O_2 production.

Finally, the reduction of $\text{O}_{2(\text{g})}$ to H_2O_2 in acidic media was performed in an H-type divided cell (500 mL) separated with a cationic membrane (Nafion 424), and was coupled to the anodic simultaneous degradation of phenol (PhOH). BDD-Nb electrodes were used as anode and cathode in this process. It was evaluated the current density effect and the electrolyte flux on the H_2O_2 production; the flux was the same in the catholyte and the anolyte. Using a flux of 1000 mL min^{-1} it was studied the coupled processes ORR and phenol degradation at three current densities 1.5, 2.0 y 2.5 mA cm^{-2} . The best production of H_2O_2 using the paired system was 250.1 mg L^{-1} at 1.5 mA cm^{-2} after 540 min of electrolysis, the highest reported to date for BDD electrode in acidic media. To fasten the total mineralization of 100 mg L^{-1} of PhOH in the paired system it was required a higher current density (i.e., 2.5 mA cm^{-2}), nevertheless the H_2O_2 production decreased. The coupled electrochemical process is an alternative to take advantage to maximal of the energetic consumption, due to the fact that both electrodes are used in useful reactions in environmental chemistry.

Keywords: Boron doped diamond (BDD) electrode, Oxygen reduction reaction (ORR), Degradation of phenol, Production of H_2O_2 .

Planteamiento del Problema

El H_2O_2 es un oxidante químicamente verde, que se puede utilizar de manera directa o indirecta (reacción de Fenton) en el tratamiento de aguas residuales. Su producción es muy bien conocida por vía electroquímica utilizando diferentes materiales de electrodo incluyendo algunas variedades de carbón. Sin embargo, producir H_2O_2 directamente en aguas contaminadas es complicado debido a la pasivación y ensuciamiento de los materiales de electrodo, por lo que utilizar el electrodo de BDD-Nb es una alternativa que surge luego de conocer sus propiedades físicas y químicas. Un proceso electroquímico rentable deberá de emplear ambas reacciones electroquímicas que ocurren durante su operación, por lo que si se aprovecha la reacción catódica, también deberá de poderse aprovechar la anódica.

Hipótesis

La producción en continuo de H_2O_2 vía la reducción de O_2 en un cátodo de diamante dopado con boro-Nb (BDD-Nb), puede llevarse a cabo simultáneamente con la degradación oxidativa de fenol en compartimentos separados, permitiendo utilizar eficientemente la energía eléctrica suministrada.

Objetivo General

Caracterizar el electrodo de BDD-Nb mediante técnicas espectroscópicas, microscopía y electroanalíticas, y utilizarlo en la reacción de reducción de O_2 para la producción en continuo de H_2O_2 en medio ácido, acoplando a esta reacción la oxidación avanzada de fenol, y así aprovechar eficientemente la energía eléctrica suministrada.

Objetivo Particulares

Caracterizar el electrodo de BDD-Nb mediante técnicas espectroscópicas (Raman y XPS), microscopía AFM-c y electroquímicamente para conocer las propiedades superficiales físicas (*morfología y orientación cristalográfica*), químicas (*tipo de carbón superficial, C-sp²/C-sp³*) y electroquímicas (*ventana de potencial de trabajo, capacitancia de doble capa, transferencia de carga de los sistemas redox Fe(CN)₆^{3-/4-}, Fe^{3+/2+} y Ru(NH₃)₆^{3+/2+}*). Para los estudios de la respuesta electroquímica frente a los tres sistemas redox se utilizará voltamperometría cíclica (*método de Nicholson R.*), voltamperometría de corriente muestreada (SCV) y mediante la técnica del electrodo de disco rotatorio (RDE) (*método de Iwasita T.*). Para determinar la capacitancia de doble capa se utilizó espectroscopía de impedancia electroquímica.

Estudiar la reacción de reducción de O₂ (ORR) en medio acuoso en todo el intervalo de pH, desde un punto de vista electroanalítico, utilizando un electrodo de disco rotatorio de BDD-Nb (RDE-BDD-Nb), para determinar la factibilidad y condiciones experimentales óptimas de electrogeneración de H₂O₂ de manera selectiva.

Producir H₂O₂ en las condiciones óptimas encontradas en el estudio electroanalítico, utilizando un macroelectrodo de BDD-Nb (40 cm²) en una celda tipo H (separador Nafión® 417), para generar al menos 150 ppm de H₂O₂, concentración suficiente para aplicaciones ambientales.

Acoplar la producción catódica de H₂O₂ con la degradación por oxidación electroquímica avanzada de fenol en una celda tipo H (separador Nafión® 417), permitiendo así utilizar eficientemente la energía eléctrica suministrada.

Capítulo 1

Marco teórico

1.0 El electrodo de Diamante Dopado con Boro (BDD)

El diamante natural debido a la hibridación sp^3 de los carbonos y a sus enlaces tetraédricos (Fig. 1.1a) presenta muchas propiedades únicas tales como alta resistencia química, dureza extrema, buena conductividad térmica, bajo coeficiente de fricción, etc. (Tabla 1.1). Hoy en día se pueden aprovechar las propiedades del diamante gracias a que se puede sintetizar químicamente, por ejemplo mediante la técnica de *chemical vapor deposition* (CVD). En la tabla 1.1 se comparan las propiedades físicas del diamante artificial crecido mediante CVD y las de un cristal natural de diamante. El diamante natural (Fig. 1.1a) tiene una extremadamente alta resistividad eléctrica inherente, con una banda prohibida de 5.47 eV a $T = 300$ K, por lo que, no se puede utilizar como un material de electrodo. Sin embargo, al ser dopado por ej. con boro (dopado *tipo-p*), se obtiene el diamante dopado con boro (BDD) que es un conductor (Fig. 1.1c). El dopaje con boro permite introducir un estado “midgap”, ~ 360 meV por encima de la banda de valencia, que mejora la conductividad y la transferencia de electrones [1]. La concentración de boro 10^{18} - 10^{21} átomos cm^{-3} reduce la resistividad de la película de diamante de 10^4 a $10^{-2} \Omega$, respectivamente.

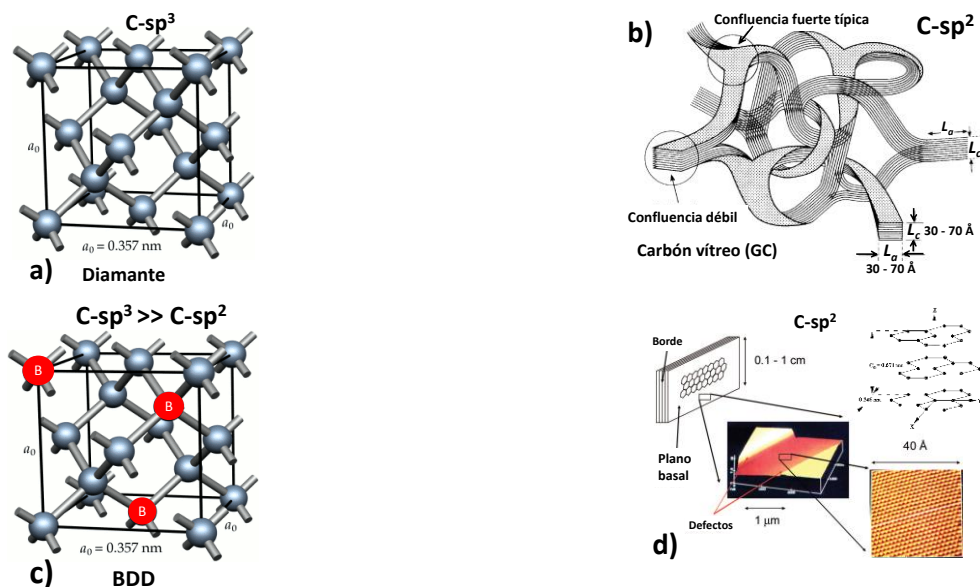


Fig. 1.1. (a) Estructura cristalina del diamante ($C-sp^3$), (b) estructura tridimensional del GC ($C-sp^2$) [2], (c) estructura cristalina del BDD, (d) estructura cristalina del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)[3].

Tabla 1.1. Propiedades del diamante crecido por CVD y de un monocristal de diamantes naturales [4].

Propiedades	Diamantes obtenidos por CVD	Monocristal de diamante natural
Densidad, g cm ⁻³	2.8 – 3.51	3.515
Calor específico (C _p), a 300 K, J mol ⁻¹	6.195	6.195
Conductividad térmica, 15 °C, W mK ⁻¹	2100	2200
Expansión térmica (10 ⁻⁶ / °C entre 25 – 200 °C)	2.0	0.8 – 1.2
Índice de refracción a 10 μm	2.34 – 2.42	2.40
Band gap, eV	5.45	5.45
Resistividad eléctrica, Ω cm	10 ¹² – 10 ¹⁶	10 ¹⁶
Constante dieléctrica (45 MHz – 20 GHz)	5.6	5.7
Fuerza dieléctrica, V cm ⁻¹	10 ⁶	10 ⁶
Tangente de pérdida (45 MHz – 20 GHz)	<0.0001	n.a.
Movilidad de cargas (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1350 – 1500	2200
Electrones (n) huecos (p)	480	1600
Módulo de Young, GPa	820 – 900	910 - 1250
Resistencia a la compresión, GPa		8.68 – 16.53
Coefficiente de Poisson		0.1 – 0.16
Dureza Vickers, GPa	50 – 100	57 – 104
Coefficiente de fricción en aire	0.035 – 0.3	0.05 – 0.15

En los últimos años, los electrodos de BDD han sido un foco importante de investigación y con ellos se han desarrollado una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas y electroquímicas. El impulso detrás de estos esfuerzos se pueden atribuir a sus características particulares como: amplia ventana de potencial de trabajo (WPW, Working Potential Window), baja capacitancia de doble capa (C_{dl}), resistencia química y mecánica (alta resistencia a la pasivación debido a la escasa y débil adsorción de moléculas polares), gran reproducibilidad y estabilidad a largo plazo, estabilidad morfológica y microestructural a elevados potenciales y carga tanto anódico (804 A h cm⁻²) como catódico y finalmente una buena biocompatibilidad (sustrato ideal para biosensores) [4, 5]. Todo lo anterior es consecuencia de la alta estabilidad de los enlaces de carbono sp³ (C-sp³) (Fig. 1.1a).

El alto sobrepotencial de evolución de oxígeno e hidrógeno en el electrodo BDD (Fig. 1.2) fue informado por primera vez por Pleskov *et al.* [6]. Un estudio mediante voltamperometría en estado

estacionario del electrodo de BDD en 0.5 M de H_2SO_4 a una velocidad de barrido (v) de 0.1 V s^{-1} presenta una amplia WPW que va desde $-1.1 \text{ V} - +2.35 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Esta ventana de potencial ($\sim 3 - 3.5 \text{ V}$) ha permitido llevar a cabo reacciones electroquímicas (de oxidación y reducción) en medio acuoso (Fig. 1.3) que antes no fueron posibles en otros materiales a base de carbono (ej., GC, HOPG, etc.), debido a que sobre éstos la evolución electroquímica de $\text{O}_{2(\text{g})}$ e $\text{H}_{2(\text{g})}$ es muy rápida [7-14]. Por lo que, los electrodos de BDD han sido ampliamente estudiados en diferentes áreas como detectores electroquímicos de analitos que no son factibles de detectar (Fig. 1.3) con los materiales de electrodo convencionales (ej. Pt, Au, GC, etc.) [15]. Los materiales a base de carbón como HOPG y GC con hibridación sp^2 (Figs. 1b y 1d) son más baratos y pueden ofrecer un sobrepotencial de evolución de $\text{O}_{2(\text{g})}$ relativamente grande, sin embargo, estos electrodos son muy vulnerables a la oxidación superficial, ensuciamiento y pasivación; estos reaccionan con el oxígeno y agua para formar grupos funcionales oxigenados superficiales como fenol, lactonas, carbonilo, éter y carboxilatos en potenciales positivos [16]. Estos grupos funcionales provocan cambios significativos en la adsorción, la cinética de transferencia de electrones y electrocatálisis, debido a que las interacciones entre la superficie y el adsorbato están gobernados por interacciones dipolo-dipolo, dipolos inducidos, efectos hidrofóbicos, interacción electrostática, y enlace covalente. Por lo tanto, se requiere una limpieza adecuada y acondicionamiento de la superficie entre cada experimento, esto los ha convertido en materiales poco adecuados para aplicaciones a largo plazo o en aplicaciones de monitoreo *in situ*. En contraste, los electrodos de BDD sufren una escasa modificación superficial al ser expuestos a aire y agua, a menos que se trabaje en potenciales mayores a la WPW, donde se ha demostrado que la modificación superficial es posible fácilmente [5, 17]. Sin embargo, debido a la gran estabilidad a largo plazo y a la gran WPW, el BDD ha facilitado la detección y/o cuantificación de especies en disolución sin la interferencia de la evolución de $\text{O}_{2(\text{g})}$ (en oxidación) e $\text{H}_{2(\text{g})}$ (en reducción).

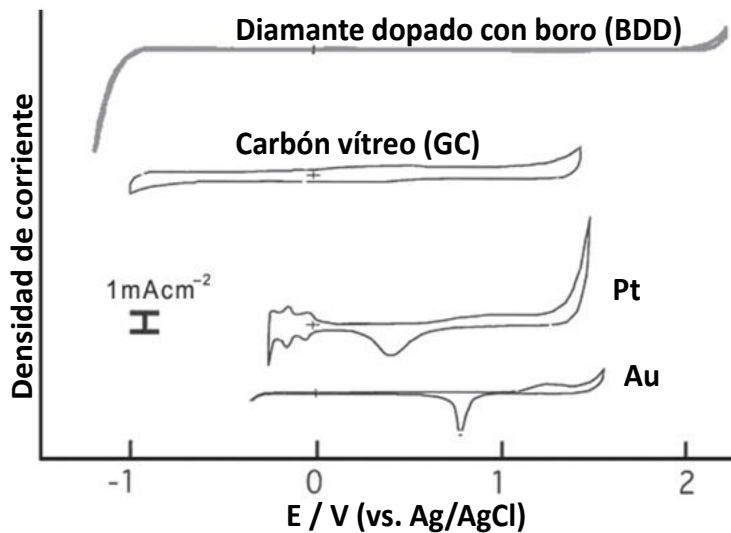


Fig. 1.2. Voltamperogramas de diferentes electrodos, en 0.5 M H₂SO₄ y $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ [18].

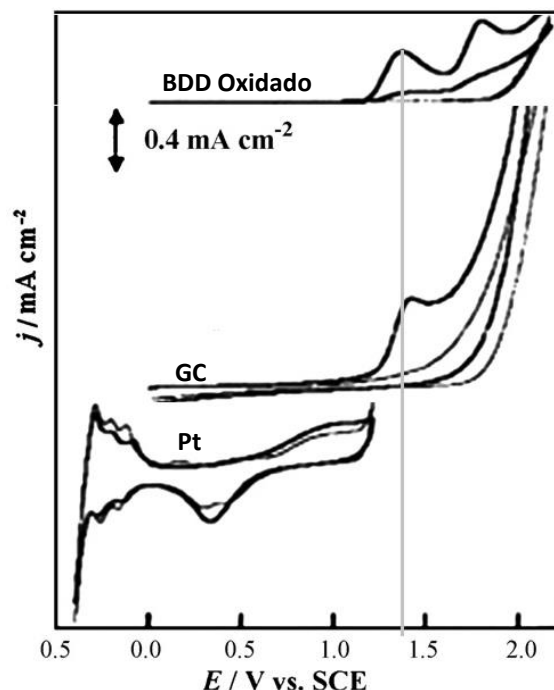


Fig. 1.3. Voltamperogramas para 1 mM de disulfuro de glutatión (GSSG) en una disolución amortiguadora de pH 2, en electrodos de BDD, GC, y Pt. La $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. La línea delgada es el blanco [15].

La C_{dl} y la WPW son propiedades únicas de cada material de electrodo, y son muy útiles para examinar las propiedades fisicoquímicas superficiales de cualquier electrodo. En el caso del BDD la respuesta electroquímica (C_{dl} y la WPW) es altamente sensible a la presencia de carbono no diamante (amorfo o grafítico) [14, 19-23]. Dependiendo de las condiciones de crecimiento de las películas de BDD (proporción de C/H, flujo del precursor, gas de arrastre utilizado (H_{2(g)} o Ar)) y del protocolo de enfriamiento pos-deposición, la proporción de las impurezas de carbono no diamante cambia o pueden existir (i) como una capa reconstruida en la superficie, (ii) como defectos extendidos dentro del cristal de diamante, y/o (iii) como defecto intercrystalino; en su mayoría constituido por dominios de grafito que podrían jugar un rol importante siendo centros electrocatalíticos y dando lugar a la formación de grupos funcionales en la superficie del electrodo. Las impurezas de C-sp² tienden a formarse en los límites de grano y en los defectos cristalinos durante el crecimiento del BDD mediante CVD. Una película típica de alta calidad de BDD presenta una característica voltamperométrica plana (sin picos) entre -500 - +1200 mV SCE (en pH ácido o neutro) y una capacitancia de ~10 veces menor que el GC pulido (Fig. 1.4) [14, 19-23]. La baja corriente capacitiva y el corto tiempo de estabilización de la

corriente de fondo en cronoamperometría hace que el electrodo de BDD tenga una gran sensibilidad para la detección de concentraciones muy bajas (límites de detección muy bajos, Fig. 1.5).

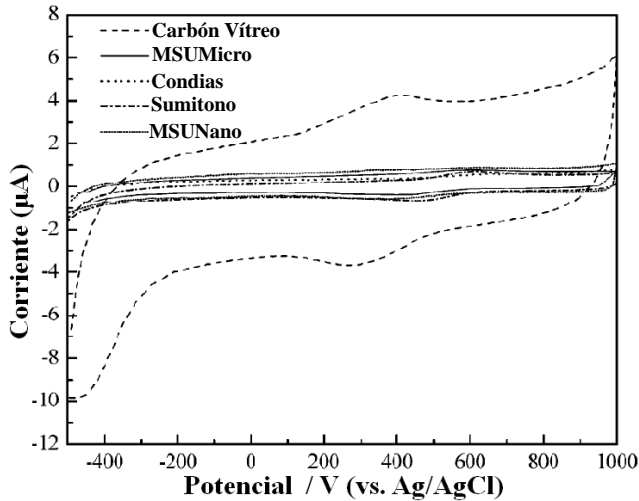


Fig. 1.4. Voltamperogramas para el GC y cuatro tipos de electrodos de diferentes procedencia en 0.1 M HClO₄. $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, área geométrica de 0.2 cm^2 [23].

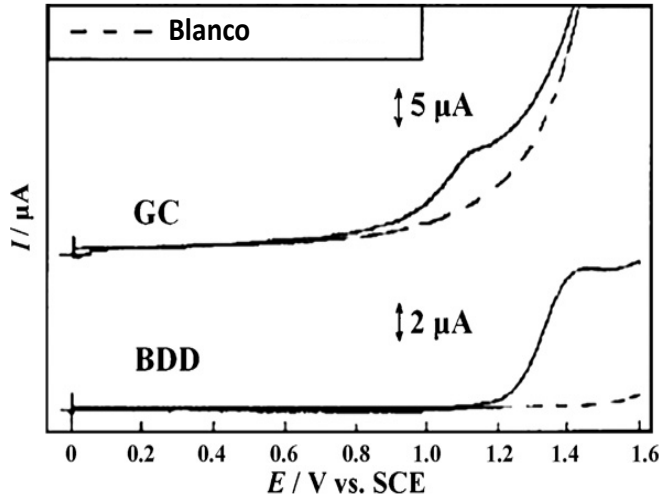


Fig. 1.5. Voltamperometría lineal para 100 μM histamina en 0.1 PBS (phosphate buffered saline) de pH 7 en los electrodos de GC (0.196 cm^2) y BDD (0.189 cm^2). $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ [15, 24].

En el caso de los halógenos, se ha encontrado que algunos halogenuros (ej.: I^- , Br^- y Cl^-) y los halógenos correspondientes (I_2 , Br_2 y Cl_2) presentan un alto sobrepotencial de oxidación y de reducción respectivamente sobre el BDD [25], información más detallada de las propiedades electroquímicas de BDD se pueden encontrar en la referencia [6].

1.1 Síntesis de materiales de diamante dopados

Termodinámicamente, a menos de que la presión sea 15 000 veces superior a la presión atmosférica, la transformación espontánea de grafito a diamante no es factible. Por lo tanto, no se hizo ningún intento para crecer diamantes a baja presión antes de la década de 1980s. Hoy en día, la deposición de películas de diamante mediante CVD a baja presión se puede realizar bajo condiciones de activación apropiadas, tales como: la activación por filamento caliente, plasma generado mediante corriente continua a baja

presión, plasma RF o descargas de microondas, calentamiento por plasma DC o RF a presión atmosférica, e incluso con llama de combustión [4].

Como se señaló anteriormente, el diamante natural tiene una banda prohibida de más de 5 eV y resistividades en el orden de $10^{20} \Omega \text{ cm}$, es un aislante eléctrico y no se puede utilizar como un material de electrodo. Aunque el diamante no sea un conductor; se le puede volver conductor mediante templado en vacío, dopaje por transferencia de superficie o mediante dopado con boro durante su construcción, que es la metodología más comúnmente usada y reproducible. El boro es un transportador de carga con una baja energía de activación de 0.37 eV, que permite formar un semiconductor tipo-p, conocido como BDD [4]. Al cambiar el tipo de dopante también se pueden lograr semiconductores de diamante tipo-n, que pueden ser preparados utilizando fósforo (energía de activación del portador de cargas 0.6 eV) [26, 27], nitrógeno (energía de activación del portador de cargas 1.6-1.7 eV) [4, 26] o azufre como dopantes [26, 28]. Co-dopados de películas finas de diamante con boro-nitrógeno o boro-azufre también son factibles (el azufre no se puede introducir en la ausencia de boro) [26, 28]. Además, se pueden construir cuatro tipos de electrodos de diamante conductores (Fig. 1.6): (a) una película de diamante dopado depositado directamente sobre un sustrato conductor, (b) un electrodo con una capa intermedia (a menudo es el correspondiente metal carburo del sustrato) entre la película de diamante y el sustrato, (c) un electrodo incrustado con partículas de diamante dopadas, y (d) partículas de diamante inmobilizados en una capa aislante.

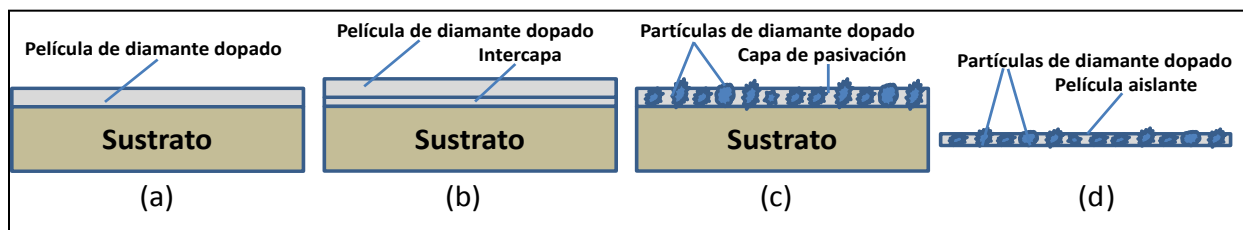


Fig. 1.6. Esquema de los diferentes tipos de electrodos de diamante actualmente en uso: **a)** película delgada de diamante dopado sin capa intermedia (a menudo es el correspondiente metal carburo del sustrato) entre el sustrato y la película de diamante, **b)** película delgada de diamante dopado con capa intermedia entre el sustrato y la película de diamante, **c)** electrodo incrustado con partículas de diamante dopado, partículas inmobilizadas en un sustrato conductor con la superficie pasivada, **d)** electrodo de partícula de diamante dopado, las partículas inmobilizadas en una película aislante [4].

Hoy en día, los electrodos BDD de alta calidad tanto nanocristalinos como policristalinos se pueden obtener de diferentes fuentes comerciales. Por ej., los electrodos de BDD de alta calidad policristalinos

están disponibles en CSEM S.A., Suiza. Estos electrodos se preparan mediante hot-filament chemical vapor deposition (HF-CVD) sobre obleas de Si de 0.5 mm espesor y 10 cm de diámetro, éstas deben tener un dopado de tipo-p con una resistividad baja ($0.1 \Omega \text{ cm}$). El tamaño del grano varía desde 200 hasta 800 nm. Tal cual son producidas estas películas, el tamaño promedio de grano de un diamante microcristalino (MCD, 200-300 nm) puede ser de hasta ~ 250 nm en comparación con ~ 40 nm para las películas de diamante nanocristalino (NCD, 10-60 nm) dependiendo de las condiciones de crecimiento [4].

1.1.1 Deposición de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés)

Para la síntesis de diamante por CVD lo más importante es depositar solo carbono sp^3 y al mismo tiempo suprimir la formación de grafito (C-sp^2) (Figs. 1b y 1d). Esto puede realizarse mezclando grandes cantidades de hidrógeno (gas de arrastre) con bajas concentraciones de un precursor (fuente de carbón, ej. CH_4). Posteriormente se activa la mezcla de gases térmicamente o mediante plasma a 2200-2800 °C. Por lo tanto, todas las técnicas de crecimiento de diamante por CVD se basan en una fase gaseosa no-equilibrada, usando una súper saturación de hidrógeno atómico con una baja concentración del hidrocarburo precursor. Cuando el proceso de calentamiento es asistido por plasma utilizando filamentos calientes, éste toma el nombre de CVD asistida por filamentos calientes (HF-CVD, por sus siglas en inglés) [7, 9, 29] y cuando es asistido por microondas toma el nombre de CVD asistido por microondas (MP-CVD, por sus siglas en inglés) (Fig. 1.7) [30]. Este último (MP-CVD) es más conveniente para la deposición de diamante dopado en superficies pequeñas, mientras que el primero (HF-CVD) con múltiples filamentos se destina para sustratos más grandes. Para la síntesis de BDD, en ambos casos, la fase gaseosa se mantiene entre ~ 10 -50 mbar y consiste de una fuente de carbono en $\text{H}_{2(\text{g})}$ como gas portador (ej. entre 0.5 – 3 % de metano o una mezcla de acetona/metano) y diborano (B_2H_6) como el dopante en $\text{H}_{2(\text{g})}$ [30]. Los átomos de hidrógeno en la cámara de plasma sirven además para formar los enlaces superficiales colgantes (terminación superficial) con el carbono del diamante sintetizado, evitando de esta manera la formación de enlaces- π (C-sp^2), lo que llevaría a la formación de grafito en lugar de crecimiento del diamante. Una reducción de la concentración de hidrógeno al tiempo que aumenta el contenido del hidrocarburo precursor en la cámara de plasma, hace que el crecimiento de las fases no-diamante aumente con una eventual disminución de la fase de diamante (a mayor concentración de C-sp^2 , menor tamaño de cristal, Fig. 1.11a). Después de la activación, el

plasma se deposita sobre un sustrato adecuado manteniéndolo a éste entre 750 a 825 °C durante el crecimiento. La temperatura de operación también presenta un efecto significativo sobre la cinética de reacción, en particular en la descomposición endotérmica del metano. A alta temperatura de crecimiento de la película BDD (> 825 °C), se prevé un alto flujo de carbono en la fase gaseosa y un mayor desorden en el crecimiento de la película de BDD, es decir, la probabilidad de la formación de enlaces de C-sp² en la película sería mayor. En contraste, la movilidad de los átomos de carbono sobre la superficie es más lenta a bajas temperaturas (≤ 750 °C). Por lo tanto, el número de sitios abiertos para la formación de diamante es más bajo pero más ordenado, lo que lleva a la formación de diamante con menos C-sp². Sin embargo, el crecimiento es más lento y podría ser más costoso.

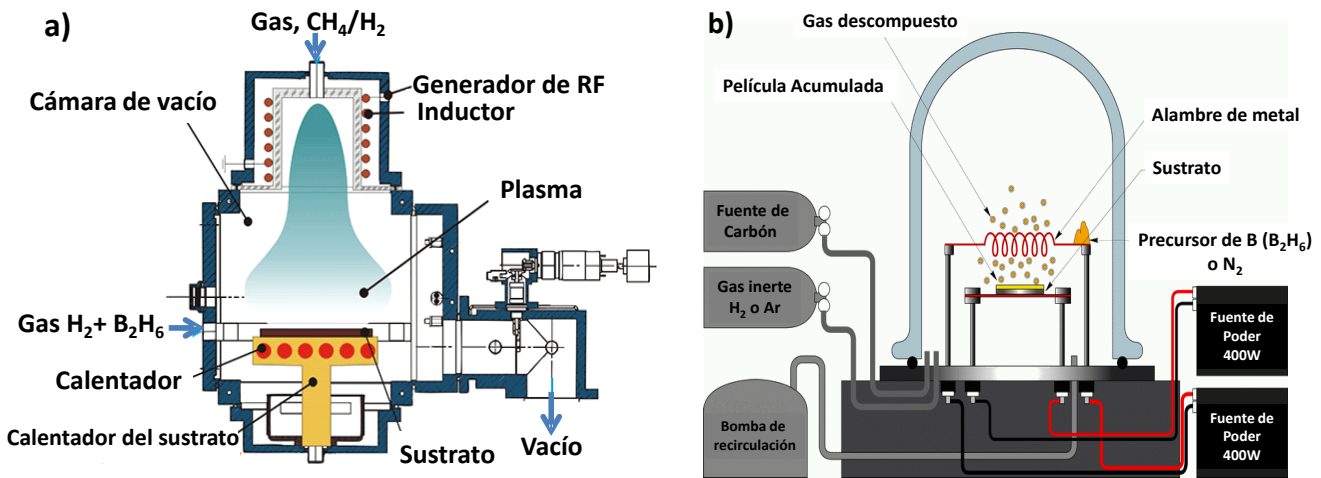


Fig. 1.7. Esquema de un equipo de a) CVD asistido por plasma de microondas (MP-CVD), y b) de un equipo de CVD asistido por filamentos calientes (HF-CVD).

1.2 Diamante microcristalino (MCD) vs. diamante nanocristalino (NCD)

Las películas de diamante crecidas en plasma de hidrógeno son predominantemente diamante microcristalino (MCD), con tamaños de grano de 200–300 nm. La adición de 1 % de oxígeno en un plasma de hidrógeno (una mezcla adecuada de CH₄/H₂ en CVD) aumenta el tamaño de grano de diamante en un intervalo de 300 – 550 nm. Hasta hace poco, las películas de MCD fueron crecidas exclusivamente para aplicaciones de resistencia al desgaste. Sin embargo, la fabricación de dispositivos electrónicos u otras aplicaciones requiere superficies mucho más suaves, lo que implica que los granos de tamaño micro debe ser reducido a nanoescala. Diferentes técnicas para el crecimiento de diamante

nanocristalino (NCD, 10-60 nm) se han reportado en la literatura [31]. Normalmente las películas de NCD pueden ser crecidas usando plasma de Ar/H₂/CH₄ donde el nivel de argón en el plasma es clave en el tamaño del cristal de BDD. Tamaños de grano entre 60 – 2240 nm se pueden obtener con un contenido de argón que va desde 0 a 95 % en el plasma. Películas de NCD con tamaños de grano muy pequeños (< 60 nm) se logran con concentraciones de argón en el plasma > 95 %. Por el contrario, MCD con un tamaño promedio de grano de ~2240 nm se forma principalmente al usar un 60 % de argón en el plasma [32]. La superficie de NCD tiene un mayor concentración de enlaces- π (C-sp²) superficial. Por lo tanto, los NCD exhiben una conductividad mucho más alta que MCD, e incluso el NCD no dopado es ya ligeramente conductor. El diamante ultrananocristalino (UNCD) es otra variedad del BDD, con tamaño de grano fino (3-5 nm) que se puede preparar a partir de un proceso llamado hydrogen-poor deposition [33]. Los UNCD poseen un defecto cristalino muy alto (10 %), por lo tanto, los mecanismos de transporte electrones pueden llegar a ser más complicados y difíciles de explicar con la aproximación clásica de bandas, basada en la red infinita. La adición de diborano (B₂H₆) (300 – 2000 ppm) al plasma permite que se forme una película de diamante conductora del tipo-p. Los UNCD presentan baja movilidad en conducción de tipo salto (hopping-type) y una baja impureza en la banda de conducción y concentraciones muy elevadas de portadores. Por lo tanto, los UNCD sólo pueden ser muy útiles cuando se requieren altas concentraciones de portadores, tales como en electrodos electroquímicos. Una comparación entre NCD y PCD se muestra en la Fig. 1.8.

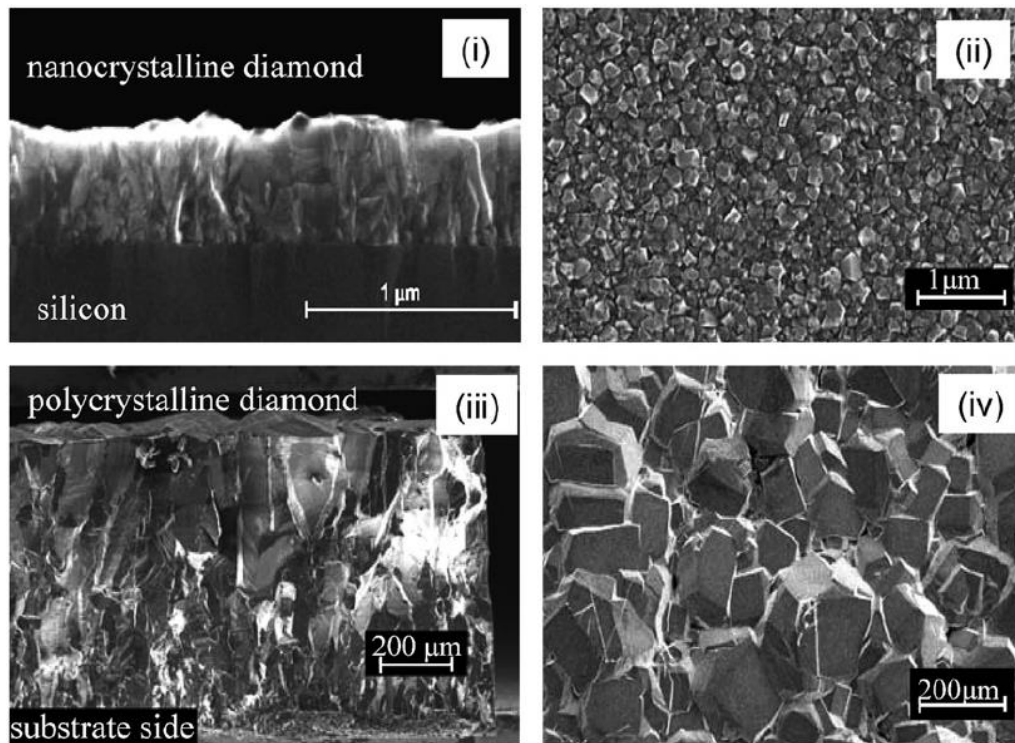


Fig. 1.8. Comparación de diferentes películas de diamante. Diamante nanocrystalino (NCD): (i) estructura del grano; (ii) morfología de la superficie, rugosidad típica en el intervalo de 30-50 nm. Diamante policristalino (PCD): (iii) estructura del grano; (iv) morfología de la superficie de varias decenas de micras [4].

1.3 Sustratos para el crecimiento de electrodos de BDD

Silicio mono-cristalino o policristalino y metales autopasivados incluyendo: titanio, tántalo, tungsteno, molibdeno y niobio se pueden utilizar como sustrato para la deposición de diamante [34], además de otros sustratos a base de carbono como: grafito, carbón vítreo y fibra de carbono. Independientemente del tipo de sustrato utilizado, la superficie debe ser pulida con polvo de diamante o sonicado en una suspensión de nanopartículas de diamante [7]. El recubrimiento con carbono tipo diamante sobre el sustrato es otra posibilidad. Estos cristalitas de diamante resultantes en la superficie del sustrato son los sitios de nucleación para el crecimiento de películas delgadas de diamante mediante CVD, y es un requisito necesario ya que el diamante no efectúa una nucleación natural en un sustrato no-diamante con la excepción del Si. En el Si se forman películas “perfectas” y sin poros. Las obleas de Si(100) tipo-p, son usadas a menudo como sustrato para deposición de películas de diamante, estas simplemente se limpian en una disolución al 2.5 % de HF para eliminar la capa de óxido nativo, quedando listas para la deposición. Sin embargo, la fragilidad de este sustrato limita su uso en muchas

aplicaciones prácticas. Una de las ventajas de usar Si u otros sustratos que son químicamente reactivos, es que se puede eliminar el sustrato por ataque químico, para producir películas de diamante dopadas libres de sustrato o incluso diamante dopado monocristalino [35, 36]. Los sustratos de metal son más favorables en la preparación de electrodos de gran superficie, en el intervalo de metros cuadrados. El Nb es el más adecuado ya que resiste altas temperaturas y atmósferas que contengan hidrógeno. Sin embargo, los electrodos de diamante de gran superficie sobre silicio se pueden preparar mediante una disposición de mosaico de láminas de silicio recubiertas con diamante, y estas a su vez sobre un sustrato metálico con la subsecuente pasivación de las partes metálicas que no están protegidas por el área del silicio recubierto por BDD. Con sustratos de metal, se requiere una capa intermedia (por ej., el correspondiente carburo metálico), a menudo para mejorar la adherencia de la película de diamante y proteger el sustrato del hidrógeno durante la deposición con la mezcla gaseosa (Fig. 1.7). Sin embargo, el principal defecto estructural del BDD no es la adhesión al sustrato, sino es la presencia de carbono no diamante.

1.4 Caracterización superficial de los electrodos de BDD

El tamaño de grano, la morfología, la rugosidad de la superficie y las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de las películas de BDD preparadas mediante CVD, dependen fuertemente del espesor de la película [37, 38]. Generalmente, las películas gruesas poseen tamaños de grano grande con una alta rugosidad de la superficie y una menor cantidad de impurezas de C-sp² comparado con los electrodos de menor tamaño de grano. El C-sp² tiende a formarse en los defectos cristalinos de grano (grain boundaries) durante el proceso CVD. Por lo tanto, las propiedades de las películas de diamante ultranano, nano y policristalino siempre están dominadas por defectos cristalinos de grano que contienen C-sp² (carbono grafítico y amorfo) [39, 40]. La fracción de C-sp² y de defectos cristalinos de grano es dependiente de las condiciones de crecimiento de la película (concentración del precursor en el gas de arrastre [37], tipo del precursor, nivel de dopado [41], tiempo de crecimiento, velocidad de nucleación, etc.), que varía de capa a capa. Los UNCD podrían contener una alta fracción de C-sp² de hasta un 5 % [42]. Para lograr la caracterización de la superficie del BDD depositado se requiere técnicas analíticas como las que se menciona a continuación.

1.4.1 La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés)

La SEM se puede utilizar para investigar la morfología de las películas de diamante dopado tales como: tamaño de grano, la orientación, y la cobertura de la superficie [43]. Una comparación de las micrografías de SEM entre electrodos de BDD nanocristalino y policristalino se muestra en la Fig. 1.8. Las morfologías del diamante incluyen la cúbica $|100|$, la dodecaédrica $|110|$, la octaédrica $|111|$ y otras formas más complicadas [44]. Granos de diamante más o menos tallados se obtienen mediante la síntesis por CVD, debido a la tendencia del sistema a reducir su energía libre mediante la exposición de planos de baja energía superficial. Dichos resultados se anticipan considerando las condiciones de síntesis en CVD de alta temperatura, baja presión, baja velocidad de flujo de metano y un lento crecimiento de grano. La energía superficial teórica por unidad de área de las facetas $|100|$, $|110|$ y $|111|$ son $1.124 \times 10^{25} \text{ J m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$, $7.95 \times 10^{24} \text{ J m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ y $6.49 \times 10^{24} \text{ J m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ respectivamente. El plano $|111|$, con la menor energía superficial, es el plano de grano predominante cuando se crecen películas de diamante mediante CVD. Tales características se pueden observar fácilmente de patrones de difracción de rayos-X (XRD) de las películas de diamante. Películas de diamante dopados obtenidas mediante CVD presentan diferentes tamaños de cristal (rugosidad) de 100 nm a 10 μm , diferentes niveles de dopaje y diferente incorporación de carbón amorfo y carbono grafítico. Estos factores afectan a la química y al rendimiento de los electrodos de diferentes maneras, por lo que, esta flexibilidad abre una gama de posibilidades para crecer electrodos que mejor se adapten a una amplia gama de aplicaciones.

1.4.2 La microscopía de fuerza atómica (AFM) y la AFM conductiva (c-AFM, por sus siglas en inglés)

La c-AFM es una técnica que puede medir las variaciones de la corriente y la topografía de forma simultánea, con buena resolución espacial. En un experimento típico de c-AFM, la topografía se mide usando un cantiléver recubierto de un metal en modo de contacto, mientras que al mismo tiempo se registra la corriente que fluye entre la punta y la muestra. Esto genera un mapa tanto de la topografía de la muestra como del flujo de corriente a través de la unión de la punta del cantiléver con la muestra (ver Figs. 1.9 y 1.10). Es importante destacar que, la retroalimentación topográfica se basa en la fuerza de contacto y es independiente de la conductividad de la muestra, c-AFM se puede utilizar para medir el

transporte de carga a través de las muestras ya sea conductor, semiconductor o aislantes (de baja conductividad) [45].

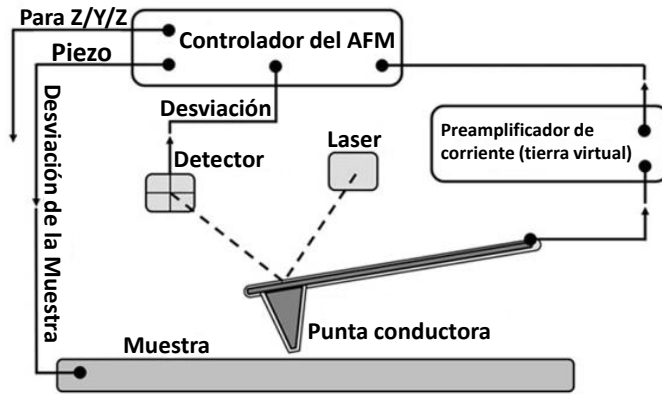


Fig. 1.9. Esquema de un c-AFM. Modo de imagen de contacto convencional se utiliza para mantener una fuerza de contacto constante entre la palanca y la muestra, mientras que se aplica un voltaje de polarización entre la punta conductora y la superficie. La corriente que fluye a través de la punta se detecta con un preamplificador de corriente y se registró como una función de la posición [45].

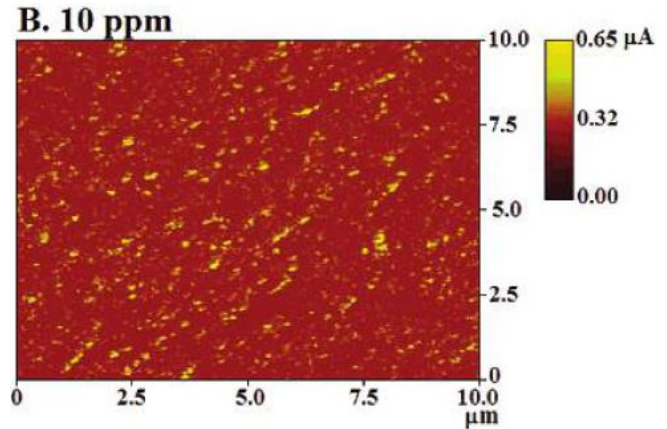


Fig. 1.10. Imágenes de c-AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de películas finas de BDD-nanocristalinos crecidas a 50 ppm de B_2H_6 como fuente de dopado. Una tensión de polarización de +0.2 V vs. la punta, se utilizó para adquirir todas las imágenes. La corriente varió de 0 a $6.5 \mu\text{A}$ [46].

Mediante AFM se posible calcular la rugosidad superficial con alta definición, debido a la alta resolución vertical de esta técnica [47]. Swain G. *et al.* utilizando AFM pudieron observar que el tamaño de los cristales de diamante disminuían al aumentar la concentración de CH_4/H_2 (Fig. 1.11a) y correlacionó con la disminución de la WPW (Fig. 1.11c) y la cantidad de C-sp^2 presente en la superficie que se determinó con espectroscopía Raman (Fig. 1.11b) [37]. En la deposición electroquímica de partículas Pt y clúster en películas delgadas de BDD se ha utilizado AFM para ilustrar la existencia de un pequeño número de sitios preferenciales de diamante en el cual las partículas de Pt inicialmente depositadas están creciendo rápidamente. El comportamiento que pudiera derivarse de la alta conductividad eléctrica en algunos sitios, presumiblemente será debido a una mayor concentración local de boro utilizado en el crecimiento de la película de BDD [48]. Estos sistemas pueden identificarse al usar una técnica acoplada de conductividad en el microscopio electrónico de

AFM denominado c-AFM (Fig. 1.9 y 1.10) [45], que permiten visualizar las zonas con mayor conductividad en el caso de las películas de BDD [46].

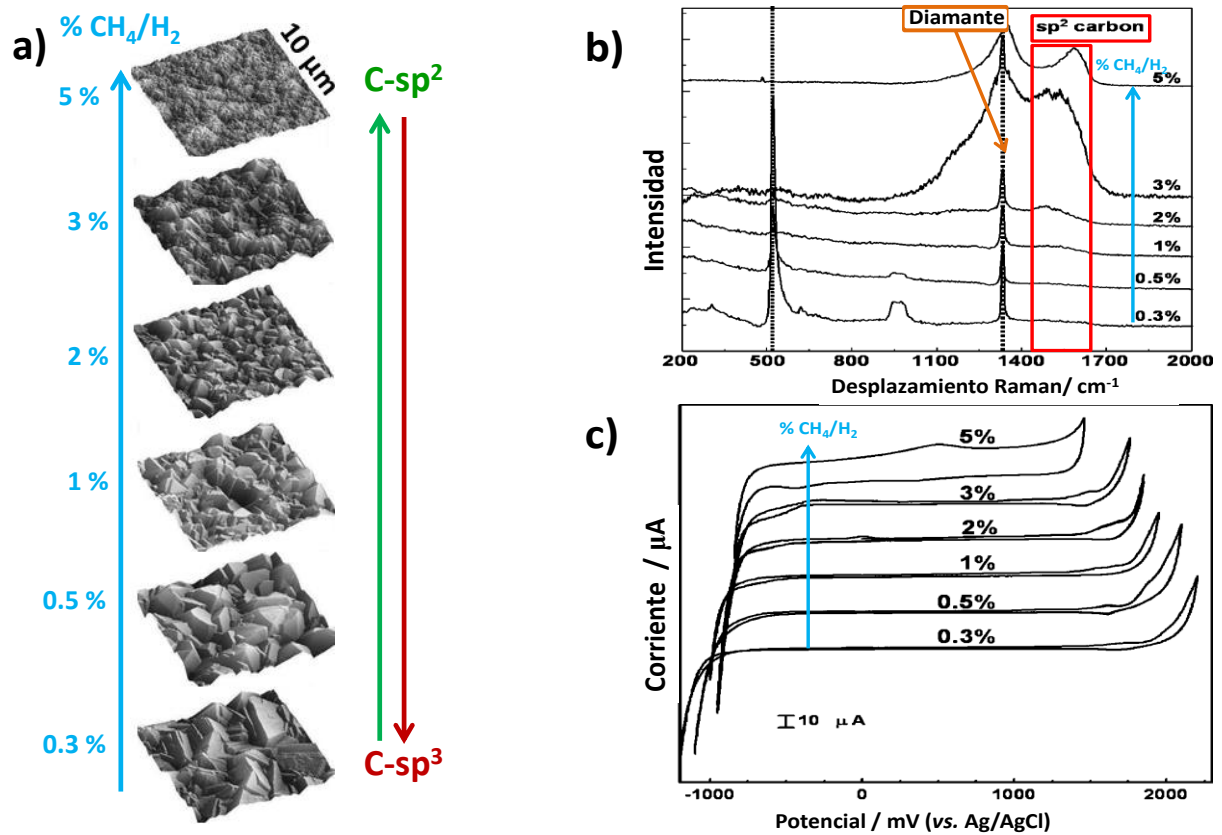


Fig. 1.11. a) Micrografía, b) espectroscopía Raman c) WPV de las películas de BDD crecidas a diferentes proporciones CH_4/H_2 [37].

1.4.3 La espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman (llamada así por Chandrasejara Venkata Raman) es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. Las intensidades de las líneas Raman son, cuando mucho, un 0.001 % de la intensidad de la fuente. Debido a esto podría parecer más difícil detectar y medir las bandas Raman que las bandas vibracionales en el infrarrojo. Sin

embargo, la radiación Raman difundida está en las regiones del visible y del infrarrojo cercano, para las cuales ya hay detectores muy sensibles. En la actualidad, las mediciones de los espectros Raman son casi tan fáciles de hacer como las de los espectros en el infrarrojo [49, 50].

La espectroscopía Raman es una herramienta muy útil en la caracterización de películas de BDD, ya que permite determinar cualitativamente la pureza superficial de este electrodo y de los diferentes materiales carbonosos. El diamante puro muestra un pico agudo único a 1332 cm^{-1} , asignado a los enlaces C-C de la hibridación sp^3 del diamante (Fig. 1.12) [51]. El grafito natural monocristalino exhibe un pico G (grafito) en 1580 cm^{-1} (Fig. 1.13), que representa un modo de estiramiento de los enlaces C=C con hibridación sp^2 . Cuando el grafito se vuelve desordenado dentro de las capas carbón, el pico-“G” se ensancha y es ligeramente desplazado hacia la derecha ($\sim 1603\text{ cm}^{-1}$). El grafito policristalino, dependiendo del tamaño de los cristalitas, también podría mostrar un segundo pico-“D” (debido al desorden) en 1357 cm^{-1} (Fig. 1.13). Cuando se pierde el orden de largo alcance de la materia cristalina y la fase de carbono se convierte en vítreo, tanto el pico “G” como el pico “D” se ensanchan disminuyendo su intensidad al igual que el pico del diamante (Fig. 1.11b) [37]. La dispersión Raman de la sección transversal del grafito es ~ 57 veces más grande que la del pico de diamante característica en 1332 cm^{-1} . Cuando se utiliza láser a 514.5 nm de excitación, la profundidad de penetración y de escape del láser y los fotones Raman dispersados son significativamente más cortos en grafito (20 nm) [52]. Por lo tanto, la espectroscopía Raman es una herramienta útil para detectar cantidades de carbono grafítico en películas de diamante, pero no es una prueba sensible para el diamante en presencia de otros tipos de carbono. Los electrodos de BDD tratados con plasma de hidrógeno a menudo muestran un pico de Raman muy fuerte en 1332 cm^{-1} debido al C- sp^3 que componen el diamante. La alta intensidad de este pico con respecto a la fluorescencia de fondo indica la buena calidad de los cristales. Para la muestra tratadas con plasma de argón, el pico de diamante típico en 1332 cm^{-1} se amplió significativamente, mientras que la intensidad de la dispersión Raman es pronunciada entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. La ampliación de la banda de diamante podría ser causada por grano pequeño (NCD), y el aumento de la banda del “grafito” es debido al aumento de la concentración de C- sp^2 [4].

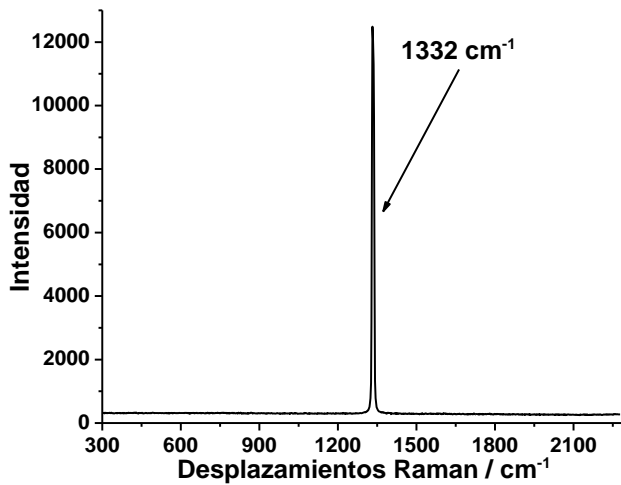


Fig. 1.12. Espectroscopía Raman de un monocristal de diamante utilizando un láser a 514.5 nm de excitación.

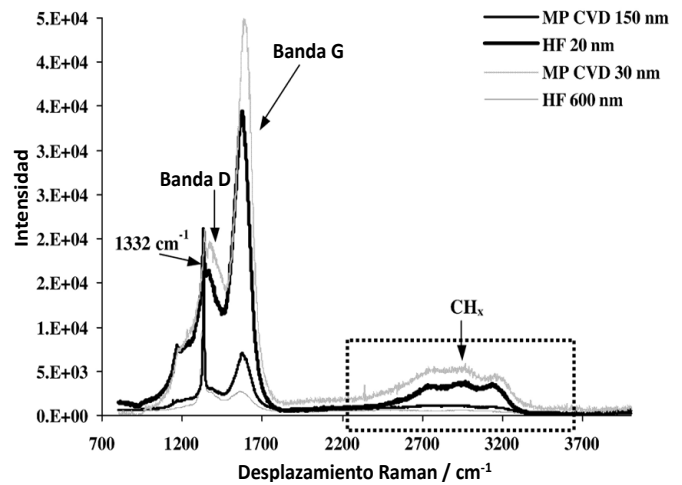


Fig. 1.13. Espectroscopía Raman de 4 películas de diamante de diferentes grosores, crecidas mediante MP-CVD y HF-CVD; utilizando UV-Raman [38].

En general, la intensidad del pico Raman en 1332 cm^{-1} para MCD es mayor que para el NCD, indicando que la calidad del MCD en términos del contenido de C-sp^2 es mejor que el NCD. El pico en 1332 cm^{-1} del MCD tiene un ancho de media onda de 8 cm^{-1} , comparado con 24 cm^{-1} para el NCD [33, 53]. Como la forma del espectro Raman de las películas de diamante también podría depender de la excitación, la interpretación de un espectro Raman de una película carbonosa con múltiples componentes podría no ser sencillo [48-50]. Por lo tanto, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) debe utilizarse junto con Raman para evaluar la calidad cristalina del diamante CVD, ya que, la presencia de una impureza de C-sp^2 y el pico de carbono amorfo deben detectarse en 26.50° y 33.96° , respectivamente [54].

1.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés)

El fenómeno de emisión electrónica fotoinducida, empieza en 1887 cuando Hertz observó la formación de chispas a través de un gap por exposición a luz ultravioleta. Posteriormente Einstein en 1905 explica el efecto fotoeléctrico. En 1913 Robinson y Rutherford mediante estudios experimentales con espectro de rayos β sentaron las bases para el desarrollo de la espectroscopía posterior a la segunda Guerra Mundial Durante los 1950s y 1960s, Siegbahn *et al.*, desarrollaron la espectroscopía electrónica como una herramienta viable en la determinación estructural electrónica. Con el desarrollo de fuentes de

rayos X de mayor energía, y el uso de un espectrofotómetro de rayos β de alta resolución para medir la energía cinética de los fotoelectrones, ellos fueron capaces de proyectar muchas de las implicaciones importantes de esta técnica, dándole el nombre de espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA, por sus siglas en inglés), siendo este nombre usado indistintamente en lugar de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) [55, 56].

La XPS es una técnica espectroscópica cuantitativa sensible a la superficie que permite obtener la composición elemental en el intervalo de partes por millón, la fórmula empírica, el estado químico y el estado electrónico de los elementos que existen dentro de un material. Los espectros de XPS se obtienen por irradiar un material con un haz de rayos-X; mientras que simultáneamente se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la parte superior (de 0 a 10 nm de profundidad) del material analizado. En XPS se requiere condiciones de alto vacío ($P \sim 10^{-8}$ milibar) o ultra alto vacío (UHV; $P < 10^{-9}$ milibar) (Fig. 1.14b) [55, 56].

Fundamentos de la XPS.- La utilización de esta técnica fue introducida por el físico sueco K. Siegbahn, quien recibió el Premio Nobel en Física en 1981 por su trabajo [55, 56]. Siegbahn decidió llamar inicialmente a esta técnica espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA) porque, en comparación con los otros dos tipos de espectroscopías de electrones, proporciona información no sólo relacionada con la composición atómica de la muestra, sino también de la estructura y el estado de oxidación de los compuestos que están siendo estudiados. Hoy en día ésta técnica se conoce como XPS; la Fig. 1.14a es una representación esquemática del proceso físico de la ESCA. Las tres líneas más bajas designadas por E_b , E'_b , y E''_b representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia. Además, en la Fig. 1.14a uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X de energía conocida $h\nu$ desplaza a un electrón e^- de un orbital K de energía E_b . El proceso se puede representar mediante [55, 56].



Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y A^{+*} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva mayor que la de A.

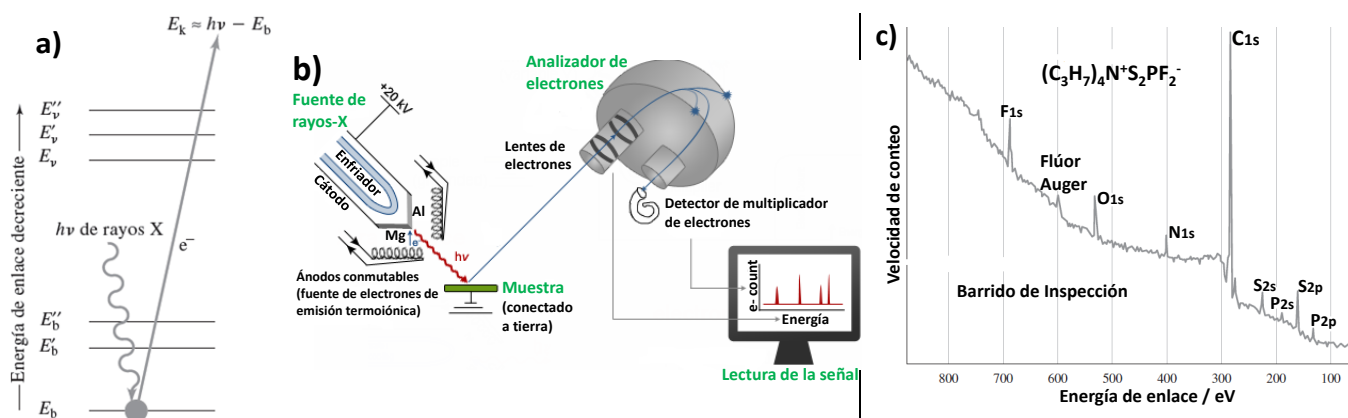


Fig. 1.14. a) Esquema del proceso ESCA. El haz incidente está constituido por rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones. b) Un esquema de un equipo de XPS. c) Espectro del difluorotiofosfato de tetrapropilamonio obtenido por espectrometría fotoelectrónica de rayos X. Los picos se designan de acuerdo con el elemento y el orbital a partir del cual se originan los electrones emitidos.

La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación.

$$E_b = hv - E_k - \omega \quad (1.2)$$

En esta ecuación, ω es la función trabajo del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. Existen varios métodos para determinar el valor de ω . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital que lo expulsa.

En la Fig. 1.14c se observa un espectro de baja resolución obtenido mediante XPS que consiste en la representación de la velocidad de conteo de electrones en función de la energía de enlace E_b . El analito es un compuesto orgánico formado por seis elementos. Con la excepción del hidrógeno, se pueden observar picos bien separados para cada uno de los elementos. Además, está presente un pico para el oxígeno, lo que sugiere que ha tenido lugar alguna oxidación en la superficie del compuesto. Hay que señalar que, tal como era de esperarse, las energías de enlace de los electrones 1s se incrementan con el número atómico debido al aumento de carga positiva del núcleo. También que se puede apreciar más de un pico para un elemento dado; por consiguiente, se pueden ver picos tanto para los electrones 2s y 2p del azufre y del fósforo. El alto conteo de fondo que se observa se produce porque hay una cola

asociada a cada pico característico debida a los electrones expulsados que han perdido parte de su energía en colisiones inelásticas dentro de la muestra sólida. Estos electrones tienen menos energía cinética que sus equivalentes no dispersados y, por tanto, aparecerán a energías cinéticas más bajas o a energías de enlace más altas (ecuación 1.2). Es evidente a partir de la Fig. 1.14c que la XPS proporciona un medio para la identificación cualitativa de los elementos presentes en la superficie de los sólidos [55, 56].

En el caso del BDD está muy bien establecido que la oxidación de éste electrodo conduce a la incorporación de grupos funcionales como: éter, carbonilo carboxilo y grupos hidroxilos [5, 57]. La XPS se ha utilizado para identificar varios de estos grupos funcionales como se ilustra en la Fig. 1.15 para el caso de un electrodo de BDD con caras cristalinas $|100|$ [57]. Sin embargo, es importante remarcar que los valores de energía para cada grupo funcional varía de acuerdo al protocolo de crecimiento de la películas de BDD, el nivel de dopado, el tratamiento después del crecimiento de la película de BDD (químico, electroquímica, fotoquímico, etc.) [58].

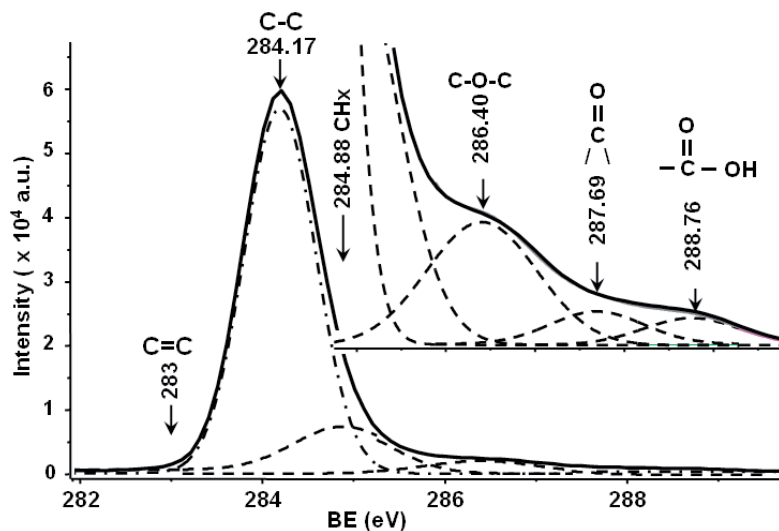


Fig. 1.15 Espectro de XPS de una película de BDD homoepitaxial (100) con un contenido alto de átomos de boro (1.6×10^{20} centímetros⁻³) ajustado con carbón (C1s) [57].

1.4.5 Caracterización electroquímica del electrodo de BDD.

Existen varios factores que pueden influir en la respuesta electroquímica de los electrodo de BDD (ej. en la cinética de transferencia de carga) como: (i) las impureza de carbono no-diamante, (ii) la terminación superficial (H vs. O), (iii) los defectos cristalinos, (iv) el nivel de dopado, tipo y distribución del dopante y (v) la orientación cristalográfica primaria. La medida en que uno o más de estos factores influyan en la respuesta electroquímica, dependerá del proceso de transferencia de carga implicado, es decir, del mecanismo particular del sistema redox utilizado para el estudio. Además, a un potencial dado, la densidad de estados influye en la velocidad de transferencia heterogénea de electrones. La densidad de electrones disponibles (ej., donadores) es importante para las reacciones de reducción, y la densidad de estados no-ocupados disponibles (ej., aceptores) son importantes para las reacciones de oxidación. Para los metales, la densidad de estados es mucho mayor que el número de moléculas en la disolución que están siendo oxidadas y por lo tanto esto no es un problema. Sin embargo, la densidad de estados para electrodos semimetálicos y semiconductores puede ser del mismo orden de magnitud que el número de moléculas en la disolución, y por lo tanto, se vuelve un factor determinante en las propiedades electroquímicas del material. La densidad de estados para el BDD está influenciada de manera compleja por el nivel de dopado, impurezas de nitrógeno no deseado, hidrógeno intercrystalino, impurezas de C-sp² y por la densidad de defectos [37, 59].

Las propiedades del BDD C-sp² (ej., carbón vítreo) y C-sp³ (ej., diamante) influyen en la respuesta electroquímica, dependiendo del mecanismo que siga el sistema redox que se está utilizando como analito [16, 22, 23, 60-65].

Las reacciones heterogéneas de transferencia de carga se pueden clasificar en dos tipos. (i) Las **reacciones de esfera externa** son las que proceden por simple transporte de masa del analito a la interfase electrodo-disolución, donde el electrodo sirve únicamente como una fuente o sumidero de electrones. La cinética en el electrodo para este tipo de reacciones es relativamente insensible a factores tales como la composición química y la microestructura de la superficie, pero muy sensible a la densidad de estados electrónicos cercanos al potencial formal, por ejemplo, sobre BDD los sistemas redox: Ru(NH₃)₆^{3+/2+}, metil viológeno, IrCl₆^{-2/-3}, dicloruro de tris(bipiridina) rutenio (II/III) [Ru(bpy)₃^{+3/+2}] y clorpromazina pertenecen a este tipo de reacciones [23]. (ii) Las **reacciones de esfera interna**, que incluyen las reacciones que se producen mediante una interacción específica con la superficie del electrodo provocando la transferencia de electrones, por ejemplo, las reacciones que

proceden mediante adsorción o que implican algún sitio específico de la superficie. La cinética del electrodo para este tipo de reacción tiende a ser muy sensible a la composición química y la microestructura de la superficie, así como la densidad de estados electrónicos cerca del potencial formal [23].

El sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ procede a través de una reacción de electrotransferencia de esfera interna, con la cinética de electrodo altamente sensible a la terminación superficial del BDD [22, 23, 62, 64-67]. La reacción parece proceder a través de un sitio superficial específico, sin embargo, estos son bloqueados por la presencia de oxígeno en la superficie. Valores de k° entre 0.01 a 0.1 cm s^{-1} son comúnmente observados para películas de BDD “limpios” con terminación superficial de hidrógeno, pero para películas de BDD con terminación superficial de oxígeno las constantes de velocidad disminuyen en más de dos órdenes de magnitud [22, 23, 62, 64-67]. El sistema $\text{Fe}^{2+/3+}$ también procede mediante esfera interna, y su k° es muy sensible a superficies de carbón funcionalizado con oxígeno en electrodos con C-sp^2 , específicamente a grupos funcionales carbonilo [68]. Hay una barrera de gran energía para reorganizar de la esfera de solvatación alrededor del centro de redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ luego de una electro-transferencia de electrones. Los grupos funcionales carbonilo sirven para reducir esta barrera de energía, aparentemente mediante la formación de un complejo de transición entre el reactivo y la superficie funcionalizada del electrodo [68]. Estos grupos funcionales están ausentes en el BDD con terminación de hidrógeno (H-BDD), y ésta es la razón por la que se presume que k° es muy lenta en un intervalo de 10^{-4} - 10^{-6} cm s^{-1} [22, 23, 64, 65]. Los sistemas orgánicos más complicados son la dopamina, 4-metilcatecol (4-MC) y 4-terbutil catecol que también son de esfera interna con valores de k° entre 10^{-4} - 10^{-6} cm s^{-1} en BDD con terminación superficial de hidrógeno. En estos casos de analitos polares aromáticos se ha propuesto que la cinética lenta se debe a la débil adsorción en la superficie del BDD [23, 62], ya que frente a electrodos con terminación superficial C-sp^2 estos analitos presentan una fuerte adsorción debido a las interacciones π - π entre las moléculas y el electrodo.

1.5 El electrodo de BDD como ánodo

Debido a las propiedades únicas (amplia WPW, gran estabilidad a la corrosión en medios muy agresivos, baja adsorción de compuestos orgánicos y baja C_{dl} , etc.) que lo distingue de otros electrodos, el BDD como ánodo se emplea en aplicaciones tecnológicas e industriales tales como: síntesis de

oxidantes fuertes (por ej.: permanganato [69], ozono [12, 70-72], peroxodisulfato [73, 74], etc.), tratamiento de aguas residuales [75], electrosíntesis orgánica [76], biosensores [77], etc.

En el área de química ambiental este electrodo ha encontrado mucha aplicación, ya que durante la electrólisis en la región de la descarga del agua, se promueve la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$, $E^{\circ}_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = 2.80 \text{ vs. SHE}$) débilmente adsorbidos en la superficie del BDD. Se ha confirmado que en el proceso de oxidación de materia orgánica en medio acuoso en los electrodos de BDD, el $\cdot\text{OH}$ actúa como oxidante electrogenerado y podría seguir la siguiente propuesta mecanística (Fig. 1.16). La formación del $\cdot\text{OH}$ ha sido confirmada por Comninellis Ch. *et al.* utilizando 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) y ácido salicílico como atrapadores de radicales [13, 70].

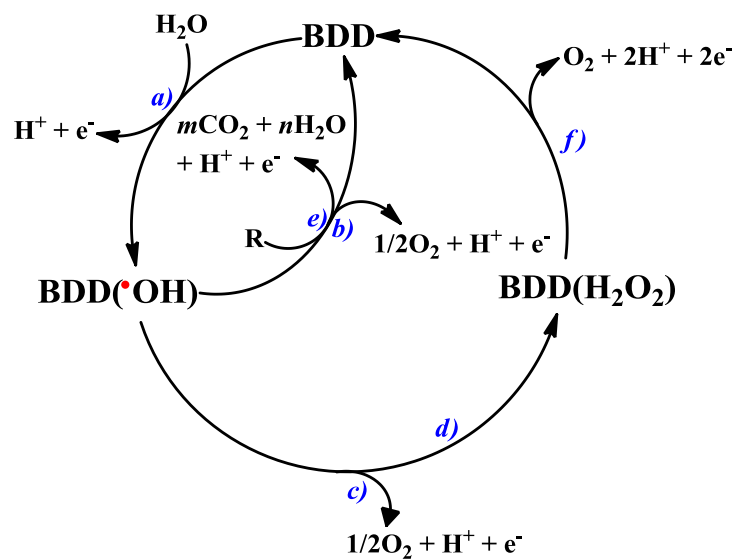
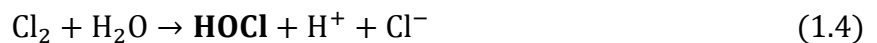


Fig. 1.16. Esquema de la oxidación indirecta de compuestos orgánicos con la evolución simultánea de $\text{O}_{2(\text{g})}$; **a)** descarga de agua a radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), **b)** la evolución del $\text{O}_{2(\text{g})}$ por la oxidación electroquímica de los $\cdot\text{OH}$, **c)** evolución de $\text{O}_{2(\text{g})}$ **d)** formación de H_2O_2 , **c)** y **d)** son reacciones competitivas, su predominio depende del potencial del electrodo, **e)** mineralización de compuestos orgánicos, R, a través de los $\cdot\text{OH}$, **f)** evolución de $\text{O}_{2(\text{g})}$ por la oxidación del H_2O_2 [4, 13].

El tratamiento de aguas residuales mediante electrooxidación utilizando el electrodo de BDD se puede llevar a cabo por **electrólisis directa**, donde el proceso redox ocurre en la superficie del electrodo y el BDD actúa como un receptor de electrones sin la intervención de especies oxidantes electrogeneradas, o mediante **electrólisis indirecta**, donde la oxidación de la materia orgánica ocurre en el seno de la disolución mediante las especies oxidantes (por ej. $\cdot\text{OH}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, cloro activo, etc.) electrogeneradas *in*

situ en la superficie del electrodo; las especies oxidantes electrogeneradas dependen del electrolito utilizado.

El $\cdot\text{OH}$ es un oxidante muy fuerte que es capaz de mineralizar completamente contaminantes orgánicos en agua como: ácidos carboxílicos [78-82], ácidos benzoicos [83, 84], cianuros [85, 86], cresoles [87], herbicidas [88-93], medicamentos [94], naftol [95, 96], compuestos fenólicos [97-101], polihidroxibencenos [102], poliacrilatos [103], surfactantes [104-107] e incluso aguas residuales reales [75, 108-114] con una alta eficiencia de corriente. Sin embargo, la aplicación general de los electrodos de BDD en el tratamiento de aguas contaminadas, se ve limitada en la electrólisis de aguas que contienen cloruros, por la formación de perclorato (ClO_4^-) [115-121] y compuestos orgánicos clorados [122-126]. La formación de perclorato se ha tornado un verdadero problema debido a que es muy resistente a la oxidación, y su consumo implica riesgos a la salud conocidos como daño a la glándula tiroides y potencial cancerígeno [127-129]. Además, Wu M. *et al.* [130] describen un estudio comparativo de la degradación del azul de metileno utilizando un ánodo de BDD y un ánodo dimensionalmente estable (DSA, por sus siglas en inglés) en un medio con cloruro y en un medio libre de cloruro. En el agua residual libre de cloruro, la eficiencia de degradación electroquímica del colorante con el BDD fue mucho mayor que con el DSA, 100% y 26% respectivamente. Mientras que, en el agua residual con cloruro, aunque para ambos electrodos la velocidad es mayor, la eficiencia de degradación del colorante en tiempos cortos es más efectiva para el DSA. [130]. Esto debido a que en los electrodos DSA se generan especies oxidantes llamadas “cloro activo” tales como: cloro gaseoso, ácido hipocloroso e iones hipoclorito (altamente oxidantes) de acuerdo a las siguientes reacciones [131, 132], y que son útiles en la degradación de materia orgánica. Por el contrario en el electrodo BDD se favorece la producción de perclorato debido a los valores de potencial de electrodo que se emplean [116].



1.6 El electrodo de BDD como cátodo

Como cátodo el BDD ha tomado fuerza en electroquímica analítica para la determinación cuantitativa de trazas de metales [4] como: Ag^+ [133-136], As(III) [137], Cd^{2+} [135, 136, 138], Cu^{2+} [134, 136, 139], Hg^+ [140, 141], Mn^{2+} [133, 142], Ni^{2+} [143], Pb^{2+} [134-136, 139, 144, 145], Sn^{4+} [133], Zn^{2+} [134, 136]. Mientras que en química ambiental este electrodo ha sido muy poco explorado. De especial interés en este campo es la producción de H_2O_2 , que es un oxidante muy utilizado para el tratamiento de aguas residuales. En la actualidad existen muy pocos estudios de la producción de H_2O_2 a partir de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) utilizando al BDD como cátodo [146]. Además, no existe informado un estudio detallado de esta reacción ni de su mecanismo. Por lo que, en el presente trabajo de investigación se plantea un estudio detallado de la ORR a H_2O_2 en todo el intervalo de pH y un escalamiento a nivel de laboratorio en las mejores condiciones encontradas, confirmado así el estudio electroanalítico realizado.

1.7 Bibliografía

1. Collins AT, Dean PJ, Lightowers EC, Sherman WF: **Acceptor-Impurity Infrared Absorption in Semiconducting Synthetic Diamond**. *Physical Review* 1965, **140**(4A):A1272-A1274.
2. Robertson J: **Amorphous carbon**. *Advances in Physics* 1986, **35**(4):317.
3. McCreery RL: **Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry**. *Chemical Reviews* 2008, **108**(7):2646-2687.
4. Luong JHT, Male KB, Glennon JD: **Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications**. *Analyst* 2009, **134**(10):1965-1979.
5. Chaplin BP, Hubler DK, Farrell J: **Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes**. *Electrochimica Acta* 2013, **89**(0):122-131.
6. Pleskov YV, Sakharova AY, Krotova MD, Bouilov LL, Spitsyn BV: **Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond**. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1987, **228**(1-2):19-27.
7. Fryda M, Mattheé T, Mulcahy S, Hampel A, Schäfer L, Tröster I: **Fabrication and application of Diachem® electrodes**. *Diamond and Related Materials* 2003, **12**(10-11):1950-1956.
8. Beck F, Kaiser W, Krohn H: **Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry**. *Electrochimica Acta* 2000, **45**(28):4691-4695.
9. Beck F, Krohn H, Kaiser W, Fryda M, Klages CP, Schäfer L: **Boron doped diamond/titanium composite electrodes for electrochemical gas generation from aqueous electrolytes**. *Electrochimica Acta* 1998, **44**(2-3):525-532.
10. Panizza M, Cerisola G: **Application of diamond electrodes to electrochemical processes**. *Electrochimica Acta* 2005, **51**(2):191-199.
11. Alfaro MAQ, Ferro S, Martínez-Huitle CA, Vong YM: **Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment**. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2006, **17**:227-236.

12. Katsuki N, Takahashi E, Toyoda M, Kurosu T, Iida M, Wakita S, Nishiki Y, Shimamune T: **Water Electrolysis Using Diamond Thin-Film Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1998, **145**(7):2358-2362.
13. Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P-A, Rodrigo MA, Comninellis C: **Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 2003, **150**(3):D79-D83.
14. Martin HB, Argoitia A, Landau U, Anderson AB, Angus JC: **Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1996, **143**(6):L133-L136.
15. Terashima C, Rao TN, Sarada BV, Kubota Y, Fujishima A: **Direct Electrochemical Oxidation of Disulfides at Anodically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrodes.** *Analytical Chemistry* 2003, **75**(7):1564-1572.
16. Chen P, McCreery RL: **Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification.** *Analytical Chemistry* 1996, **68**(22):3958-3965.
17. Swain GM: **The Susceptibility to Surface Corrosion in Acidic Fluoride Media: A Comparison of Diamond, HOPG, and Glassy Carbon Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1994, **141**(12):3382-3393.
18. Enric Brillas, Huitle CAM: **Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications.** In., 15 JUN 2011 04:14AM EST edn. Hoboken, New Jersey, USA John Wiley & Sons, Inc.; 2011.
19. Xu J, Granger MC, Chen Q, Strojek JW, Lister TE, Swain GM: **Peer Reviewed: Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes.** *Analytical Chemistry* 1997, **69**(19):591A-597A.
20. Xu J, Chen Q, Swain GM: **Anthraquinonedisulfonate Electrochemistry: A Comparison of Glassy Carbon, Hydrogenated Glassy Carbon, Highly Oriented Pyrolytic Graphite, and Diamond Electrodes.** *Analytical Chemistry* 1998, **70**(15):3146-3154.
21. Granger MC, Xu J, Strojek JW, Swain GM: **Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography.** *Analytica Chimica Acta* 1999, **397**(1-3):145-161.
22. Granger MC, Witek M, Xu J, Wang J, Hupert M, Hanks A, Koppang MD, Butler JE, Lucazeau G, Mermoux M *et al*: **Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes.** *Analytical Chemistry* 2000, **72**(16):3793-3804.
23. Fischer AE, Show Y, Swain GM: **Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources.** *Analytical Chemistry* 2004, **76**(9):2553-2560.
24. Sarada BV, Rao TN, Tryk DA, Fujishima A: **Electrochemical Oxidation of Histamine and Serotonin at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes.** *Analytical Chemistry* 2000, **72**(7):1632-1638.
25. Vinokur N, Miller B, Avyigal Y, Kalish R: **Electrochemical Behavior of Boron-Doped Diamond Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1996, **143**(10):L238-L240.
26. Eaton SC, Anderson AB, Angus JC, Evstefeeva YE, Pleskov YV: **Co-doping of Diamond with Boron and Sulfur.** *Electrochemical and Solid-State Letters* 2002, **5**(8):G65-G68.
27. Milos N: **Conventional n-type doping in diamond: state of the art and recent progress.** *Semiconductor Science and Technology* 2005, **20**(2):R19.
28. Vaddiraju S, Eaton-Magana S, Chaney JA, Sunkara MK: **UPS of Boron-Sulfur Co-Doped, n-Type Diamond.** *Electrochemical and Solid-State Letters* 2004, **7**(12):G331-G334.
29. Schäfer L, Höfer M, Kröger R: **The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition.** *Thin Solid Films* 2006, **515**(3):1017-1024.
30. Yano T, Tryk DA, Hashimoto K, Fujishima A: **Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution.** *Journal of The Electrochemical Society* 1998, **145**(6):1870-1876.
31. Kobashi K, Nishimura K, Miyata K, Kumagai K, Nakaue A: **(110)-oriented diamond films synthesized by microwave chemical-vapor deposition.** *Journal of Materials Research* 1990, **5**(11):2469-2482.
32. Das D, Jayaseelan V, Ramamurti R, Kukreja RS, Guo L, Singh RN: **Low surface temperature synthesis and characterization of diamond thin films.** *Diamond and Related Materials* 2006, **15**(9):1336-1349.

33. Gruen DM: **Nanocrystalline Diamond Films** *Annual Review of Materials Science* 1999, **29**(1):211-259.
34. Chaplin B, Wyle I, Zeng H, Carlisle J, Farrell J: **Characterization of the performance and failure mechanisms of boron-doped ultrananocrystalline diamond electrodes.** *J Appl Electrochem* 2011, **41**(11):1329-1340.
35. Martin HB, Argoitia A, Angus JC, Landau U: **Voltammetry Studies of Single-Crystal and Polycrystalline Diamond Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1999, **146**(8):2959-2964.
36. van de Lagemaat J, Vanmaekelbergh D, Kelly JJ: **Electrochemistry of homoepitaxial CVD diamond: energetics and electrode kinetics in aqueous electrolytes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999, **475**(2):139-151.
37. Bennett JA, Wang J, Show Y, Swain GM: **Effect of sp²-Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 2004, **151**(9):E306-E313.
38. Ballutaud D, Jomard F, Kociniowski T, Rzepka E, Girard H, Saada S: **Sp³/sp² character of the carbon and hydrogen configuration in micro- and nanocrystalline diamond.** *Diamond and Related Materials* 2008, **17**(4-5):451-456.
39. Nebel CE: **Chapter 6 Transport and defect properties of intrinsic and boron-doped diamond.** In: *Semiconductors and Semimetals*. Edited by Christoph EN, Juergen R, vol. Volume 76: Elsevier; 2003: 261-324.
40. Nesládek M, Haenen K, Vaněček M: **Chapter 7 Optical properties of CVD diamond.** In: *Semiconductors and Semimetals*. Edited by Christoph EN, Juergen R, vol. Volume 76: Elsevier; 2003: 325-377.
41. Azevedo AF, Baldan MR, Ferreira NG: **Doping level influence on chemical surface of diamond electrodes.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2013, **74**(4):599-604.
42. Carlisle JA, Auciello O: **Ultrananocrystalline diamond. Properties and applications in biomedical devices.** *Electrochemical Society Interface* 2003, **12**(1):28-31.
43. Nebel CE, Shin D, Rezek B, Tokuda N, Uetsuka H, Watanabe H: **Diamond and biology.** *Journal of The Royal Society Interface* 2007, **4**(14):439-461.
44. Liu H, Dandy DS: **1 - General Introduction.** In: *Diamond Chemical Vapor Deposition*. Edited by Liu H, Dandy DS. Park Ridge, NJ: William Andrew Publishing; 1996: 1-7.
45. Pingree LSC, Reid OG, Ginger DS: **Electrical Scanning Probe Microscopy on Active Organic Electronic Devices.** *Advanced Materials* 2009, **21**(1):19-28.
46. Wang S, Swain GM: **Spatially Heterogeneous Electrical and Electrochemical Properties of Hydrogen-Terminated Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin Film Deposited from an Argon-Rich CH₄/H₂/Ar/B₂H₆ Source Gas Mixture.** *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, **111**(10):3986-3995.
47. Mahé E, Devilliers D, Comninellis C: **Electrochemical reactivity at graphitic micro-domains on polycrystalline boron doped diamond thin-films electrodes.** *Electrochimica Acta* 2005, **50**(11):2263-2277.
48. Enea O, Riedo B, Dietler G: **AFM Study of Pt Clusters Electrochemically Deposited onto Boron-doped Diamond Films.** *Nano Letters* 2002, **2**(3):241-244.
49. Ferraro JR, Nakamoto K, Brown CW: **Chapter 1 - Basic Theory.** In: *Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)*. Edited by Ferraro JR, Nakamoto K, Brown CW. San Diego: Academic Press; 2003: 1-94.
50. McCreery RL: **Introduction and Scope.** In: *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2005: 1-14.
51. Bou P, Vandenbulcke L: **Raman Investigations on Diamond Films and Crystals Deposited by Plasma-Assisted CVD.** *Journal of The Electrochemical Society* 1991, **138**(10):2991-3000.
52. Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL: **Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra.** *Chemistry of Materials* 1990, **2**(5):557-563.
53. Ramamurti R, Shanov V, Singh RN, Mamedov S, Boolchand P: **Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films.** *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2006, **24**(2):179-189.

54. von Sturm F: **Carbon Materials. Carbon—Electrochemical and Physicochemical Properties.** By K. Kinoshita. Wiley, New York 1988. xiii, 533 pp., bound, £ 65.00.—ISBN 0-471-84802-6. *Angewandte Chemie* 1988, **100**(9):1260-1261.
55. Siegbahn K: **Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter.** *Reviews of Modern Physics* 1982, **54**(3):709-728.
56. Siegbahn K: **Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules, and Condensed Matter.** *Science* 1982, **217**(4555):111-121.
57. Ghodbane S, Ballutaud D, Deneuille A, Baron C: **Influence of boron concentration on the XPS spectra of the (100) surface of homoepitaxial boron-doped diamond films.** *physica status solidi (a)* 2006, **203**(12):3147-3151.
58. Ferro S, Dal Colle M, De Battisti A: **Chemical surface characterization of electrochemically and thermally oxidized boron-doped diamond film electrodes.** *Carbon* 2005, **43**(6):1191-1203.
59. Gerischer H: **The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry.** *Electrochimica Acta* 1990, **35**(11–12):1677-1699.
60. Kneten KR, McCreery RL: **Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy carbon electrodes.** *Analytical Chemistry* 1992, **64**(21):2518-2524.
61. Chen P, Fryling MA, McCreery RL: **Electron Transfer Kinetics at Modified Carbon Electrode Surfaces: The Role of Specific Surface Sites.** *Analytical Chemistry* 1995, **67**(18):3115-3122.
62. Yang H-H, McCreery RL: **Effects of Surface Monolayers on the Electron-Transfer Kinetics and Adsorption of Methyl Viologen and Phenothiazine Derivatives on Glassy Carbon Electrodes.** *Analytical Chemistry* 1999, **71**(18):4081-4087.
63. DuVall SH, McCreery RL: **Self-catalysis by Catechols and Quinones during Heterogeneous Electron Transfer at Carbon Electrodes.** *Journal of the American Chemical Society* 2000, **122**(28):6759-6764.
64. Hupert M, Muck A, Wang J, Stotter J, Cvackova Z, Haymond S, Show Y, Swain GM: **Conductive diamond thin-films in electrochemistry.** *Diamond and Related Materials* 2003, **12**(10–11):1940-1949.
65. Show Y, Witek MA, Sonthalia P, Swain GM: **Characterization and Electrochemical Responsiveness of Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin-Film Electrodes.** *Chemistry of Materials* 2003, **15**(4):879-888.
66. Granger MC, Swain GM: **The Influence of Surface Interactions on the Reversibility of Ferri/Ferrocyanide at Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1999, **146**(12):4551-4558.
67. Yagi I, Notsu H, Kondo T, Tryk DA, Fujishima A: **Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999, **473**(1–2):173-178.
68. McDermott CA, Kneten KR, McCreery RL: **Electron Transfer Kinetics of Aquated $\text{Fe}^{+3/+2}$, $\text{Eu}^{+3/+2}$, and $\text{V}^{+3/+2}$ at Carbon Electrodes: Inner Sphere Catalysis by Surface Oxides.** *Journal of The Electrochemical Society* 1993, **140**(9):2593-2599.
69. Lee J, Einaga Y, Fujishima A, Park S-M: **Electrochemical Oxidation of Mn^{2+} on Boron-Doped Diamond Electrodes with Bi^{3+} Used as an Electron Transfer Mediator.** *Journal of The Electrochemical Society* 2004, **151**(8):E265-E270.
70. Michaud PA, Panizza M, Ouattara L, Diaco T, Foti G, Comninellis C: **Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes.** *Journal of Applied Electrochemistry* 2003, **33**(2):151-154.
71. Kraft A, Stadelmann M, Wünsche M, Blaschke M: **Electrochemical destruction of organic substances in deionized water using diamond anodes and a solid polymer electrolyte.** *Electrochemistry Communications* 2006, **8**(1):155-158.
72. Arihara K, Terashima C, Fujishima A: **Electrochemical Production of High-Concentration Ozone-Water Using Freestanding Perforated Diamond Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 2007, **154**(4):E71-E75.
73. Michaud PA, Mahé E, Haenni W, Perret A, Comninellis C: **Preparation of Peroxodisulfuric Acid Using Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes.** *Electrochemical and Solid-State Letters* 2000, **3**(2):77-79.

74. Kraft A: **Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material.** *International Journal of Electrochemical Science* 2007, **2**(5):355-385.
75. Panizza M, Brillas E, Comninellis C: **Application of Boron-doped Diamond Electrodes for Wastewater Treatment.** *J Environ Eng Manage* 2008, **18**(3):139-153.
76. Malkowsky IM, Griesbach U, Pütter H, Waldvogel SR: **Unexpected Highly Chemoselective Anodic ortho-Coupling Reaction of 2,4-Dimethylphenol on Boron-Doped Diamond Electrodes.** *European Journal of Organic Chemistry* 2006, **2006**(20):4569-4572.
77. Zhou Y, Zhi J: **The application of boron-doped diamond electrodes in amperometric biosensors.** *Talanta* 2009, **79**(5):1189-1196.
78. Cañizares P, García-Gómez J, Lobato J, Rodrigo MA: **Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003, **42**(5):956-962.
79. Cañizares P, Paz R, Sáez C, Rodrigo MA: **Electrochemical oxidation of alcohols and carboxylic acids with diamond anodes: A comparison with other advanced oxidation processes.** *Electrochimica Acta* 2008, **53**(5):2144-2153.
80. Gandini D, Mahé E, Michaud PA, Haenni W, Perret A, Comninellis C: **Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment.** *J Appl Electrochem* 2000, **30**(12):1345-1350.
81. Kraft A, Stadelmann M, Blaschke M: **Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process.** *Journal of Hazardous Materials* 2003, **103**(3):247-261.
82. Scialdone O, Galia A, Guarisco C, Randazzo S, Filardo G: **Electrochemical incineration of oxalic acid at boron doped diamond anodes: Role of operative parameters.** *Electrochimica Acta* 2008, **53**(5):2095-2108.
83. Louhichi B, Bensalash N, Gadri A: **Electrochemical Oxidation of Benzoic Acid Derivatives on Boron Doped Diamond: Voltammetric Study and Galvanostatic Electrolyses.** *Chemical Engineering & Technology* 2006, **29**(8):944-950.
84. Montilla F, Michaud PA, Morallón E, Vázquez JL, Comninellis C: **Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes.** *Electrochimica Acta* 2002, **47**(21):3509-3513.
85. Cañizares P, Díaz M, Domínguez JA, Lobato J, Rodrigo MA: **Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2005, **80**(5):565-573.
86. Perret A, Haenni W, Skinner N, Tang XM, Gandini D, Comninellis C, Correa B, Foti G: **Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes.** *Diamond and Related Materials* 1999, **8**(2-5):820-823.
87. Nava JL, Núñez F, González I: **Electrochemical incineration of p-cresol and o-cresol in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes in sulfate media at pH 0.** *Electrochimica Acta* 2007, **52**(9):3229-3235.
88. Boye B, Brillas E, Marselli B, Michaud P-A, Comninellis C, Farnia G, Sandonà G: **Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode.** *Electrochimica Acta* 2006, **51**(14):2872-2880.
89. Brillas E, Baños MÁ, Garrido JA: **Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton.** *Electrochimica Acta* 2003, **48**(12):1697-1705.
90. Flox C, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C, Brillas E: **Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode.** *Chemosphere* 2006, **64**(6):892-902.
91. Polcaro AM, Mascia M, Palmas S, Vacca A: **Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode.** *Electrochimica Acta* 2004, **49**(4):649-656.
92. Sirés I, Brillas E, Cerisola G, Panizza M: **Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2008, **613**(2):151-159.
93. Sirés I, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C, Brillas E: **Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation: Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes.** *Electrochimica Acta* 2006, **52**(1):75-85.

94. Brillas E, Sirés I, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Rodríguez RM, Garrido JA: **Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode.** *Chemosphere* 2005, **58**(4):399-406.
95. Panizza M, Cerisola G: **Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol: Part 2. Bulk electrolysis experiments.** *Electrochimica Acta* 2004, **49**(19):3221-3226.
96. Panizza M, Michaud PA, Cerisola G, Comninellis C: **Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2001, **507**(1-2):206-214.
97. Cañizares P, Martínez F, Díaz M, García-Gómez J, Rodrigo MA: **Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes Using Active and Nonactive Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 2002, **149**(8):D118-D124.
98. Cañizares P, Sáez C, Lobato J, Rodrigo MA: **Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes.** *Electrochimica Acta* 2004, **49**(26):4641-4650.
99. Yavuz Y, Koparal A, Ögütveren Ü: **Phenol Degradation in a Bipolar Trickle Tower Reactor Using Boron-Doped Diamond Electrode.** *Journal of Environmental Engineering* 2008, **134**(1):24-31.
100. Zhao G, Shen S, Li M, Wu M, Cao T, Li D: **The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes.** *Chemosphere* 2008, **73**(9):1407-1413.
101. Zhu X, Shi S, Wei J, Lv F, Zhao H, Kong J, He Q, Ni J: **Electrochemical Oxidation Characteristics of p-Substituted Phenols Using a Boron-Doped Diamond Electrode.** *Environmental Science & Technology* 2007, **41**(18):6541-6546.
102. Cañizares P, Sáez C, Lobato J, Rodrigo MA: **Electrochemical Oxidation of Polyhydroxybenzenes on Boron-Doped Diamond Anodes.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004, **43**(21):6629-6637.
103. Bellagamba R, Michaud PA, Comninellis C, Vatistas N: **Electro-combustion of polyacrylates with boron-doped diamond anodes.** *Electrochemistry Communications* 2002, **4**(2):171-176.
104. E. Weiss, K. Groenen-Serrano, Savall A: **Electrochemical Degradation of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate on Boron Doped Diamond and Lead Dioxide Anodes.** *J New Mat Electrochem Systems* 2006, **9**(3):249-256.
105. Louhichi B, Ahmadi MF, Bensalah N, Gadri A, Rodrigo MA: **Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes.** *Journal of Hazardous Materials* 2008, **158**(2-3):430-437.
106. Panizza M, Delucchi M, Cerisola G: **Electrochemical degradation of anionic surfactants.** *Journal of Applied Electrochemistry* 2005, **35**(4):357-361.
107. Weiss E, Groenen-Serrano K, Savall A: **Electrochemical mineralization of sodium dodecylbenzenesulfonate at boron doped diamond anodes.** *J Appl Electrochem* 2007, **37**(11):1337-1344.
108. Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C: **Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater.** *Chemosphere* 2007, **67**(4):832-838.
109. Cañizares P, Martínez F, Lobato J, Rodrigo MA: **Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques.** *Journal of Hazardous Materials* 2007, **145**(1-2):233-240.
110. Cañizares P, Paz R, Lobato J, Sáez C, Rodrigo MA: **Electrochemical treatment of the effluent of a fine chemical manufacturing plant.** *Journal of Hazardous Materials* 2006, **138**(1):173-181.
111. Cañizares P, Sáez C, Lobato J, Rodrigo MA: **Detoxification of synthetic industrial wastewaters using electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2006, **81**(3):352-358.
112. Deligiorgis A, Xekoukoulotakis NP, Diamadopoulou E, Mantzavinos D: **Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: Treatment optimization by factorial design.** *Water Research* 2008, **42**(4-5):1229-1237.
113. Panizza M, Cerisola G: **Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants.** *Chemical Reviews* 2009, **109**(12):6541-6569.
114. Tröster I, Fryda M, Herrmann D, Schäfer L, Hänni W, Perret A, Blaschke M, Kraft A, Stadelmann M: **Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes.** *Diamond and Related Materials* 2002, **11**(3-6):640-645.

115. Zhang C, Liu L, Li W, Wu J, Rong F, Fu D: **Electrochemical degradation of Acid Orange II dye with boron-doped diamond electrode: Role of operating parameters in the absence and in the presence of NaCl.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2014, **726**(0):77-83.
116. Donaghue A, Chaplin BP: **Effect of Select Organic Compounds on Perchlorate Formation at Boron-doped Diamond Film Anodes.** *Environmental Science & Technology* 2013, **47**(21):12391-12399.
117. Sánchez-Carretero A, Sáez C, Cañizares P, Rodrigo MA: **Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses.** *Chemical Engineering Journal* 2011, **166**(2):710-714.
118. Azizi O, Hubler D, Schrader G, Farrell J, Chaplin BP: **Mechanism of Perchlorate Formation on Boron-Doped Diamond Film Anodes.** *Environmental Science & Technology* 2011, **45**(24):10582-10590.
119. Bergmann MEH, Rollin J, Iourtchouk T: **The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes.** *Electrochimica Acta* 2009, **54**(7):2102-2107.
120. Murata M, Ivandini TA, Shibata M, Nomura S, Fujishima A, Einaga Y: **Electrochemical detection of free chlorine at highly boron-doped diamond electrodes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2008, **612**(1):29-36.
121. Bergmann MEH, Rollin J: **Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes.** *Catalysis Today* 2007, **124**(3-4):198-203.
122. Anglada Á, Urtiaga A, Ortiz I, Mantzavinos D, Diamadopoulos E: **Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products.** *Water Research* 2011, **45**(2):828-838.
123. Bagastyo AY, Batstone DJ, Kristiana I, Gernjak W, Joll C, Radjenovic J: **Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on boron-doped diamond anodes at circumneutral and acidic pH.** *Water Research* 2012, **46**(18):6104-6112.
124. Bagastyo AY, Batstone DJ, Rabaey K, Radjenovic J: **Electrochemical oxidation of electro dialysed reverse osmosis concentrate on Ti/Pt-IrO₂, Ti/SnO₂-Sb and boron-doped diamond electrodes.** *Water Research* 2013, **47**(1):242-250.
125. Boudreau J, Bejan D, Bunce NJ: **Competition between electrochemical advanced oxidation and electrochemical hypochlorination of acetaminophen at boron-doped diamond and ruthenium dioxide based anodes.** *Canadian Journal of Chemistry* 2010, **88**(5):418-425.
126. Li H, Ni J: **Electrogeneration of disinfection byproducts at a boron-doped diamond anode with resorcinol as a model substance.** *Electrochimica Acta* 2012, **69**(0):268-274.
127. Patricia A. Buffler, Michael A. Kelsh, Edmund C. Lau, Charlotte H. Edinboro, Julie C. Barnard, George W. Rutherford, Jorge J. Daaboul, Lynn Palmer, Lorey FW: **Thyroid function and perchlorate in drinking water: An evaluation among California newborns, 1998.** *Environmental Health Perspectives* 2006, **114**:798-804.
128. Urbansky E: **Perchlorate as an environmental contaminant.** *Environ Sci & Potlut Res* 2002, **9**(3):187-192.
129. Urbansky ET, Schock MR: **Issues in managing the risks associated with perchlorate in drinking water.** *Journal of Environmental Management* 1999, **56**(2):79-95.
130. Wu M, Zhao G, Li M, Liu L, Li D: **Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters.** *Journal of Hazardous Materials* 2009, **163**(1):26-31.
131. Martínez-Huitle CA, Brillas E: **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review.** *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, **87**(3-4):105-145.
132. Panizza M, Barbucci A, Ricotti R, Cerisola G: **Electrochemical degradation of methylene blue.** *Separation and Purification Technology* 2007, **54**(3):382-387.
133. Chatterjee A, Wiltshire R, Holt KB, Compton RG, Foord JS, Marken F: **Abrasive stripping voltammetry of silver and tin at boron-doped diamond electrodes.** *Diamond and Related Materials* 2002, **11**(3-6):646-650.
134. Sonthalia P, McGaw E, Show Y, Swain GM: **Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode.** *Analytica Chimica Acta* 2004, **522**(1):35-44.

135. Foord JS, Eaton K, Hao W, Crossley A: **Interaction between co-deposited metals during stripping voltammetry at boron-doped diamond electrodes.** *Physical Chemistry Chemical Physics* 2005, **7**(14):2787-2792.
136. McGaw EA, Swain GM: **A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media.** *Analytica Chimica Acta* 2006, **575**(2):180-189.
137. Hrapovic S, Liu Y, Luong JHT: **Reusable Platinum Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Microelectrodes for Oxidative Determination of Arsenite.** *Analytical Chemistry* 2007, **79**(2):500-507.
138. Banks CE, Hyde ME, Tomčík P, Jacobs R, Compton RG: **Cadmium detection via boron-doped diamond electrodes: surfactant inhibited stripping voltammetry.** *Talanta* 2004, **62**(2):279-286.
139. Prado C, Wilkins SJ, Marken F, Compton RG: **Simultaneous Electrochemical Detection and Determination of Lead and Copper at Boron-Doped Diamond Film Electrodes.** *Electroanalysis* 2002, **14**(4):262-272.
140. Manivannan A, Ramakrishnan L, Seehra MS, Granite E, Butler JE, Tryk DA, Fujishima A: **Mercury detection at boron doped diamond electrodes using a rotating disk technique.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2005, **577**(2):287-293.
141. Manivannan A, Seehra MS, Fujishima A: **Detection of mercury at the ppb level in solution using boron-doped diamond electrode.** *Fuel Processing Technology* 2004, **85**(6-7):513-519.
142. Lawrence NS, Pagels M, Meredith A, Jones TGJ, Hall CE, Pickles CSJ, Godfried HP, Banks CE, Compton RG, Jiang L: **Electroanalytical applications of boron-doped diamond microelectrode arrays.** *Talanta* 2006, **69**(4):829-834.
143. Zhang Y, Yoshihara S: **Cathodic stripping voltammetry of nickel on boron-doped diamond.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2004, **573**(2):327-331.
144. Prado C, Wilkins SJ, Gründler P, Marken F, Compton RG: **Electrodeposition of Lead at Boron-Doped Diamond Film Electrodes: Effect of Temperature.** *Electroanalysis* 2003, **15**(12):1011-1016.
145. Saterlay AJ, Tibbetts DF, Compton RG: **Comparative Study to Evaluate the Feasibility of Sono-Anodic and Sono-Cathodic Stripping Voltammetry for the Determination of Pb in a Cu-Pb Alloy.** *Analytical Sciences* 2000, **16**(10):1055-1060.
146. Cruz-González K, Torres-López O, García-León A, Guzmán-Mar JL, Reyes LH, Hernández-Ramírez A, Peralta-Hernández JM: **Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode.** *Chemical Engineering Journal* 2010, **160**(1):199-206.

Capítulo 2

2.0 Caracterización del electrodo comercial de diamante dopado con boro depositado sobre Nb (BDD-Nb, por sus siglas en inglés)

2.1 Introducción

Los electrodos de BDD han sido ampliamente estudiados por diferentes grupos; Swain G., Angus J. and Miller B. en USA, Fujishima A. en Japón, Pleskov Y. en Rusia, Tenne R. en Israel, Compton R. y Ferrari A. en Inglaterra, etc. [1-11]. El enfoque principal de la mayoría de los grupos de investigación ha sido entender los factores que influyen en la respuesta electroquímica del BDD, para lo cual se han apoyado en técnicas electroquímicas (voltamperometría e impedancia), espectroscópicas (Raman y XPS), microscópicas (AFM y SEM), entre otras [1-11]. En este trabajo, el primer punto de estudio fue la caracterización de los electrodos de BDD-Nb adquiridos de la compañía Metaken (electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica e impedancia; espectroscópicamente mediante espectroscopía Raman y XPS; y microestructuralmente mediante microscopía de AFM y c-AFM, entre otras) y que se usaron posteriormente en los estudios electroquímicos analíticos y preparativos de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) a H_2O_2 . Con el fin de estudiar la modificación que el electrodo de BDD-Nb sufre luego de ser usado en los estudios electroanalíticos de la ORR, se caracterizó con algunas de técnicas tanto al electrodo de BDD-Nb nuevo como al electrodo de BDD-Nb usado.

2.2 Caracterización mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas

2.2.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM) y AFM conductiva (c-AFM, por sus siglas en inglés)

2.2.1.1 Introducción

La c-AFM es una técnica que permite medir las variaciones de la corriente y la topografía de la superficie de un material de forma simultánea, con buena resolución espacial. En un experimento típico de c-AFM, la topografía de la superficie de un material se mide usando un cantiléver recubierto de un metal en modo de contacto, mientras que, al mismo tiempo se registra la corriente que fluye entre la

punta y la muestra. Esto genera un mapa tanto de la topografía de la muestra como del flujo de corriente a través de la unión de la punta del cantiléver con la muestra. Es importante destacar que, la retroalimentación topográfica se basa en la fuerza de contacto y es independiente de la conductividad de la muestra. La c-AFM se puede utilizar para medir el transporte de carga a través de la muestra ya sea ésta un conductor, semiconductor o aislantes (de baja conductividad) [18]. En este trabajo, la finalidad de llevar a cabo un estudio de AFM y de c-AFM es conocer la topografía de la superficie y la conductividad superficial de los BDD-Nb nuevos sin ningún tratamiento de limpieza, y de un electrodo de BDD-Nb nuevo luego de un proceso de limpieza.

2.2.1.2 Parte experimental

La topografía y la conductividad de la superficie de las películas de BDD-Nb fueron estudiadas en un equipo Bruker en modo de contacto. Se utilizó una punta de Si_3N_4 en forma piramidal montada sobre un cantiléver de oro. Las micrografías fueron tomadas de un electrodo de BDD-Nb nuevo sin un tratamiento de limpieza y de un BDD-Nb nuevo luego de un tratamiento de limpieza. Para el electrodo de BDD-Nb nuevo que fue limpiado se siguió el siguiente protocolo. Se enjuagó el electrodo de BDD-Nb en isopropanol ($\geq 99.7\%$ Sigma-Aldrich) por 20 min y posteriormente se lavó con agua desionizada ($18\text{ m}\Omega\text{ cm}$). Utilizando un potencióstato AUTOLAB PG-30 acoplado a una computadora y controlado por un software GPES versión 4.9. Se impuso 50 ciclos de potencial a 100 mV s^{-1} en una disolución de 0.5 M de H_2SO_4 ($\geq 95\%$, Fluka) burbujeada con $\text{N}_{2(\text{g})}$ (99.9999 %, Infra) en el intervalo de la ventana de potencial de trabajo (WPW, por sus siglas en inglés) de -1.25 a 2.22 V de acuerdo a la Fig. 2.4. Se utilizó una celda de tres electrodos termostatada ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$), grafito como contra electrodo y un electrodo de calomelanos (SCE, por sus siglas en inglés) como electrodo de referencia. Una vez que se limpió una de las muestras se obtuvieron las micrografías.

2.2.1.3 Resultados y discusión

En la Fig. 2.1a se observa una capa de carbón residual que recubre la superficie del electrodo de BDD-Nb nuevo sin ningún tipo de limpieza. Sin embargo, el electrodo de BDD-Nb nuevo luego de ser limpiado (Fig. 2.1b) presenta una estructura cristalina muy bien definida, con un tamaño promedio de

los cristales de BDD-Nb de 0.5 nm. La imagen de c-AFM del BDD-Nb nuevo sin un tratamiento de limpieza, da la impresión de que toda la superficie presenta una conductividad leve, con pocas zonas de alta conductividad (Fig. 2.1c). Sin embargo, luego de la limpieza del electrodo la capa de polvos de carbón se elimina, y se puede observar más zonas del electrodo con buena conductividad (Fig. 2.1d). La apariencia de que toda la superficie es levemente conductora en los electrodos nuevos sin una limpieza previa, se debe a que el polvo de carbón residual superficial también presenta conductividad, que no es la conductividad real del electrodo.

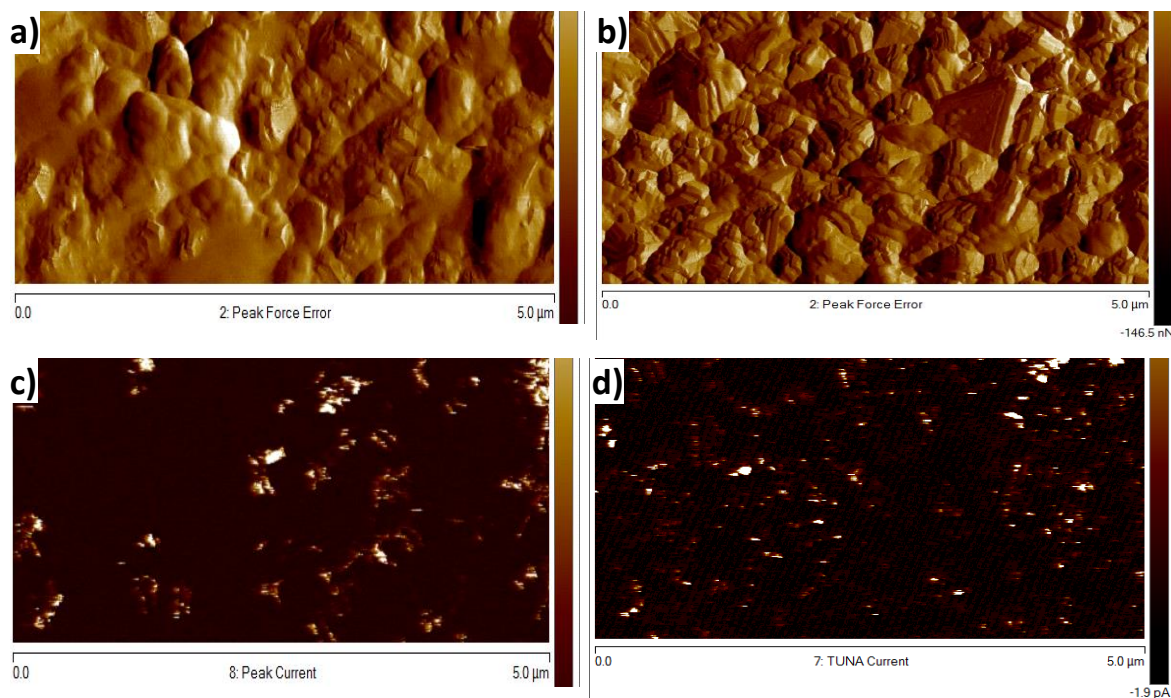


Fig. 2.1. Imágenes de AFM del (a) BDD-Nb nuevo y (b) BDD-Nb nuevo luego de ser limpiado. En la parte inferior se muestran las pruebas de c-AFM, (c) del BDD-Nb nuevo y (d) del BDD-Nb nuevo luego de limpiado.

De acuerdo a las micrografías de las Figs. 2.1a, 2.1b, 2.1c y 2.1d es evidente que una limpieza superficial de cualquier electrodo de BDD nuevo es necesario antes de que éste sea utilizado en cualquier tipo de estudio electroanalítico. La limpieza superficial puede ser químicamente, electroquímicamente o por otros métodos [2, 19-24]. Una adecuada limpieza no solo permite eliminar todas las impurezas de carbón residual de la superficie, sino que también permitirían tener una respuesta electroquímica sin interferencias y con una buena reproducibilidad.

2.2.2 Espectroscopía Raman del BDD-Nb

2.2.2.1 Introducción

Para un monocristal de diamante, el pico característico en espectroscopia Raman aparece en 1332 cm^{-1} que corresponde al fonón del diamante (C-sp^3) [4]. El espectro Raman (posiciones del pico, anchura a media altura del pico, e intensidades relativas del pico) del diamante es muy sensible a la estructura cristalina del bulto, al nivel de dopado, a la tensión interna (intrínseca y térmica), a la densidad de defectos, y a la presencia de impurezas de C-sp^2 (carbono no-diamante). Para un monocristal de diamante estándar el pico a media altura del fonón es de $2\text{-}3\text{-cm}^{-1}$. El ancho de pico es una medida cualitativa de la calidad cristalina de una película de BDD. Las películas con más defectos en la zona analizada, presentan un mayor ancho de banda y un corto tiempo de vida de los fonones, es decir señales no tan intensas. Además, es muy típico en un espectro Raman de BDD observar picos no muy intensos (mínima dispersión) entre 1400 y 1600 cm^{-1} , que se asocia a la presencia de carbono no-diamante (C-sp^2). Alrededor de 1580 cm^{-1} aparece el llamado pico G correspondiente al estiramiento C-C del grafito, este se ensancha y es ligeramente desplazado hacia la derecha ($\sim 1603\text{ cm}^{-1}$) cuando el grafito se encuentra desordenado. En 1357 cm^{-1} aparece el pico D correspondiente al grafito policristalino [4, 9, 12-17]. Además, la espectroscopía Raman en los BDD es muy sensible al nivel de dopado [14-16].

2.2.2.2 Parte experimental

Los espectros Raman se obtuvieron del electrodo de BDD-Nb usado en la ORR y del electrodo de BDD-Nb nuevo que fue limpiado de acuerdo al procedimiento del inciso 2.2.1.2. Los espectros se adquirieron a temperatura ambiente, utilizando un equipo Raman spectrograph 2000 (Chromex Inc.) constituido por un arreglo de diodos a una potencia de 500 mW y longitud de onda del láser de 532 nm por un periodo de 10 s . El electrodo de BDD-Nb usado en los estudios electroanalíticos de la ORR simplemente se enjuagó con agua desionizada ($18\text{ m}\Omega\text{ cm}$) y se secó con un flujo de $\text{N}_{2(\text{g})}$ (99.9999 %, Infra), y finalmente se obtuvieron los espectros Raman.

2.2.2.3 Resultados y discusión

En el espectro Raman del electrodo de BDD-Nb nuevo limpiado previamente (Fig. 2.2) se observan dos picos; uno en 1332 cm^{-1} que corresponde al diamante y otro muy ancho entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que se asocia a la presencia de carbón tipo grafito (C-sp^2) desordenado o C-sp^2 funcionalizado con oxígeno. Para el caso del BDD-Nb usado (luego de aproximadamente 700 h de uso en los estudios electroanalíticos de la ORR), éste presenta una modificación superficial que se manifiesta con un incremento en la intensidad de la zona comprendida entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. El pico G (1580 cm^{-1}) del BDD-Nb usado también incrementa su intensidad. El pico G corresponde a los estiramientos C-C de los C-sp^2 presentes en la superficie. El ancho de medio pico es ligeramente mayor para el electrodo de BDD-Nb nuevo (12 cm^{-1}) con respecto al electrodo de BDD-Nb usado (10 cm^{-1}) y estos dos a su vez mayores que el ancho de medio pico del monocristal de diamante puro (3 cm^{-1}). Lo anterior significa que tanto BDD-Nb nuevo como el BDD-Nb usado tienen una menor calidad cristalina y menor pureza que un monocristal de diamante puro, algo que se espera de los electrodos de BDD.

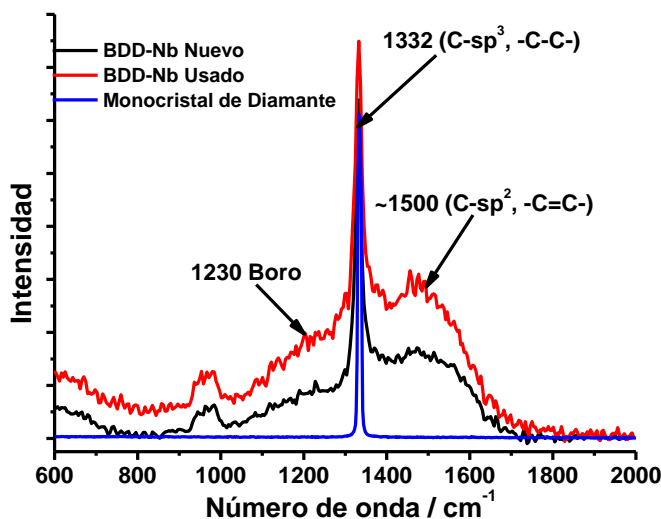


Fig. 2.2 Espectro Raman de un electrodo de BDD-Nb nuevo y de un electrodo de BDD-Nb usado, (usado en los estudios electroanalítico de la ORR a H_2O_2).

2.2.3 Estudios mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés).

2.2.3.1 Introducción

Los espectros de XPS para el BDD cuando se utiliza como estándar interno la señal 1s de carbón (C1s), se aprecian varios picos; el pico más grande correspondiente al bulto de BDD en 284.17 eV y las especies de carbón oxigenadas en 286, 287 y 288.5 eV atribuidos a C-O-C/C-OH, C=O y HO-C=O respectivamente. Una de las características de la espectroscopía XPS de alta resolución, es que distingue fácilmente los grupos funcionales carbonilo y carboxilo, sin embargo, no permite discriminar entre los grupos funcionales éter o hidroxilo debido a que se superponen en el espectro.

2.2.3.2 Parte experimental

El análisis de XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones Thermo Scientific modelo K-Alpha haciendo uso de una fuente monocromada de $AlK\alpha$ (1487 eV). La presión de vacío de la cámara de análisis fue de 10^{-9} mBar durante todo el experimento y se usó un tamaño de haz (spot size) de 400 μ m. Los espectros de alta resolución se obtuvieron empleando una energía de paso de 60 eV. Se empleó como estándar interno la señal del C1s sp^3 (284.8 eV) para compensar el efecto de carga. El análisis cuantitativo se realizó a partir de espectros de alta resolución promedio obtenidos por el análisis de tres puntos ubicados en diferentes zonas en la superficie de cada una de las muestras. Para realizar la descomposición o deconvolución de las señales espectrales, se hizo uso de una línea base tipo Shirley y las diferentes componentes se crearon a partir de una función constituida por una mezcla gaussiana-lorentziana. Las dos muestras de BDD (BDD-Nb nuevo y usado) fueron previamente tratadas de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente en la parte experimental de la espectroscopía Raman.

2.2.3.3 Resultados y discusiones.

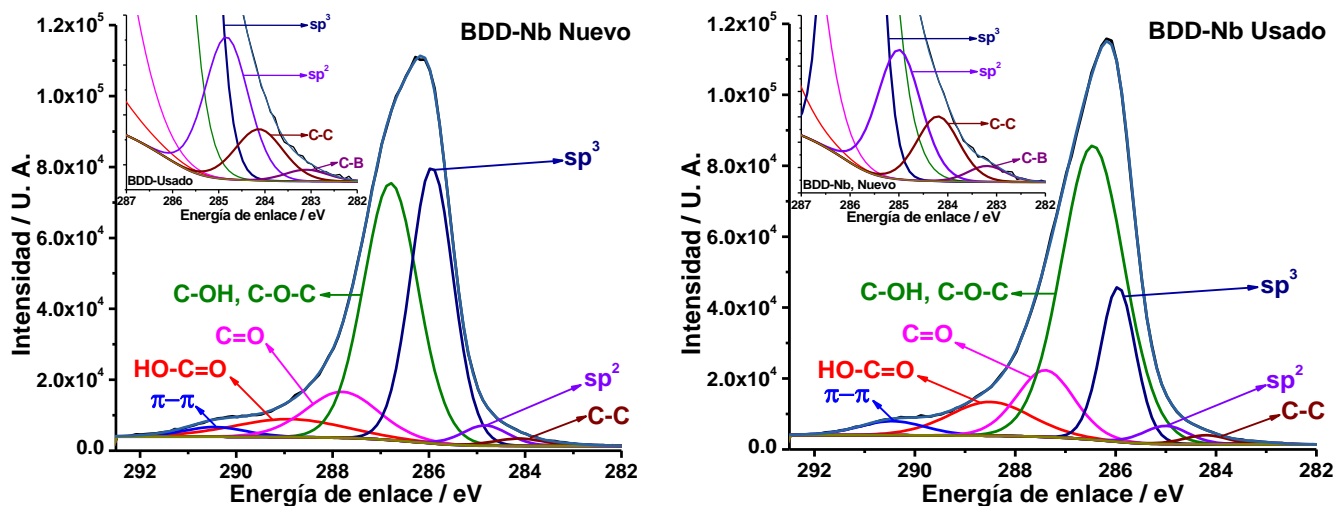


Fig. 2.3. Espectros de XPS del BDD-Nb nuevo (izquierda) y usado (derecha).

Tabla 2.1. Porcentaje atómico de los diferentes grupos funcionales en la superficie de los electrodos de BDD-Nb nuevo y usado, determinados mediante XPS, utilizando como estándar interno la señal del C1s sp^3 (284.8 eV).

Especies presentes en la superficie	% Atómico en el BDD-Nb nuevo	% Atómico en el BDD-Nb usado
C-OH, C-O-C	42.32	56.42
C=O	10.11	11.72
HO-C=O	5.98	8.51
C-C	1.1	1.21
B-C	0.23	0.27
sp^3	35.68	16.52
sp^2	2.78	2.50
$\pi-\pi^*$	1.8	2.85

Tanto para electrodo nuevo como para el usado el porcentaje de los grupos funcionales hidroxilo y éter (C-OH y C-O-C) es mayoritario seguido del grupo carbonilo (C=O), carboxilo (HO-C=O), carbono adventicio (C-C) y C-B. Esta relación varía ligeramente entre los electrodos, pero con una misma tendencia. El electrodo utilizado en los estudios electroanalíticos de la ORR presenta un mayor porcentaje atómico de todos los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del BDD-Nb, como se muestran en la Tabla 2.1. Esto significa que el electrodo usado sufre un proceso de oxidación ocasionado por el H_2O_2 que se genera en la superficie del electrodo durante los estudios electroanalíticos, teniendo en cuenta que el H_2O_2 es un oxidante relativamente fuerte. El aumento en la

concentración de los grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo y éter en la superficie del electrodo usado, hacen que éste responda de una manera distinta frente a los sistemas redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ y $\text{Fe}^{3+/2+}$) de esfera interna utilizados para la caracterización electroquímica, como se amplía en el enunciado 2.3.2. El porcentaje de C-sp³ disminuye considerablemente de 35.68 % para el BDD-Nb nuevo a 16.52 % para el BDD-Nb usado, mientras que, el C-sp² disminuye ligeramente de 2.50 a 2.78 % respectivamente. Esto se puede deber a que parte del C-sp³ y C-sp² se estén oxidando y por lo tanto aumenta el porcentaje de especies oxigenadas en la superficie del electrodo usado como se puede ver en la tabla 2.1. Es importante mencionar además, que fue posible ver en los espectros de XPS los enlaces C-B y los enlaces π - π en los dos electrodos (insertos de la Fig. 2.3), éstos varían ligeramente entre electrodos. La señal de los enlaces π - π es muy importante ya que permite corroborar la presencia del C-sp² y los grupos funcionales asociados a éste.

2.3 Caracterización electroquímica

2.3.1 Ventana de potencial de trabajo y capacitancia de doble capa (WPW y C_{dl}, por sus siglas en inglés respectivamente).

2.3.1.1 Introducción

La ventana de potencial de trabajo (WPW, por sus siglas en inglés), la magnitud de la capacitancia de doble capa (C_{dl}) y las características voltamperométricas (picos presentes dentro de la ventana de potencial de trabajo), son útiles para examinar la calidad de las películas del BDD, ya que la respuesta electroquímica es altamente sensible a la composición química superficial (a la presencia de impurezas de carbono no-diamante “amorfo o grafitico”) y a las propiedades fisicoquímicas de la superficie.

Por lo general, las películas de alta calidad tienen una respuesta voltamperométrica plana y sin señales en el intervalo de potencial entre -500 a 1000 mV vs. SCE (en pH ácido o neutro), con una densidad de corriente capacitiva (por área geométrica) ~10 veces menor que el carbón vítreo. Una superficie con impurezas de carbono no-diamante es más reactiva que el diamante. Este aumento de la reactividad provoca un gran aumento de la C_{dl} y a su vez una disminución de la ventana de potencial de trabajo [25]. Las impurezas también afectan las propiedades electrónicas de la película de BDD mediante el cambio de la densidad de estados electrónicos en la región midgap. El aumento de la densidad de carga superficial, se manifiesta en un aumento de la C_{dl} [25].

2.3.1.2 Parte experimental

Se enjuagó el electrodo de BDD en isopropanol ($\geq 99.7\%$ Sigma-Aldrich) por 20 min y posteriormente se lavó con agua desionizada. La WPW se determinó en una disolución de 0.5 M de H_2SO_4 ($\geq 95\%$, Fluka), utilizando un potenciostato AUTOLAB PG-30 acoplado a una computadora y controlado por un software GPES versión 4.9. En todos los experimentos se utilizó una celda de tres electrodos termostataada ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$), grafito como contra electrodo y un electrodo de calomelanos (SCE) como electrodo de referencia. Antes de cada experimento se burbujeó la disolución contenida en la celda con $\text{N}_{2(\text{g})}$ (99.9999 %, Infra) para eliminar el $\text{O}_{2(\text{g})}$ del medio. Una vez encontrada la WPW se impusieron 50 ciclos de potencial a 100 mV s^{-1} en este intervalo (de -1.25 a 2.22 V de acuerdo a la Fig. 2.4) para limpiar la superficie del electrodo (a éste electrodo limpio lo llamaremos, BDD-Nb nuevo). Posteriormente se determinó la C_{dl} en el electrodo de BDD-Nb nuevo y en el BDD-Nb usado en diferentes medios; 0.5 M H_2SO_4 ($\geq 95.0\%$, Fluka), 0.5 M KCl ($\geq 99.0\%$ Sigma-Aldrich), 0.5 M KOH ($\geq 99.9\%$ Sigma-Aldrich). La capacitancia se calculó a partir de la siguiente ecuación.

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f Z_{im}} \quad (2.1)$$

Donde C_{dl} es la capacitancia de doble capa ($\mu\text{F cm}^{-2}$), f es la frecuencia de la onda sinusoidal (Hz), y Z_{im} es la componente imaginaria de la impedancia total (Ω o V/A). Todas las capacitancias se normalizaron al área geométrica (0.23 cm^2).

2.3.1.3 Resultados y discusiones

El BDD-Nb nuevo presenta una WPW de 2.6 V vs. SCE luego de 50 ciclos de potencial aplicado para su limpieza. Es importante mencionar que en los primeros ciclos aparecieron dos picos en 1.5 y en -0.5 V característicos del BDD nuevo, y que son asociados al carbón no diamante presente en la superficie. Estos picos desaparecen conforme aumenta el número de ciclos. Para el ciclo 50 éstos casi han desaparecido por completo como se puede ver en la Fig. 2.4. Además, en la Fig. 2.4 se puede ver que la WPW es mucho mayor para el BDD comparado con el carbón vítreo (GC) (~ 1.5) y la C_{dl} es

mucho menor como ya ha sido muy bien determinado en trabajos anteriores [26]. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo (Fig. 2.5) la C_{dl} para el BDD-Nb nuevo es cercano a los valores informados en la literatura (C_{dl} del GC entre 30 y 35 $\mu\text{F cm}^{-2}$ y para el BDD entre 2.5 y 4.5 $\mu\text{F cm}^{-2}$) [26]. Para el caso del BDD-Nb usado, se observa un incremento de la C_{dl} de aproximadamente tres veces la del BDD-Nb nuevo (Fig. 2.5), en los tres electrolitos utilizados. Además se conserva la tendencia observada de la C_{dl} en el BDD-Nb nuevo. La C_{dl} en los dos electrodos varía ligeramente al cambiar de electrolito, siendo más capacitiva la superficie en medio alcalino y ligeramente menos capacitiva en medio ácido con respecto a la obtenida en 0.1 KCl (Fig. 2.5). A potenciales más positivos ($> 0.8 \text{ V}$) la C_{dl} aumenta tanto para el BDD-Nb nuevo como para BDD-Nb usado, lo cual indica que existen algunas especies en la superficie que podrían estar activándose o ionizándose.

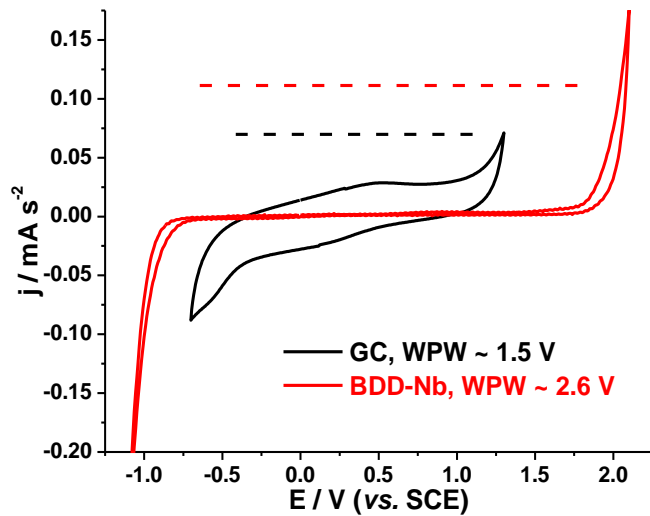


Fig. 2.4. Ventanas de potencial de trabajo (WPW) del BDD-Nb y del GC, ambos luego de 50 ciclos de potencial en 0.5 $\text{M H}_2\text{SO}_4$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

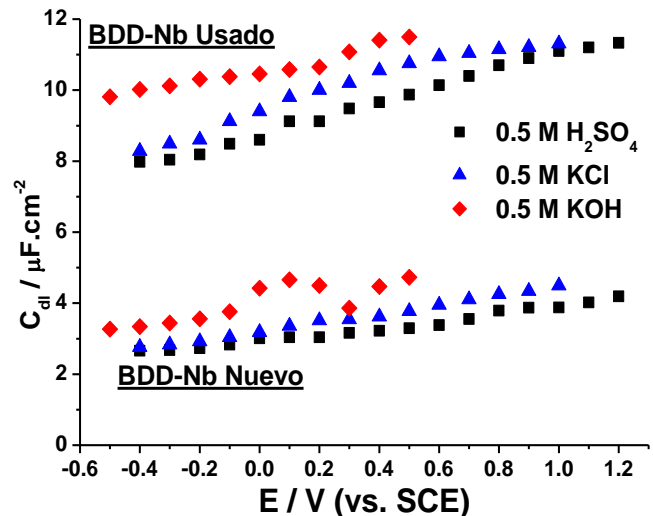


Fig. 2.5. Capacitancia de doble capa (C_{dl}) del BDD-Nb nuevo y usado en diferentes electrolitos, determinados mediante impedancia.

La C_{dl} está influenciada por la densidad de estados superficiales y la concentración de portador de carga en cada valor de potencial aplicado. Estos dos factores controlarán el exceso de carga superficial, que a su vez es contrarrestada por una cantidad equivalente de carga de la disolución en la interfaz. Por lo tanto, estas mediciones proporcionan información acerca de las propiedades electrónicas de los materiales. El BDD posee un alto grado de rugosidad de la superficie, de tal manera que el verdadero valor de capacitancia es más bajo, probablemente en un factor de 3 a 10 [27]. La baja capacitancia para el HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite), observado por Randin-Yeager [28-31], y Gerischer et

al. [28], se atribuye a una capa de carga espacial interna causada por una baja densidad de estados en el nivel de Fermi. La capacitancia aumenta con el aumento de la densidad del defecto en la superficie, ya que esos sitios producen estados electrónicos localizados [32, 33]. La baja capacitancia característica del diamante probablemente es el resultado de una combinación de dos factores [34]. En *primer lugar*, así como el HOPG, el BDD posee una reducida carga superficial en exceso a causa de una menor densidad de estados y una concentración de portadores de carga inferior. El BDD es un semiconductor con una gran banda prohibida, de manera que una capa de carga espacial podría desarrollarse internamente, particularmente a potenciales negativos dando como resultado un aparente potencial de banda plana. El potencial de banda plana del BDD se ha informado que es muy bajo de ~ 0.5 V vs. SCE [27, 35]. El espesor de cualquier capa de carga espacial interna dependerá inversamente de la concentración de portadores activos (por ej. el nivel de dopaje con boro). En *segundo lugar*, hay una cobertura superficial insignificante de grupos funcionales electroactivos o ionizables (por ej. C-O). Por lo tanto, la capacitancia de diamante es en gran medida independiente de la composición de electrolitos y del pH [2, 27, 34, 36, 37]. Para el caso del BDD-Nb usado, el aumento de la C_{dl} se debe principalmente a la formación de grupos funcionales oxigenados con capacidad de ionizarse en la su superficie del electrodo, esto debido a que durante los estudio electroanalíticos de la ORR a H_2O_2 , hay una oxidación de la superficie del BDD-Nb provocada por este oxidante en estudio (H_2O_2), lo cual fue confirmado mediante XPS previamente y electroquímicamente más adelante.

2.3.2 Respuesta del BDD-Nb frente a los sistemas redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, $Fe^{3+/2+}$ y $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$

2.3.2.1 Introducción

De acuerdo a los resultados informados por diferentes laboratorios, puede haber una variabilidad significativa entre éstos en la respuesta de los electrodos de BDD, incluso los que son preparados en las mismas condiciones. En nuestra opinión, esta variabilidad se debe a los siguientes factores: (i) las condiciones de la disolución, limpieza de la superficie, el sistema redox seleccionado como analito para investigar la reactividad y la composición del electrolitos y (ii) los problemas de calidad de película.

Además existen varios factores específicos que pueden influenciar en la respuesta del electrodo de BDD (ej., en la cinética de reacción): (i) las impurezas de carbono no-diamante, (ii) la terminación superficial (H vs. O), (iii) los defectos cristalinos, (iv) el nivel de dopado, tipo y distribución del dopante y (v) la orientación cristalográfica primaria. La medida en que uno o más de estos factores

influyan en la respuesta electroquímica, dependerá del proceso de transferencia de carga implicado, es decir del mecanismo particular del analito redox utilizado para el estudio. Además, es muy común que a un potencial dado la densidad de estados influya en la velocidad de transferencia heterogénea de electrones. La densidad de electrones disponibles es importante para las reacciones de reducción, y los estados no-ocupados disponibles (i.e., aceptores) son importantes para las reacciones de oxidación. Para los metales, la densidad de estados es mucho mayor que el número de moléculas en la disolución que están siendo oxidadas y, por lo tanto, esto no es un problema. Sin embargo, la densidad de estados para electrodos semimetálicos y semiconductores puede ser del mismo orden de magnitud que el número de moléculas en la disolución, y por lo tanto, es un factor influyente. La densidad de estados para el BDD está influenciada de manera compleja por el nivel de dopado con boro, impurezas de nitrógeno no deseado, hidrógeno intercrystalino, impurezas de C-sp² y por la densidad de defectos. La medida en que las propiedades fisicoquímicas influyan en la respuesta electroquímica de los electrodos de carbón (por ej: C-sp³ en el diamante y C-sp² en el carbón vítreo, GC, por siglas en inglés) depende del mecanismo que siga (de esfera interna o de esfera externa) el sistema redox que se está utilizando como analito [4, 6, 14, 15, 38-45].

El sistema Fe(CN)₆^{3-/4-} en el BDD procede a través de una reacción de electrotransferencia de esfera interna, con la cinética de electrodo altamente sensible a la terminación superficial [4, 6, 16, 41, 44]. La reacción parece proceder a través de un sitio superficial específico; sin embargo, éstos son bloqueados por la presencia de oxígeno en la superficie, es decir en presencia de oxígeno superficial la reacción se vuelve lenta (ΔE_p más grande). Valores de k° entre 0.01 a 0.1 cm s⁻¹ son comúnmente observados para películas de BDD limpias con terminación superficial de hidrógeno, pero para películas de BDD con terminación superficial de oxígeno las constantes de velocidad disminuyen en más de dos órdenes de magnitud [4, 6, 16, 41, 44].

El sistema Fe^{3+/2+} en el BDD también procede a través de una reacción de electrotransferencia de esfera interna, y su k° es muy sensible a la presencia de especies oxigenadas superficiales en los electrodos carbonosos con hibridación sp² (C-sp²), específicamente a grupos funcionales carbonilo [1, 4, 38, 39], ya que en presencia de éstos, la reacción se vuelve mucho más rápida y reversible, al contrario de lo que ocurre con el sistema Fe(CN)₆^{3-/4-} [25]. Además, este sistema redox presenta una cinética de electrodo muy lenta en BDD (ΔE_p de ~581 mV y una k° de 4.5x10⁻⁵ cm s⁻¹). Esto es de 2-3 órdenes de magnitud menor que la que se observa típicamente en GC [4, 46].

El sistema $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ procede a través de una transferencia de electrones de esfera externa simple en la mayoría de los electrodos, incluyendo a los electrodos de diamante (C-sp^3) [4, 16, 34, 47, 48] y carbono que involucran hibridación sp^2 en su estructura [4, 38, 39, 42, 46]. La k° del sistema $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ es relativamente insensible a la microestructura, a los óxidos superficiales y a las monocapas adsorbidas en la superficies de electrodos con C-sp^2 superficial [4, 38, 39, 42, 46, 49]. La velocidad de reacción es insensible a la modificación superficial, esto implica que la transferencia de electrones no depende de una interacción con un sitio superficial o grupos funcionales [4, 39]. El factor más importante que afecta a la velocidad de reacción en este caso, son las propiedades electrónicas del electrodo, específicamente la densidad de estados electrónicos a potenciales cercanos al potencial formal del sistema redox. Por supuesto, con los electrodos metálicos y GC, una baja densidad de estados electrónicos rara vez es un problema. Sin embargo, con semiconductores/semimetálicos como el diamante, la densidad electrónica de estados es potencial-dependiente y es un factor importante que regula la respuesta. Por esta razón ΔE_p aumenta en el diamante cuando hay una disminución del nivel de dopado con boro en la película de BDD [4, 43, 50].

2.3.2.2 Parte experimental

Se determinaron los parámetros cinéticos (coeficiente de simetría catódico (α) y anódico (β) y la constante aparente de electrotransferencia de carga (k°)), de los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \geq 99.5 \%$, Sigma-Aldrich), $\text{Fe}^{3+/2+}$ ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \geq 99.0$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \geq 99.5 \%$, Sigma-Aldrich), y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ del 98 % y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ del 99.8 %, Sigma-Aldrich), en el BDD-Nb nuevo y BDD-Nb (Adamant Metachem) usado en los estudios electroanalíticos de la ORR. Se utilizaron tres métodos: el de Nicholson R. [51], el de Iwasita T. [52] y mediante cronoamperometría de corriente muestreada (SCV). Los electrodos se limpiaron remojándolos por 20 min en isopropanol ($\geq 99.7 \%$ Sigma-Aldrich), posteriormente se enjuagaron en agua desionizada ($18 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) y ultrasonido por 15 min, a continuación se impusieron 50 ciclos de potencial en el intervalo de la WPW utilizando una disolución de $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\geq 95 \%$, Fluka) a 100 mV s^{-1} para completar la limpieza, finalmente se enjuagaron con agua desionizada. Este estudio se llevó a cabo en un equipo AUTOLAB PG-30, utilizando una celda de tres electrodos con una camisa de termostatado a $T = 25^\circ\text{C}$ para un control adecuado de la temperatura. En los tres pares redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$) se utilizaron concentraciones iguales del par redox de 0.1 mM

(tanto de la especie oxidada como reducida), y como electrolito soporte 1.0 M de KCl (≥ 99.0 % Sigma-Aldrich) y 0.1 M de HClO₄ (70 %, Sigma-Aldrich) para el caso del sistema redox Fe^{3+/2+}. Todas las disoluciones fueron preparadas en agua desionizada (18 mΩ cm). Antes de cada medición se burbujeó por 15 min con N_{2(g)} (99.9999 %, Infra) para eliminar el O_{2(g)} disuelto en el medio. Además, se mantuvo en atmósfera de N_{2(g)} (99.9999 %, Infra) la celda durante el experimento. La caída óhmica fue compensada utilizando el mismo software del equipo mediante retroalimentación positiva (IR-compensation by Positive feedback) antes de cada medición (~90 ohms para el electrodo de BDD, al 90 % del valor de resistencia de oscilación).

2.3.2.3 Determinación de los parámetros cinéticos (α , β y k°) mediante tres métodos: de Nicholson R., Iwasita T. y cronoamperometría de corriente muestreada (SCV, por sus siglas en inglés)

Una breve descripción de los conceptos generales de los parámetros cinéticos k° , j_0 , D , α y β y las ecuaciones del régimen de difusión estacionario se muestran en el **Anexo 1**.

2.3.2.3.1 Método de Iwasita T. para determinar los parámetros cinéticos

Para el uso de esta metodología [52], se considera en primer lugar una reacción con una velocidad de transferencia de carga infinita. Esta reacción, es descrita en términos de una corriente reversible (I_{rev}) determinada exclusivamente por los parámetros que afectan la transferencia de masa:

$$I_{rev} = \frac{I_{lim^a} [1 - \exp(-nF\eta/RT)]}{1 + (I_{lim^a}/I_{lim^c}) \exp(-nF\eta/RT)} \quad (2.2)$$

Este método utiliza la relación entre las corrientes reversible y experimental (I_{rev} , e I respectivamente), mediante la introducción del parámetro adimensional “u” definido para la técnica del RDE:

$$u^a = \frac{I_{rev}}{I} - 1 \quad (2.3)$$

Para reacciones con corriente de intercambio finita, el parámetro u se define como:

$$u^a = \frac{I_{lim^a}/A}{[j_0 \exp(\alpha n F \eta / RT)] \left[1 + \frac{I_{lim^a}}{I_{lim^c}} \exp(\alpha n F \eta / RT) \right]} \quad (2.4)$$

Donde η es el sobrepotencial y A es el área del electrodo. Los superíndices a y c corresponden a los procesos anódico y catódico respectivamente.

La corriente reversible y el parámetro fueron calculados para los sobrepotenciales experimentales. Los parámetros cinéticos β , α , y j_0 (densidad de corriente de intercambio) se calcularon considerando altos sobrepotenciales, tanto anódicos como catódicos [53]:

$$-\ln u^a = -\ln \frac{I_{lim^a}}{A j_0} + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad \text{para } \eta \gg \frac{RT}{F} \quad (2.5)$$

y

$$-\ln u^c = -\ln \frac{I_{lim^c}}{A j_0} + \frac{\beta n F \eta}{RT} \quad \text{para } \eta \ll -\frac{RT}{F} \quad (2.6)$$

A sobrepotenciales altos estas ecuaciones dan líneas rectas cuando se representa $\ln(u)$ contra el sobrepotencial η ; el coeficiente de transferencia de carga α se obtiene a partir de la pendiente y el valor de j_0 , se obtiene de la intersección de las curvas con el sobrepotencial cero.

Una vez obtenido α y j_0 se puede calcular fácilmente k^0 utilizando la siguiente ecuación:

$$i_0 = n F A k^0 C_0^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (2.7)$$

Donde cada componente de la ecuación tiene el mismo significado ya descrito en las otras ecuaciones. Un descripción más detallada de esta ecuación se puede encontrar en el anexo 1.

2.3.2.3.2 Método de Nicholson R. S.

La constante de velocidad de transferencia de electrones estándar en el equilibrio (k°), se determina utilizando voltamperometría cíclica, a partir de la separación de los potencial de pico anódico y catódico (ΔE_p). El método proporciona una forma rápida y simple para evaluar la cinética en el electrodo de un sistema reversible, debido a que los potenciales en los que se producen oxidación y reducción se pueden observar y tomar directamente. Para los sistemas reversibles el valor ΔE_p es $60/n$ mV. Los sistemas redox son considerados cuasireversible cuando los valores de ΔE_p son mayores y cercanos a $60/n$ mV, mientras que valores de ΔE_p muy grandes son considerados sistemas lentos poco reversibles o incluso irreversibles [51].

Asumimos el siguiente mecanismo:



Donde k_f y k_b son constantes de velocidad heterogéneas de la transferencia de electrones, y son funciones del potencial. El sistema 2.1 se supone inicialmente en equilibrio. Las especies O y R no se deben depositar en el electrodo, ni se deben precipitar en la disolución. Se tiene en cuenta únicamente el transporte de masa a un electrodo plano, y que la concentración en electrodo debido a la polarización depende únicamente de la difusión como fuente de transporte de masa. Para ver la deducción en detalle de la ecuación 2.9 que se utilizará para calcular k° por este método, ver las referencias [51, 54].

$$k^0 = \frac{\psi[(\pi D_0 F \nu)/(RT)]^{1/2}}{(D_0/D_R)^{\alpha/2}} \quad (2.8)$$

Si $D_0 = D_R$

$$k^0 = \frac{\psi(\pi D_0 F \nu)^{1/2}}{(RT)^{1/2}} \quad (2.9)$$

Donde:

ψ es un valor que depende del ΔE_p de acuerdo a la Tabla 2.2; D_0 el coeficiente de difusión (cm s^{-1}) de una de las especies (oxidada o reducida) que se asumen son constantes; F la constante de Faraday (96484 C mol^{-1}); ν la velocidad de barrido de potencial (V s^{-1}); R la constante universal de los gases ($8.318 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T la temperatura del medio de reacción en grados Kelvin (K).

Tabla 2.2. Variación de ΔE_p con los parámetros cinéticos en voltamperometría cíclica [51].

ψ^a	$\Delta E_p \times n,^b$
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0.75	92
0.50	105
0.35	121
0.25	141
0.10	212

^a ver ecuación 2.9

^b para $\alpha = 0.5$

2.3.2.3.3 Cronoamperometría de corriente muestreada (SCV, por sus siglas en inglés)

La SCV consiste en imponer diferentes valores de potencial ($E = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ etc.) por un periodo de tiempo determinado (Fig. 2.6-izquierda), durante el cual se recoge la corriente faradámica en función del tiempo (cronoamperometrías típicas sucesivas) (Fig. 2.6-centro). Posteriormente se fija un tiempo τ en el cual se toma los valores de corriente faradámica (corriente muestreada) correspondientes a cada valor de potencial impuesto (Fig. 2.6-centro). Finalmente se gráfica la corriente faradámica muestreada a un tiempo τ en función de los potencial impuestos (Fig. 16-derecha), de esta manera se obtiene un voltamperograma construido punto a punto por esta metodología (SCV). Los parámetros cinéticos (α , β y k°) se determinaron utilizando la ecuación 2.10 desarrollada para esta técnica [55-58]

$$E = E^* \pm \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln} \left\{ x \left[\frac{1.75 + x^2 [1 + \exp(\pm \xi)]^2}{1 - x [1 + \exp(\pm \xi)]} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.10)$$

$$E^* = E^0 \pm \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln} \left\{ \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{k^\circ \sqrt{\tau}}{\sqrt{D_{ox}}} \right\} \quad (2.11)$$

$$\xi = [(nF/RT)(E - E_{1/2})] \quad (2.12)$$

Donde:

E es el potencial aplicado; E^\bullet el potencial estándar; k^\bullet la constante heterogénea de velocidad estándar; τ el tiempo de muestreo de la corriente, este se tomó cuando aparece la corriente de Cottrell (al tiempo τ en el que se forma la primera meseta); R la constante universal de los gases; T la temperatura absoluta; ξ un parámetro adimensional igual $\{(nF/RT)(E - E^\circ)\}$; D_{ox} el coeficiente de difusión de la especie oxidada y x la relación de corrientes a un potencial E para la corriente límite o corriente de Cottrell.

Graficando E vs. la parte derecha de la ecuación 2.10, se obtiene una pendiente $(RT/\alpha nF)$ con la ordenada al origen E^* , de cuyos valores se obtienen los parámetros cinéticos.

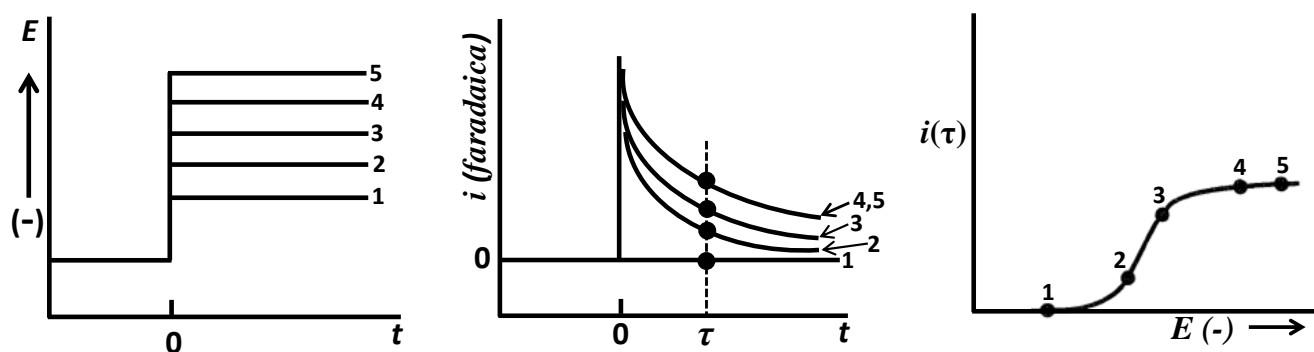


Fig. 2.6. Voltamperometría de corriente muestreada (SCV). *Izquierda*, aplicación de diferentes valores de potencial en una serie de experimentos. *Centro*, curvas de corriente-tiempo observadas como respuesta a los valores de potencial aplicado. *Derecha*, voltamperometría de corriente muestreada [59].

2.3.2.4 Resultados y discusiones

Para confirmar la modificación superficial del electrodo de BDD-Nb luego de 4 meses de ser usado en los estudios electroanalíticos de la ORR a H_2O_2 , se llevó a cabo un estudio electroanalítico de la respuesta superficie del electrodo de BDD-Nb frente a tres sistemas redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$) y mediante tres métodos (Nicholson R., el de Iwasita T. y SCV). Se determinaron los parámetros cinéticos α , β , k° y ΔE_p tanto para el electrodo nuevo como para el usado. Un ejemplo ilustrativo de los tres métodos utilizados (Nicholson R., el de Iwasita T. y SCV) se muestra a continuación en las Figs. 2.7-2.12. Mientras que un resumen los parámetros cinéticos para tres sistemas redox y mediante los tres métodos se pueden ver en la Tabla 2.3.

Debido a que **el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$** en el BDD procede a través de una reacción de electrotransferencia de esfera interna, y su cinética en el electrodo es sensible a la composición química de la superficie del electrodo [4, 6, 16, 41, 44]. Se llevó a cabo un estudio electroanalítico de la superficie del BDD-Nb nuevo y del BDD-Nb usado (usado en los estudios electroanalíticos de la producción de H_2O_2) para corroborar electroquímicamente lo que se había observado mediante XPS. Mediante XPS se observó que el electrodo de BDD-Nb usado había sufrido un proceso de oxidación superficial, dando como resultado un incremento en la concentración de los compuestos oxigenados superficiales.

Métodos de Nicholson R.

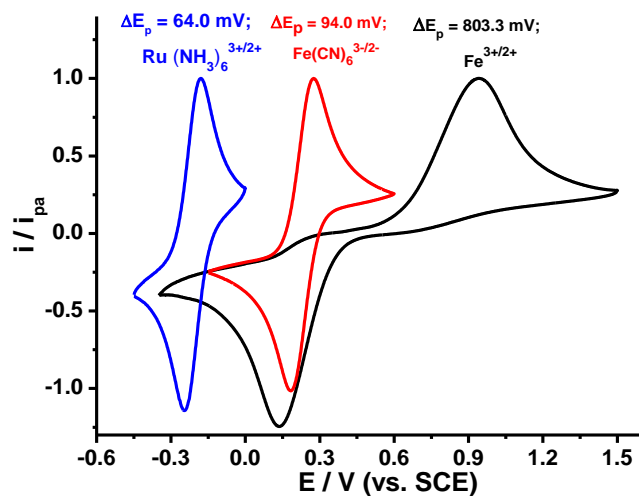


Fig. 2.7. Respuesta voltamperométrica del BDD-Nb nuevo frente a los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ todos 0.1 mM; 1 M KCl como electrolito; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; grafito como contra electrodo.

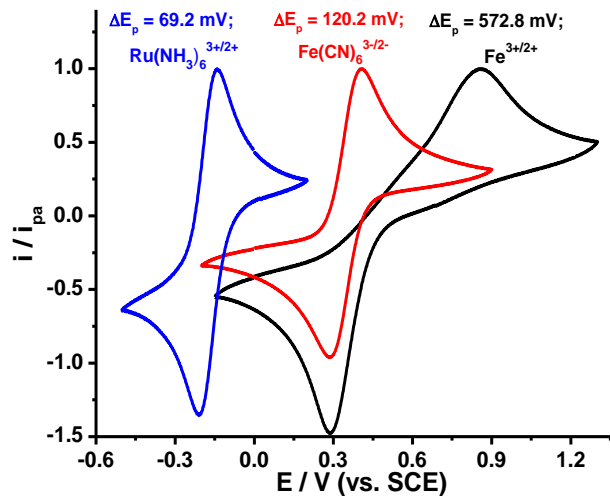


Fig. 2.8. Respuesta voltamperométrica del BDD-Nb usado frente a los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ todos 0.1 mM; 1 M KCl como electrolito; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; grafito como contra electrodo.

Mediante SCV

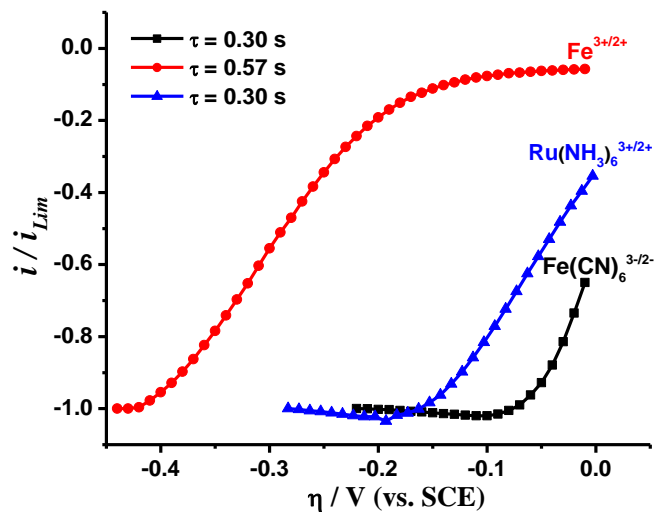


Fig. 2.9. Reducción mediante SCV de los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ todos 0.1 mM; 1 M KCl como electrolito; BDD-Nb nuevo como electrodo de trabajo; Grafito como contra electrodo; el tiempo de muestreo para cada sistema se indica en la figura y cambia con cada sistema.

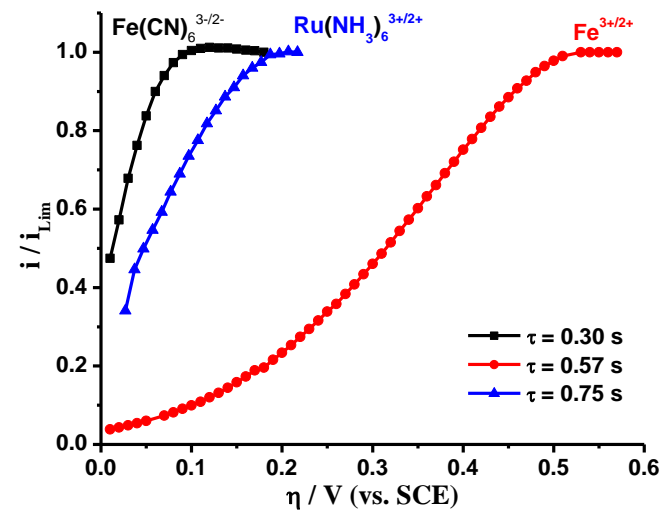


Fig. 2.10. Oxidación mediante SCV de los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ todos 0.1 mM; 1 M KCl como electrolito; BDD-Nb nuevo como electrodo de trabajo; el tiempo de muestreo para cada sistema se indica en la figura y cambia con cada sistema.

Método de Iwasita T.

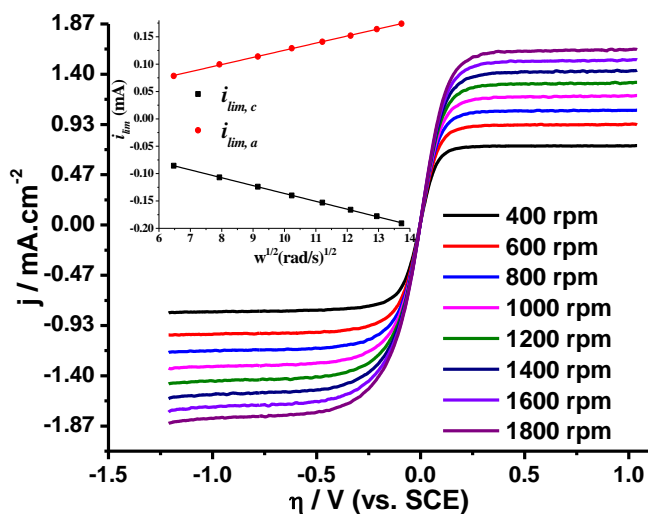


Fig. 2.11. Comportamiento de sistema $0.1 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ a varias revoluciones, electrodo de trabajo RDE-BDD-Nb, contra-electrodo una barra de grafito.

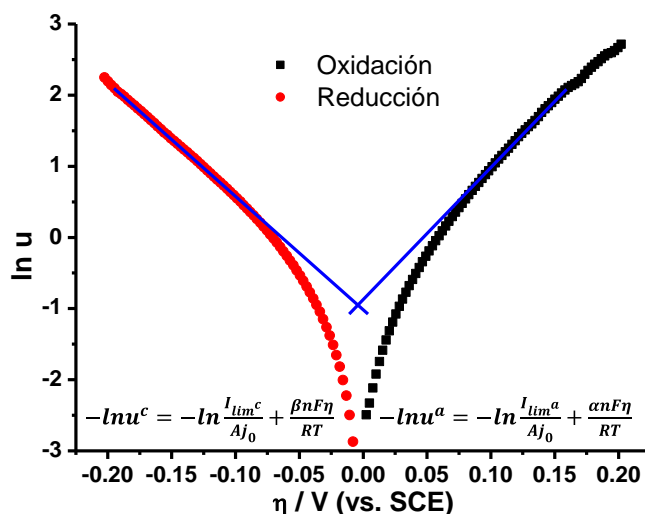


Fig. 2.12. Análisis mediante el método de Iwasita T. los datos de la Fig. 2.11.

Efectivamente lo observado mediante XPS tiene una repercusión inmediata en la constante de transferencia (k°) del sistema sistema $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$, volviéndolo un orden de magnitud más lento con respecto a los resultados de la obtenidos para el BDD-Nb nuevo, como se puede corroborar en la Tabla 2.3. Esto significa que el electrodo BDD-Nb se modifica fácilmente durante su uso en los estudios electroanalíticos de la ORR a H_2O_2 , en este caso al menos después de un periodo de 700 h de trabajo. Como se ha sido informado en la literatura la reacción para este sistema redox parece proceder a través de sitios superficiales específicos, sin embargo, estos son bloqueados por la presencia de oxígeno en la superficie (como grupos funcionales oxigenados), haciendo que la transferencia de carga en la interfase sea más lenta (ΔE_p más grande). Para el BDD-Nb nuevo los valores de k° corresponden a los informados en la literatura, entre 0.01 y 0.1 cm s^{-1} . Además es importante mencionar que se los parámetros cinéticos se evaluaron por tres metodologías, encontrándose que el método de Iwasita T. y el de SCV son considerados complementarios para el caso del sistema $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ (Tabla 2.3), sin embargo, el método de Iwasita T. se puede considerar un método más confiable ya que en éste tenemos un control adecuado de la transferencia de masa.

Para el caso del sistema la k° sin embargo aumenta un orden de magnitud, es decir la trasferencia de carga de sistema $\text{Fe}^{3+/2+}$ se vuelve más rápido (Tabla 2.3), algo que ya se esperaba debido a que este sistema redox en el BDD también procede a través de una reacción de electrotransferencia de esfera

interna, y su k° es muy sensible a la presencia de especies oxigenadas en la superficie del electrodo (Tabla 2.1), específicamente a grupos funcionales como el carbonilo [1, 4, 38, 39], ya que en presencia de éstos, la reacción se vuelve mucho más rápida y reversible debido a que la especie electroactiva interacciona de mejor manera con el electrodo facilitando la transferencia de carga, al contrario de lo que ocurre con el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ [25]. Además, este sistema redox presenta una cinética de electrodo muy lenta en BDD (ΔE_p de ~ 581 mV y una k° de 4.5×10^{-5} cm s^{-1}). Esto es de 2-3 órdenes de magnitud menor que la que se observa típicamente en GC [4, 46].

Tabla 2.3. Parámetros cinéticos de los electros de BDD-Nb nuevo y BDD-Nb usado mediante tres métodos (Nicholson R., Iwasita T. y SCV) utilizando los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$. En el método de Nicholson R. se tomaron los valores α y β reportados en la siguientes referencias [6, 51].

Sistema redox	Electrodo	Método	$\Delta E / \text{mV}$	$k^\circ_{\text{app}} / \text{cm s}^{-1}$	α	β
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	BDD-Nb	Nicholson R.	94.0	1.0×10^{-2}	0.50	0.50
	Nuevo	Iwasita T.	---	1.4×10^{-2}	0.38	0.46
		SCV	---	3.0×10^{-2}	0.30	0.46
		*BDD-reportado [6]	Nicholson R.	83.0	5.6×10^{-2}	0.50
	BDD-Nb Usado	Nicholson R.	120.2	3.0×10^{-3}	0.50	0.50
		Iwasita T.	---	1.0×10^{-3}	0.28	0.45
		SCV	---	2.0×10^{-3}	0.26	0.44
	$\text{Fe}^{3+/2+}$	BDD-Nb	Nicholson R.	803.3	1.0×10^{-5}	0.65
Nuevo		Iwasita T.	---	5.6×10^{-5}	0.36	24
		SCV	---	6.7×10^{-5}	0.37	0.26
		*BDD-reportado [6]	Nicholson R.	683	2.0×10^{-5}	0.65
BDD-Nb Usado		Nicholson R.	573.8	1.0×10^{-4}	0.65	0.34
		Iwasita T.	---	3.2×10^{-4}	0.48	0.39
		SCV	---	3.5×10^{-4}	0.49	0.40
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$		BDD-Nb	Nicholson R.	64.0	3.9×10^{-2}	0.50
	Nuevo	Iwasita T.	---	3.6×10^{-2}	0.46	0.51
		SCV	---	3.9×10^{-2}	0.48	0.49
		*BDD-reportado [6]	Nicholson R.	90.0	2.1×10^{-2}	0.50
	BDD-Nb Usado	Nicholson R.	69.2	2.5×10^{-2}	0.50	0.50
		Iwasita T.	---	2.7×10^{-2}	0.45	0.48
		SCV	---	2.9×10^{-2}	0.48	0.49

*Datos tomados para el caso de los electrodos de BDD de la compañía Condias.

En el caso del sistema $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ procede a través de una transferencia de electrones de esfera externa simple en la mayoría de los electrodos, incluyendo a los electrodos de diamante (C-sp^3) [4, 16, 34, 47, 48] y carbono que involucran hibridación sp^2 en su estructura [4, 38, 39, 42, 46]. La k° del sistema $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ es relativamente insensible a la microestructura, a los óxidos superficiales y a las monocapas adsorbidas en la superficies de electrodos con C-sp^2 superficial [4, 38, 39, 42, 46, 49]. La velocidad de reacción es insensible a la modificación superficial, esto implica que la transferencia de electrones no depende de una interacción con un sitio superficial o grupos funcionales [4, 39]. El factor más importante que afecta a la velocidad de reacción en este caso, son las propiedades electrónicas del electrodo, específicamente la densidad de estados electrónicos a potenciales cercanos al potencial formal del sistema redox. Por supuesto, con los electrodos metálicos y GC, una baja densidad de estados electrónicos rara vez es un problema. Sin embargo, con semiconductores/semimetálicos como el diamante, la densidad electrónica de estados es potencial-dependiente y es un factor importante que regula la respuesta. Por esta razón ΔE_p aumenta en el diamante cuando hay una disminución del nivel de dopado con boro en la película de BDD [4, 43, 50]. En este caso el ΔE_p aumentó ligeramente para el electrodo usado, esto significa que hay una ligera disminución en la densidad electrónica de estado con respecto al electrodo nuevo.

2.4 Conclusiones

Mediante microscopía AFM y c-AFM se pudo observar que los electrodos de BDD-Nb nuevos presentan una capa de polvo de carbón residual en la superficie del electrodo, por lo que, es necesario efectuar una limpieza al electrodo de BDD-Nb antes de usarlo como electrodo en estudios electroanalíticos. Esta capa se la puede quitar fácilmente de la superficie del electrodo de BDD-Nb mediante un tratamiento electroquímico. La caracterización mediante espectroscopía Raman y XPS de los electrodos de BDD-Nb tanto del nuevo como del usado (usado en los estudios electroanalíticos de la ORR) muestran que, la superficie de cada uno de ellos contienen C-sp^2 y grupos funcionales oxigenados. Sin embargo, para el caso del electrodo de BDD-Nb usado la concentración de grupos funcionales oxigenados es mayor, y la concentración de C-sp^3 es menor, es decir el BDD-Nb usado sufre un proceso de oxidación, debido a que en el estudio electroanalítico de la ORR se está generando H_2O_2 , que es un oxidante fuerte. Este aumento de grupos funcionales oxigenados además provocó un aumento de aproximadamente tres veces en la C_{dl} para el electrodo de BDD-Nb usado.

El aumento de la concentración de los grupos funcionales oxigenados en la superficie del electrodo de BDD-Nb usado provoca cambios de hasta un orden de magnitud en los valores k° en el caso de los sistemas redox de esfera interna ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ y $\text{Fe}^{3+/2+}$) comparado con el BDD-Nb nuevo. Finalmente es importante recalcar que de los tres métodos utilizados (Nicholson R., el de Iwasita T y SCV) para determinar los parámetros cinéticos, se los puede considerar complementarios a los métodos de Iwasita T y SCV. Sin embargo el método de Iwasita T. es el método más exacto ya que en este caso se tiene un control adecuado de la transferencia de masa, y además no se hacen aproximaciones.

2.5 Bibliografía

1. McDermott CA, Kneten KR, McCreery RL: **Electron Transfer Kinetics of Aquated $\text{Fe}^{+3/+2}$, $\text{Eu}^{+3/+2}$, and $\text{V}^{+3/+2}$ at Carbon Electrodes: Inner Sphere Catalysis by Surface Oxides.** *Journal of The Electrochemical Society* 1993, **140**(9):2593-2599.
2. Swain GM: **The Susceptibility to Surface Corrosion in Acidic Fluoride Media: A Comparison of Diamond, HOPG, and Glassy Carbon Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1994, **141**(12):3382-3393.
3. Martin HB, Argoitia A, Landau U, Anderson AB, Angus JC: **Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1996, **143**(6):L133-L136.
4. Granger MC, Witek M, Xu J, Wang J, Hupert M, Hanks A, Koppang MD, Butler JE, Lucazeau G, Mermoux M *et al*: **Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes.** *Analytical Chemistry* 2000, **72**(16):3793-3804.
5. Pleskov YV: **Electrochemistry of Diamond: A Review.** *Russian Journal of Electrochemistry* 2002, **38**(12):1275-1291.
6. Fischer AE, Show Y, Swain GM: **Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources.** *Analytical Chemistry* 2004, **76**(9):2553-2560.
7. Kraft A: **Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material.** *International Journal of Electrochemical Science* 2007, **2**(5):355-385.
8. Nebel CE, Shin D, Rezek B, Tokuda N, Uetsuka H, Watanabe H: **Diamond and biology.** *Journal of The Royal Society Interface* 2007, **4**(14):439-461.
9. Ballutaud D, Jomard F, Kociniewski T, Rzepka E, Girard H, Saada S: **Sp³/sp² character of the carbon and hydrogen configuration in micro- and nanocrystalline diamond.** *Diamond and Related Materials* 2008, **17**(4-5):451-456.
10. Ballutaud D, Kociniewski T, Vigneron J, Simon N, Girard H: **Hydrogen incorporation, bonding and stability in nanocrystalline diamond films.** *Diamond and Related Materials* 2008, **17**(7-10):1127-1131.
11. Luong JHT, Male KB, Glennon JD: **Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications.** *Analyst* 2009, **134**(10):1965-1979.
12. Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL: **Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra.** *Chemistry of Materials* 1990, **2**(5):557-563.
13. Bou P, Vandenbulcke L: **Raman Investigations on Diamond Films and Crystals Deposited by Plasma-Assisted CVD.** *Journal of The Electrochemical Society* 1991, **138**(10):2991-3000.
14. Ager JW, Walukiewicz W, McCluskey M, Plano MA, Landstrass MI: **Fano interference of the Raman phonon in heavily boron-doped diamond films grown by chemical vapor deposition.** *Applied Physics Letters* 1995, **66**(5):616-618.

15. Gonon P, Gheeraert E, Deneuille A, Fontaine F, Abello L, Lucazeau G: **Characterization of heavily B-doped polycrystalline diamond films using Raman spectroscopy and electron spin resonance.** *Journal of Applied Physics* 1995, **78**(12):7059-7062.
16. Granger MC, Xu J, Strojek JW, Swain GM: **Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography.** *Analytica Chimica Acta* 1999, **397**(1-3):145-161.
17. McCreery RL: **Introduction and Scope.** In: *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2005: 1-14.
18. Pingree LSC, Reid OG, Ginger DS: **Electrical Scanning Probe Microscopy on Active Organic Electronic Devices.** *Advanced Materials* 2009, **21**(1):19-28.
19. Chaplin B, Wyle I, Zeng H, Carlisle J, Farrell J: **Characterization of the performance and failure mechanisms of boron-doped ultrananocrystalline diamond electrodes.** *J Appl Electrochem* 2011, **41**(11):1329-1340.
20. Chaplin BP, Hubler DK, Farrell J: **Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes.** *Electrochimica Acta* 2013, **89**(0):122-131.
21. Chen Q, Granger MC, Lister TE, Swain GM: **Morphological and Microstructural Stability of Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes in an Acidic Chloride Medium at High Anodic Current Densities.** *Journal of The Electrochemical Society* 1997, **144**(11):3806-3812.
22. DeClements R, Swain GM: **The Formation and Electrochemical Activity of Microporous Diamond Thin Film Electrodes in Concentrated KOH.** *Journal of The Electrochemical Society* 1997, **144**(3):856-866.
23. Kim DY, Wang J, Yang J, Kim HW, Swain GM: **Electrolyte and Temperature Effects on the Electron Transfer Kinetics of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ at Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes.** *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, **115**(20):10026-10032.
24. Wang M, Simon N, Charrier G, Bouttemy M, Etcheberry A, Li M, Boukherroub R, Szunerits S: **Distinction between surface hydroxyl and ether groups on boron-doped diamond electrodes using a chemical approach.** *Electrochemistry Communications* 2010, **12**(3):351-354.
25. Bennett JA, Wang J, Show Y, Swain GM: **Effect of sp^2 -Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 2004, **151**(9):E306-E313.
26. Xu J, Chen Q, Swain GM: **Anthraquinonedisulfonate Electrochemistry: A Comparison of Glassy Carbon, Hydrogenated Glassy Carbon, Highly Oriented Pyrolytic Graphite, and Diamond Electrodes.** *Analytical Chemistry* 1998, **70**(15):3146-3154.
27. Alehashem S, Chambers F, Strojek JW, Swain GM, Ramesham R: **Cyclic Voltammetric Studies of Charge Transfer Reactions at Highly Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes.** *Analytical Chemistry* 1995, **67**(17):2812-2821.
28. Gerischer H, McIntyre R, Scherson D, Storck W: **Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements.** *The Journal of Physical Chemistry* 1987, **91**(7):1930-1935.
29. Randin JP, Yeager E: **Differential Capacitance Study of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1971, **118**(5):711-714.
30. Randin J-P, Yeager E: **Differential capacitance study on the basal plane of stress-annealed pyrolytic graphite.** *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1972, **36**(2):257-276.
31. Randin J-P, Yeager E: **Differential capacitance study on the edge orientation of pyrolytic graphite and glassy carbon electrodes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1975, **58**(2):313-322.
32. McDermott MT, Kneten K, McCreery RL: **Anthraquinonedisulfonate adsorption, electron-transfer kinetics, and capacitance on ordered graphite electrodes: the important role of surface defects.** *The Journal of Physical Chemistry* 1992, **96**(7):3124-3130.
33. McDermott MT, McCreery RL: **Scanning Tunneling Microscopy of Ordered Graphite and Glassy Carbon Surfaces: Electronic Control of Quinone Adsorption.** *Langmuir* 1994, **10**(11):4307-4314.
34. Xu J, Granger MC, Chen Q, Strojek JW, Lister TE, Swain GM: **Peer Reviewed: Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes.** *Analytical Chemistry* 1997, **69**(19):591A-597A.

35. Pleskov YV, Sakharova AY, Krotova MD, Bouilov LL, Spitsyn BV: **Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond.** *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1987, **228**(1–2):19-27.
36. DeClements R, Swain GM, Dallas T, Holtz MW, Herrick RD, Stickney JL: **Electrochemical and Surface Structural Characterization of Hydrogen Plasma Treated Glassy Carbon Electrodes.** *Langmuir* 1996, **12**(26):6578-6586.
37. Swain GM, Ramesham R: **The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes.** *Analytical Chemistry* 1993, **65**(4):345-351.
38. Chen P, Fryling MA, McCreery RL: **Electron Transfer Kinetics at Modified Carbon Electrode Surfaces: The Role of Specific Surface Sites.** *Analytical Chemistry* 1995, **67**(18):3115-3122.
39. Chen P, McCreery RL: **Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification.** *Analytical Chemistry* 1996, **68**(22):3958-3965.
40. DuVall SH, McCreery RL: **Self-catalysis by Catechols and Quinones during Heterogeneous Electron Transfer at Carbon Electrodes.** *Journal of the American Chemical Society* 2000, **122**(28):6759-6764.
41. Hupert M, Muck A, Wang J, Stotter J, Cvackova Z, Haymond S, Show Y, Swain GM: **Conductive diamond thin-films in electrochemistry.** *Diamond and Related Materials* 2003, **12**(10–11):1940-1949.
42. Kneten KR, McCreery RL: **Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy carbon electrodes.** *Analytical Chemistry* 1992, **64**(21):2518-2524.
43. Rice RJ, Pontikos NM, McCreery RL: **Quantitative correlations of heterogeneous electron-transfer kinetics with surface properties of glassy carbon electrodes.** *Journal of the American Chemical Society* 1990, **112**(12):4617-4622.
44. Show Y, Witek MA, Sonthalia P, Swain GM: **Characterization and Electrochemical Responsiveness of Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin-Film Electrodes.** *Chemistry of Materials* 2003, **15**(4):879-888.
45. Yang H-H, McCreery RL: **Effects of Surface Monolayers on the Electron-Transfer Kinetics and Adsorption of Methyl Viologen and Phenothiazine Derivatives on Glassy Carbon Electrodes.** *Analytical Chemistry* 1999, **71**(18):4081-4087.
46. DuVall SH, McCreery RL: **Control of Catechol and Hydroquinone Electron-Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes.** *Analytical Chemistry* 1999, **71**(20):4594-4602.
47. Swain GM, Anderson AB, Angus JC: **Applications of Diamond Thin Films in Electrochemistry.** *MRS Bulletin* 1998, **23**(09):56-60.
48. Vinokur N, Miller B, Avyigal Y, Kalish R: **Electrochemical Behavior of Boron-Doped Diamond Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1996, **143**(10):L238-L240.
49. Ranganathan S, Kuo T-C, McCreery RL: **Facile Preparation of Active Glassy Carbon Electrodes with Activated Carbon and Organic Solvents.** *Analytical Chemistry* 1999, **71**(16):3574-3580.
50. Fagan DT, Hu IF, Kuwana T: **Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes.** *Analytical Chemistry* 1985, **57**(14):2759-2763.
51. Nicholson RS: **Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics.** *Analytical Chemistry* 1965, **37**(11):1351-1355.
52. Iwasita T, Schmickler W, Herrmann J, Vogel U: **The Kinetic Parameters of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ Redox System: New Results with the Ring Electrode in Turbulent Pipe Flow.** *Journal of The Electrochemical Society* 1983, **130**(10):2026-2032.
53. Conway Brian E., White Ralph E., O'M. BJ: **Modern Aspects of Electrochemistry**, vol. 16. New York and London; 1985.
54. Nicholson RS, Shain I: **Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems.** *Analytical Chemistry* 1964, **36**(4):706-723.
55. Forster RJ, Vos JG: **Homogeneous and heterogenous charge transfer dynamics of $[\text{Os}(\text{bipy})_2(\text{PVP})_n\text{Cl}]\text{Cl}$ films in neutral pH electrolytes.** *Electrochimica Acta* 1992, **37**(1):159-167.
56. Forster RJ, Vos JG, Lyons MEG: **Thermodynamics and kinetics of heterogeneous electron transfer at glassy carbon/osmium-containing metallopolymer interfaces.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1991, **87**(23):3769-3774.

57. Forster RJ, Vos JG: **Redox site loading, electrolyte concentration and temperature effects on charge transport and electrode kinetics of electrodes modified with osmium con.** *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1991, **314**(1–2):135-152.
58. Matsuda H: **A Contribution to the Theory of Pulse Polarography. I. Theory of Current-Potential Curves.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1980, **53**(12):3439-3446.
59. Bard AJ, Faulkner LR: **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications:** Wiley; 2000.

Capítulo 3

3.0 Estudio de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) utilizando un electrodo de diamante dopado con boro depositado sobre Nb (BDD-Nb) a diferentes valores de pH

3.1 Introducción

Hasta el momento, hemos abordado las propiedades electroquímicas del electrodo de diamante dopado boro (BDD, por sus siglas en inglés), incluyendo la ventana de potencial de trabajo (WPW, por sus siglas en inglés) [1-6], la baja capacitancia de doble capa (C_{dl}) [1, 6] y la facilidad de la cinética de transferencia de carga para varios sistemas redox [1, 4-6].

Sin embargo, la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) es un sistema de prueba muy interesante para el electrodo de BDD, ya que implica transferencias acopladas de electrones y protones, así como productos intermedios adsorbidos sobre la superficie del electrodo, como ya ha sido informado para otros electrodos como el Pt [7] y materiales carbonosos con hibridación sp^2 (C- sp^2) [7-16] en medio acuoso. Además, se ha informado que la ORR en BDD es predominantemente con dos electrones, produciendo principalmente peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en medio ácido [17] y el ión hidro-peróxido (HO_2^-) en medio alcalino [7, 17, 18] (reacciones 1 y 2). Se ha encontrado que la ORR es muy inhibida en BDD comparada con Pt y carbono vítreo (GC) en medio alcalino. Además, algunos grupos de investigación han propuesto que la ORR en medio alcalino y en el BDD ocurre principalmente a través del C- sp^3 [18], mientras que, en medio ácido proponen que la superficie del BDD libre de C- sp^2 debe ser altamente insensible al oxígeno, es decir, en medio ácido la ORR ocurre en el C- sp^2 [17]. Sin embargo, ni en medio ácido, ni en medio alcalino existen estudios a profundidad de la ORR en el electrodo de BDD hasta el momento. Mientras que para otros electrodos de carbón existen algunos trabajos reportados tanto en medio ácido [8, 10, 13-15], como en medio alcalino [7, 9, 11, 16]. Sin lugar a duda, en medio alcalino existen muchos más.



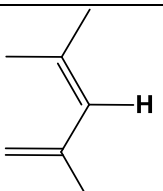
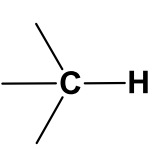
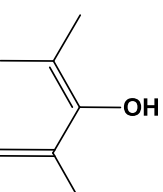
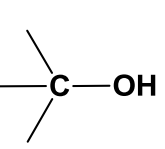
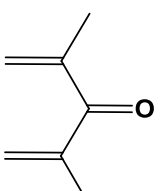
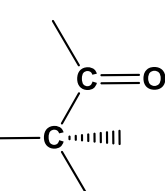
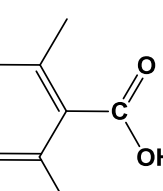
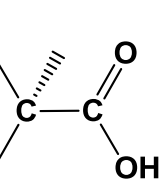
$$E^\circ_{(pH=0)} = 0.453 \text{ V vs. SCE} \quad (3 \text{ M NaCl})$$



$$E^\circ_{(\text{pH}=13)} = -0.318 \text{ V vs. SCE} \quad (3 \text{ M NaCl})$$

Debido a que las películas de diamante son crecidas mediante deposición química con vapor (CVD, por sus siglas en inglés), y en condiciones metaestables es muy factible que se incorpore C-sp² como impureza en los cristales de BDD, se espera que las películas crecidas contengan por lo menos pequeñas cantidades de C-sp². Esta situación, crea complicaciones el momento de los análisis electroquímicos, debido a que, se debe considerar las contribuciones de los dos tipos de carbón superficial, C-sp² y C-sp³ en los análisis electroanalíticos, particularmente si un proceso redox dado tiene lugar más fácilmente por ej., en C-sp², como ya ha sido discutido por Alehasham *et al.* [8]. Un aspecto adicional a tener en cuenta en las complicaciones, es la formación de grupos funcionales que contengan oxígeno en la superficie del BDD, ya sea en los C-sp² o en los C-sp³ (Tabla 3.1) [19], los cuales pueden presentarse como resultado de diferentes tipos de tratamientos químicos [20, 21] fotoquímicos [22] o electroquímicos [19, 22-26]. Estos grupos funcionales pueden afectar también en el comportamiento electroquímico (transferencias de carga), por ej. en la ORR. Sin embargo, visto desde otra perspectiva, los métodos electroquímicos son extremadamente sensibles a la presencia de C-sp² en los electrodos de BDD, por lo que la electroquímica constituye una herramienta clave en la identificación de este tipo de carbón (C-sp²).

Tabla 3.1. Grupos funcionales que pueden existir en la superficie del electrodo de BDD, carbón con hibridación sp^2 (C- sp^2) o carbón no diamante y carbón con hibridación sp^3 (C- sp^3) o carbón diamante [19].

Grafito (C- sp^2)		Diamante (C- sp^3)	
	Hidrógeno aromático		Hidrógeno alifático
	Fenol		Alcoholes
	Quinonas		Cetonas
	Ácidos aromáticos		Ácido alifático

En el 2004 Swain G. *et al.* [27] informaron del efecto en la ORR al variar la cantidad de precursor (C/H) durante el crecimiento del BDD mediante CVD. Ellos encontraron que al aumentar la concentración de C/H (0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, y 5 %), aumentaba la concentración de C- sp^2 , y que el potencial de inicio de pico de la ORR aparecía cada vez a valores más positivos con dicho aumento, tanto en medio alcalino como en medio ácido (Figs. 3.1 y 3.2). Además, corroboraron que los sitios con C- sp^2 que participan en esta reacción (ORR) son claramente más activos que el C- sp^3 en la superficie del BDD. Es decir, que el número de sitios activos y las propiedades físico-químicas de dichos sitios, aumentan proporcionalmente con la relación C/H. Curiosamente, el cambio en la microestructura de las películas a 2 y 3 % de C/H, no causa un cambio significativo en la posición del pico de reducción en medio ácido, pero conduce a una disminución considerable de la corriente de pico (Fig. 3.1).

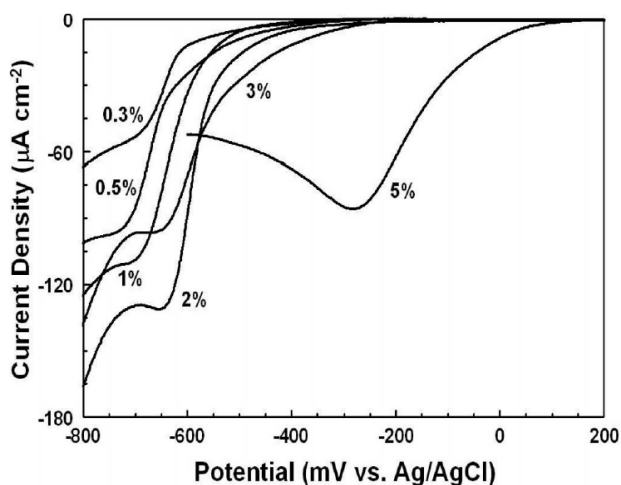


Fig. 3.1. Voltamperometría lineal de la ORR en 0.1 M HClO₄ en BDD depositadas a partir de diferentes mezclas de gases precursor C/H. Velocidad de barrido 1 mV s⁻¹ [27].

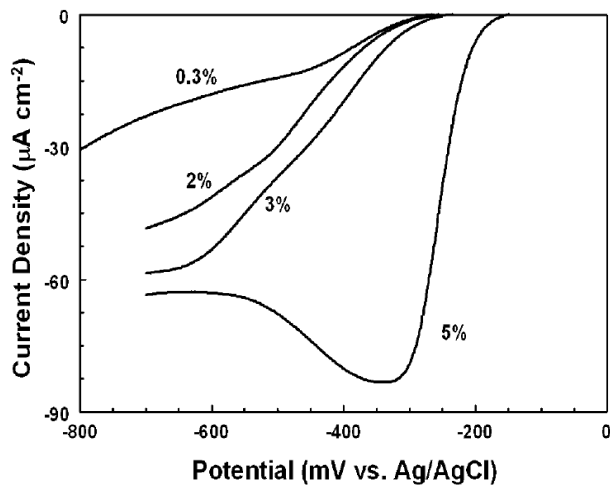


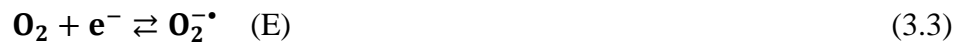
Fig. 3.2. Voltamperometría lineal de la ORR en 0.1 M KOH en BDD depositadas a partir de diferentes mezclas de gases precursor C/H. Velocidad de barrido 1 mV s⁻¹ [27].

La razón para la disminución de la corriente es desconocido hasta ahora. Una posibilidad es que el mecanismo de reacción podría estar cambiando, dependiendo del tipo y la fracción expuesta de carbono no-diamante. Por ej., la reacción puede estar ocurriendo con $4e^-$ hasta agua para las películas de 0.3-2 % C/H, dado que éstas requieren un gran valor de sobrepotencial catódico. O a su vez, el aumento de corriente observada podría simplemente ser debido a un aumento en el número de sitios de reacción disponibles. A pesar de que, la fracción relativa de carbono no-diamante aumenta al aumentar la relación C/H, este cambio en la microestructura podría conducir a una reducción en el número de sitios activos para la reacción con $4e^-$, y un aumento de los sitios activos para la reacción con $2e^-$, particularmente para las películas crecidas al 3 y 5 % C/H. Por lo que, un cambio en el mecanismo de reacción de $4e^-$ (mayor η) a $2e^-$ (menor η) también es posible. Esto fue una especulación hasta el momento en el que se propuso estudiar la ORR a H₂O₂ en todo el intervalo de pH como parte de esta tesis, y a su vez probar a escala de laboratorio la producción de H₂O₂ como se muestra en el siguiente capítulo.

Un último punto que se debe tener en cuenta para todas las películas, en particular las que tienen la mayor cantidad de carbono no-diamante como impureza, es que el control cinético de la corriente aumenta gradualmente en lugar de hacerlo bruscamente cuando aumenta el porcentaje de C/H (por ej. la pendiente de la zona controlada por transferencia de carga en las Figs. 3.1 y 3.2 aumenta lentamente en los voltamperogramas) en un amplio intervalo potencial (Figs. 3.1 y 3.2). Se supone que este cambio gradual de la pendiente refleja la heterogeneidad de la arquitectura del electrodo, es decir que

inicialmente los sitios de mayor actividad (carbono no-diamante) son pocos y están aislados en lugares de los cristales de BDD donde la transferencia de masa no es buena.

Cuando la concentración de C-sp² es alta (por ej. 5 % C/H) el efecto del pH en la ORR es insignificante en el BDD [27], además de que el BDD comienza a comportarse como GC frente a la ORR. Esto ha sido corroborado también por Fujishima *et al.* [17, 18]. En este caso, el paso determinante de la ORR es de 1e⁻ para formar superóxido (O₂^{-•}), que es independiente del pH y se muestra a continuación.



Seguido de esta reacción electroquímica podrían ocurrir las siguientes reacciones químicas y electroquímicas (sistema ECE) [17, 18, 28].



Un análisis cinético y mecanístico de la ORR no se ha llevado a cabo hasta el momento en especial en medio ácido, por lo que, en el presente trabajo de investigación se planteamos un estudio detallado del mecanismo de reacción utilizando un electrodo de disco rotatorio de BDD (RDE-BDD) en todo el intervalo de pH. Este estudio será complementario a los estudios de caracterización presentados en el capítulo anterior (Ventana de potencial de trabajo, capacitancia de doble capa, respuesta frente a varios sistemas redox, XPS, AFM y difracción de rayos-X).

3.2 Parte experimental

Se llevó a cabo un estudio electroanalítico de la ORR en todo el intervalo de pH. Se determinaron los parámetros cinéticos: coeficiente de simetría (α), la densidad de corriente de intercambio (j_0), el

coeficiente de difusión (D) y la pendiente de Tafel ($-\frac{2.3RT}{\alpha nF}$) para la ORR a H_2O_2 . Para un control adecuado del pH en los valores de pH escogidos, se utilizó un amortiguador universal de acuerdo a lo informado por Fernandez M. *et al.* [29], como se muestran en la Tabla 3.2. Se utilizó la técnica del electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés) [30-32] para determinar los parámetros cinéticos ya que mediante ésta técnica se puede tener un control adecuado de la transferencia de masa. Para calcular los parámetros cinéticos se utilizaron las ecuaciones de Koutecky-Levich (ecuación 3.1) y la ecuación de Tafel (ecuación 3.2) [30-32]. Se calculó α y j_0 de dos maneras: 1) aplicando la ecuación de Koutecky-Levich se determinaron j_k^{-1} en varios valores de potencial y posteriormente se aplicó un tratamiento de Tafel (ecuación 3.2) a los valores de j_k encontrados, y de esta manera obtener los valores de (α) y j_0 , 2) Se determinó α y j_0 aplicando directamente un tratamiento de Tafel a los voltamperogramas obtenidos en los diferentes valores de pH con un control adecuado de la transferencia de masa (1000 rpm) . 3) Para determinar el coeficiente de difusión (D) se empleó la ecuación de Levich (ecuación 3.3) [30-32]. En todos los experimentos se utilizó una celda de tres electrodos acoplada rotor PINE (Modulated Speed Rotator-PINE) que permite controlar la velocidad angular (ω) del RDE de BDD (RDE-BDD). La película de DDB fue depositada sobre un disco Nb (BDD-Nb) y fue adquirido de la compañía Adamant-Metachem. El contra electrodo (CE) fue de Pt y el electrodo de referencia de calomelanos (SCE, por sus siglas en inglés). Se utilizó 50 mL de la disolución amortiguadora como muestra para cada valores pH (Tabla 3.1) y se saturó con $\text{O}_{2(g)}$ (99.96 % Infra) por 20 min, alcanzando concentraciones de O_2 disuelto en las disoluciones amortiguadores de alrededor de $31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ como se muestran en la Tabla 3.2. Para medir la concentración de O_2 disuelto se utilizó un oxigenómetro Oakton-CD650. Antes de cada experimento, se limpió el electrodo imponiendo 30 ciclos de potencial en el intervalo de la ventana de potencial de trabajo, en medio ácido, $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ para tener las mismas condiciones de inicio en todos los casos.

Tabla 3.2. Preparación de las disoluciones amortiguadoras [29] y de la concentración de O_2 determinada en el laboratorio.

pH	NaOH 0.8 M (mL)	KCl 1 g / 10 mL (mL)	H_3PO_4 , HOAc, H_3BO_3 0.16 M (mL)	V_{Total} (mL)	O_2 (mg L ⁻¹)
2.0	1.0	20.89	25	100	30.60
3.0	4.5	19.60	25	100	30.04
4.4	7.0	18.18	25	100	31.17
8.9	17.0	9.26	25	100	31.12
11.3	22.0	4.46	25	100	30.50

Todos los reactivos fueron Fluka y Aldrich grado analítico, la velocidad de barrido de potencial (v) fue de 5 mV s^{-1} . Para todos los experimentos se utilizó un Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB PG-30.

3.3 Resultados y discusión

a) Se determinaron los parámetros cinéticos α y j_0 mediante una combinación de las ecuaciones de Koutecky-Levich (ecuación 3.1) y Tafel (ecuación 3.2).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{l,c}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0^*\omega^{1/2}} \quad \text{ec. de Koutecky – Levich} \quad (3.1)$$

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log j_0 - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log j_k \quad \text{ec. de Tafel (reducción)} \quad (3.2)$$

$$j_l = 0.62nFD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0^*\omega^{1/2} \quad \text{ec. de Levich} \quad (3.3)$$

Donde j_k es la densidad de corriente en ausencia de algún efecto por transferencia de masa en la ecuación de Koutecky-Levich, es decir es la densidad de corriente bajo un control cinético; $j_{l,c}$ la densidad de corriente límite controlada por transferencia de masa, es decir independiente del potencial; $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; T la temperatura de experimentación en grados Kelvin (K); α el coeficiente de simetría; n el número de electrones que participan en el paso determinante de la reacción en la ecuación de Tafel, y en la ecuación de Koutecky-Levich es el número total de electrones que participan en el proceso redox; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; D el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$; v la viscosidad cinemática que en medio acuoso es igual a $0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; C^* la concentración de la especie electroactiva (mol cm^{-3}); ω la velocidad angular en rad s^{-1} ; k^0 la constante de velocidad estándar del par redox en el equilibrio en cm s^{-1} ; $k_f(E)$ la constante de velocidad de una reacción electroquímica en función del potencial; η el sobre-potencial en voltios (V) que resulta de la siguiente diferencia ($E - E^{o'}$), donde $E^{o'}$ es el potencial formal en V.

Se siguió los siguientes pasos: 1) Se realizó el tratamiento de los datos obtenidos mediante la técnica del RDE-BDD, utilizando la ecuación de Koutecky-Levich (ecuación 3.1, $j^{-1} = f(\omega^{-1/2})$) en valores de potencial (E) donde el proceso es controlado por transferencia de carga, para determinar j_k^{-1} (la ordenada). 2) Se obtuvieron los valores inversos de las ordenada al origen (j_k), que corresponden a la corriente controlada por transferencia de carga. 3) Una vez obtenidos los valores de j_k para cada valor de E escogido en el tratamiento por Koutecky-Levich (paso 1), estos datos se sometieron a un tratamiento de Tafel (ecuación 3.2) para determinar finalmente j_0 y α . Por ej. para el caso de $\text{pH} = 2.0$ se muestra en la Tabla 3.3 y Fig. 3.4 los resultados obtenidos.

Tabla 3.3. Determinación de j_k^{-1} mediante un tratamiento de Koutecky-Levich (ecuación 3.1) y construcción de la curva de Tafel a partir j_k^{-1} ($E^\circ = 0.453$ vs. SCE) en $\text{pH} = 2.0$.

E / V	$j_k^{-1} (\text{A cm}^{-2})^{-1}$	$j_k / \text{A cm}^{-2}$	$\eta = E - E^\circ / V$	$\text{Log } j_k$
-0.467	10665.27	9.38×10^{-5}	-0.920	9.38×10^{-5}
-0.469	10925.98	9.15×10^{-5}	-0.922	9.15×10^{-5}
-0.470	10855.25	9.21×10^{-5}	-0.923	9.21×10^{-5}
-0.472	10174.72	9.83×10^{-5}	-0.925	9.83×10^{-5}
-0.473	10173.13	9.83×10^{-5}	-0.926	9.83×10^{-5}
-0.475	10519.79	9.51×10^{-5}	-0.928	9.51×10^{-5}
-0.476	9952.93	1.00×10^{-4}	-0.929	1.00×10^{-4}
-0.478	9481.62	1.05×10^{-4}	-0.931	1.05×10^{-4}
-0.479	9748.17	1.03×10^{-4}	-0.932	1.03×10^{-4}
-0.481	9554.42	1.05×10^{-4}	-0.934	1.05×10^{-4}
-0.482	8863.77	1.13×10^{-4}	-0.935	1.13×10^{-4}
-0.484	8592.42	1.16×10^{-4}	-0.937	1.16×10^{-4}
-0.485	8822.32	1.13×10^{-4}	-0.938	1.13×10^{-4}
-0.487	8265.04	1.21×10^{-4}	-0.940	1.21×10^{-4}
-0.489	7887.98	1.27×10^{-4}	-0.942	1.27×10^{-4}
-0.490	8069.72	1.24×10^{-4}	-0.943	1.24×10^{-4}
-0.492	8035.03	1.24×10^{-4}	-0.945	1.24×10^{-4}
-0.493	7518.14	1.33×10^{-4}	-0.946	1.33×10^{-4}

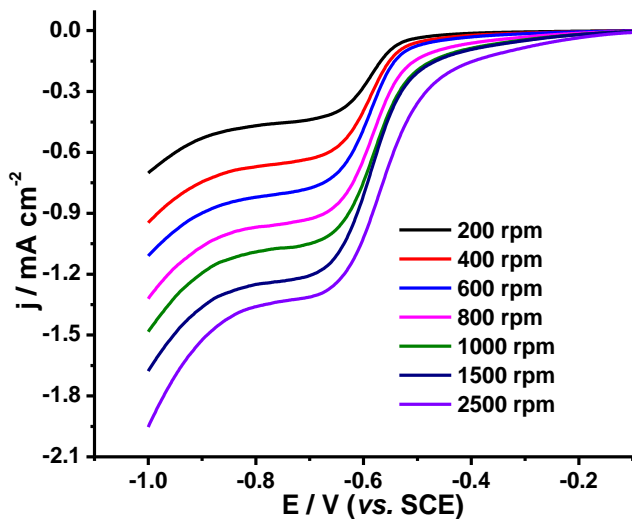


Fig. 3.3. ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 2.0, un contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

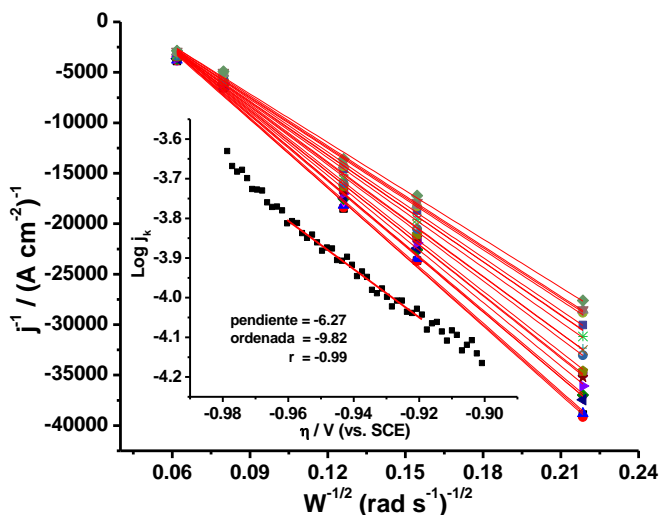


Fig. 3.4. Tratamiento mediante Koutecky-Levich de los datos de la Fig. 3.3 para determinar j_k Inserto, tratamiento de Tafel utilizando j_k para determinar los parámetros cinéticos j_0 y α , en el intervalo de potencial de -0.46 a -0.49 V.

Un tratamiento similar se llevó a cabo para los demás experimentos a diferentes valores de pH. En la Tabla 3.4 se resumen los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos.

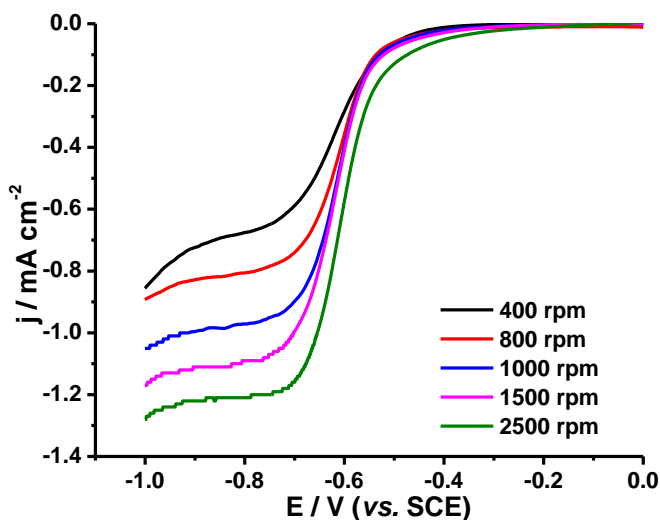


Fig. 3.5. ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 3.0. Contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

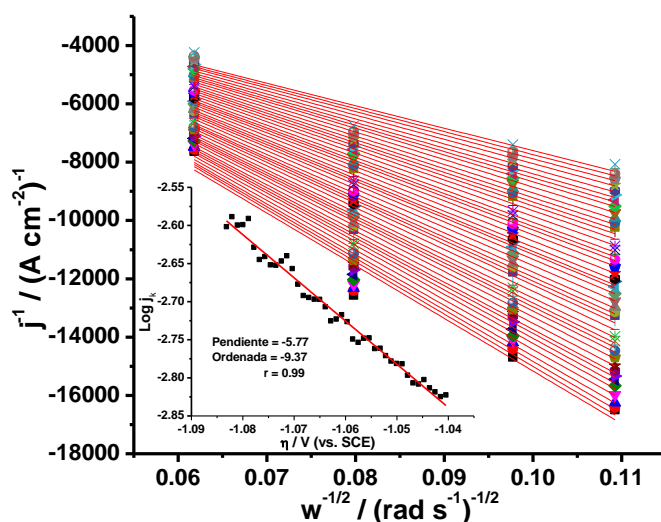


Fig. 3.6. Tratamiento mediante Koutecky-Levich de los datos de la Fig. 3.5 para determinar j_k Inserto, tratamiento de Tafel utilizando j_k para determinar los parámetros cinéticos j_0 y α , en el intervalo de potencial de -0.58 a -0.63 V.

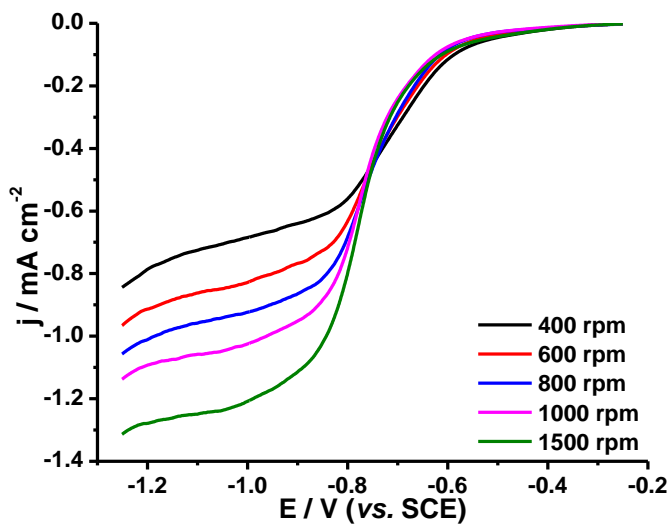


Fig. 3.7. ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 4.4. Contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

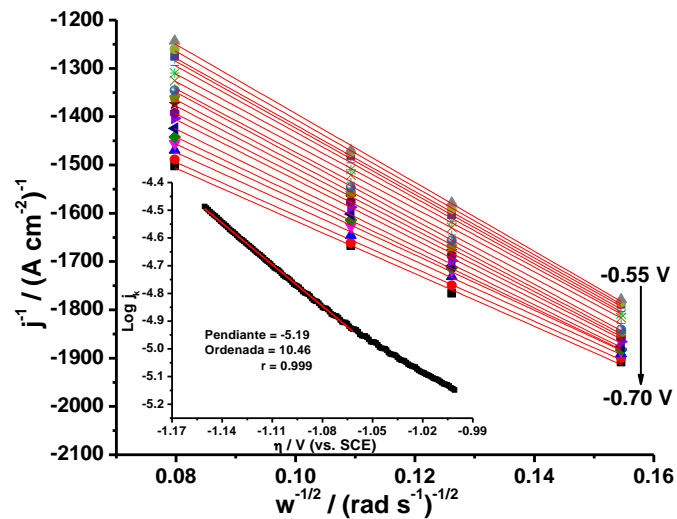


Fig. 3.8. Tratamiento mediante Koutecky-Levich de los datos de la Fig. 3.7 para determinar j_k . Inseto, tratamiento de Tafel utilizando j_k para determinar los parámetros cinéticos j_0 y α , en el intervalo de potencial de -0.7 a -0.55 V.

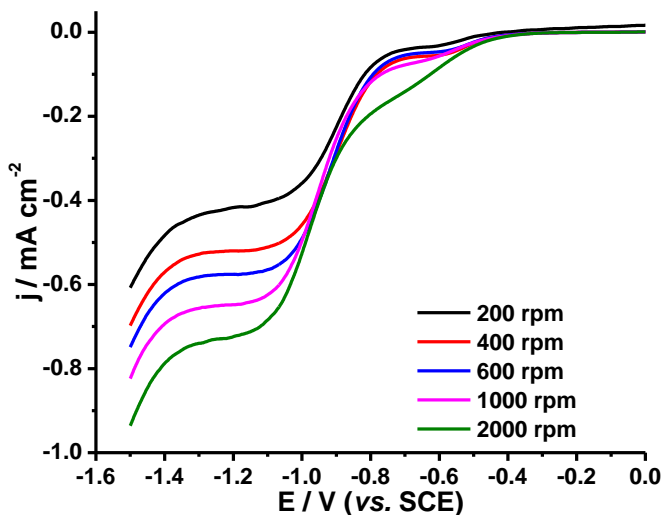


Fig. 3.9. ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 8.9. Contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

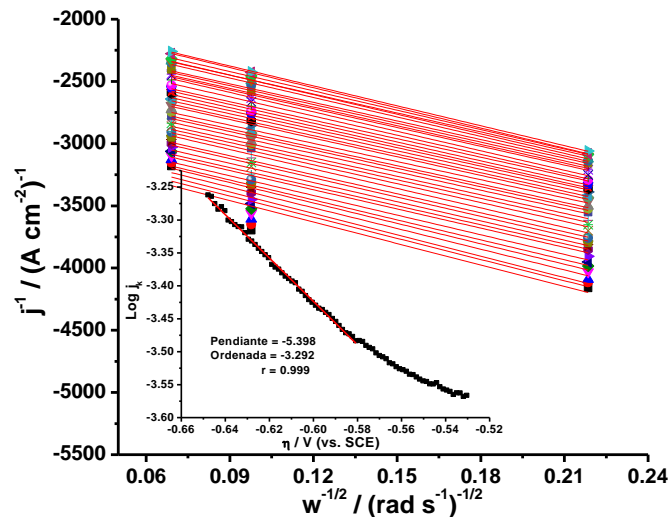


Fig. 3.10. Tratamiento mediante Koutecky-Levich de los datos de la Fig. 3.9 para determinar j_k . Inseto, tratamiento de Tafel utilizando j_k para determinar los parámetros cinéticos j_0 y α , en el intervalo de potencial de -0.9 a -0.97 V.

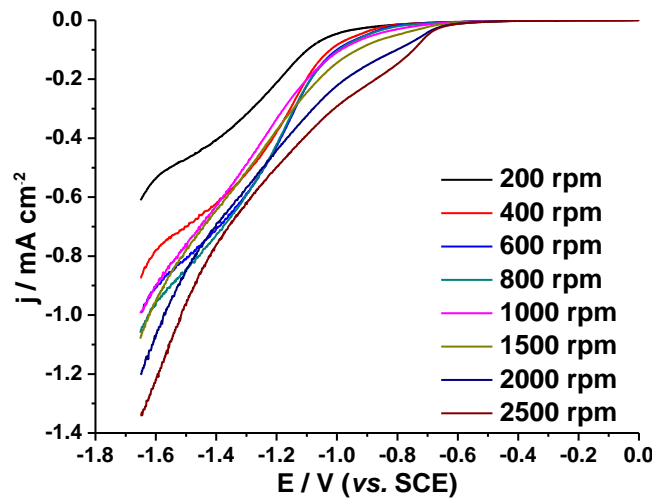


Fig. 3.11. ORR en un RDE-BDD utilizando una disolución amortiguadora de pH 11.3, un contra-electrodo de Pt, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos de la ORR en BDD mediante la ecuación de Koutecky-Levich para obtener j_k y Tafel para obtener α y j_0 . El coeficiente de difusión D se determinó mediante la ecuación de Levich.

pH	α	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$	Pendiente de Tafel / V dec^{-1}	$D_0 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
2.0	0.37	1.34×10^{-10}	-0.16	1.34×10^{-5}
3.0	0.34	1.19×10^{-10}	-0.17	1.10×10^{-5}
4.4	0.31	5.82×10^{-11}	-0.19	1.29×10^{-5}
8.9	0.19	3.99×10^{-6}	-0.30	3.42×10^{-6}
11.3	----	---	---	---

Además, con el fin de comparar el resultado obtenido mediante la utilización de las ecuaciones de Koutecky-Levich y Tafel, se determinaron los parámetros cinéticos de la ORR aplicando directamente un tratamiento de Tafel y utilizando un electrodo BDD-Nb a diferentes valores de pH, con un adecuado control de la transferencia de masa (1000 rpm) como se muestra en la Fig. 3.14 y Tabla 3.5.

Si comparamos los resultados resumidos en las Tablas 3.4 y 3.5 se puede corroborar que tenemos resultados idénticos mediante las dos formas.

Generalmente el término $-\frac{2.3RT}{\alpha nF}$ es conocido como la pendiente de Tafel, cuyo valor es 0.118 V cuando $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 0.5$ y $n = 1$, es decir para un sistema libre de complicaciones de transferencia de carga donde el paso determinante es un electrón.

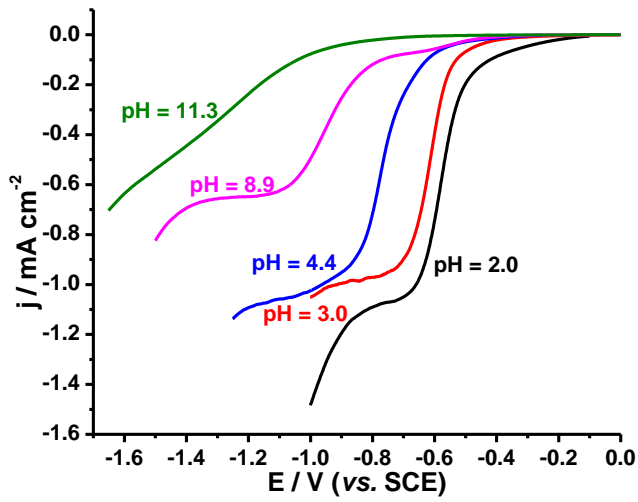


Fig. 3.12. ORR en un RDE-BDD a diferentes valores de pH, cuando $\omega = 1000$ rpm, contra-electrodo de Pt, $\nu = 5$ mV s⁻¹.

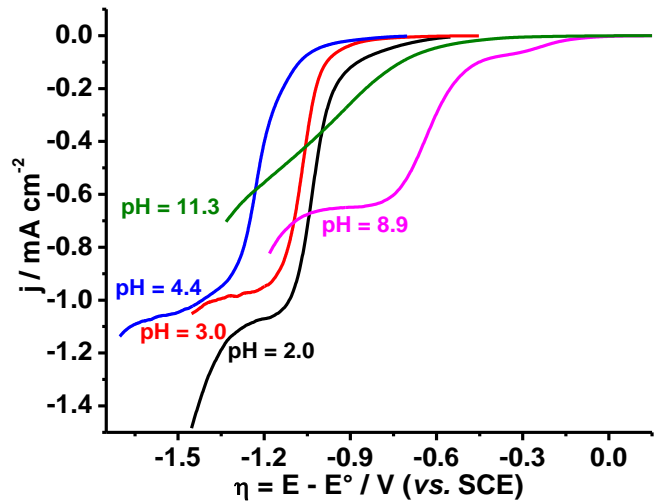


Fig. 3.13. ORR en un RDE-BDD a diferentes valores de pH, cuando $\omega = 1000$ rpm, contra-electrodo de Pt, $\nu = 5$ mV s⁻¹ ($E^\circ(\text{pH} = 0) = 0.453$ V vs. SCE) que en medio alcalino, $E^\circ(\text{pH} = 13) = -0.318$ V vs. SCE).

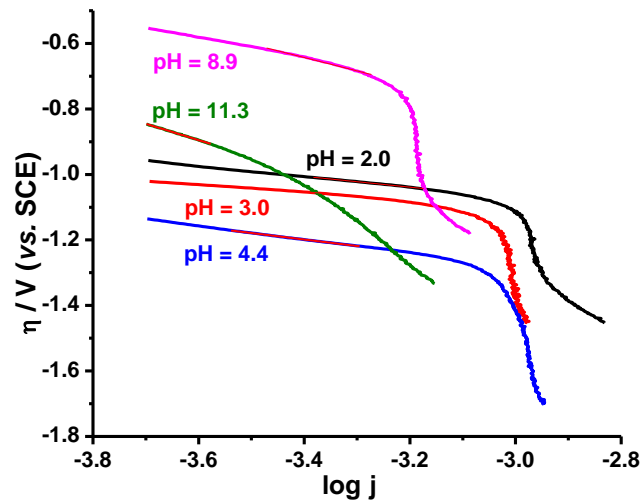


Fig. 3.14. Tratamiento de Tafel de los datos de la Fig. 3.13, se tomaron corrientes mayores a 0.2 mA cm⁻² para el tratamiento de Tafel.

Tabla 3.5. Determinación de los parámetros cinéticos mediante un tratamiento por Tafel usando los datos de la Fig. 3.13.

pH	E de entrada cuando en V (vs. SCE) a $j = 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$	Pendiente de Tafel V dec⁻¹	α	j_0 A cm⁻²	$E_{1/2}$ V vs. SCE
2.0	-0.50	-0.165	0.38	5.10×10^{-10}	-0.57
3.0	-0.56	-0.157	0.33	4.98×10^{-10}	-0.62
4.4	-0.68	-0.198	0.31	2.07×10^{-10}	-0.77
8.9	-0.87	-0.408	0.21	2.86×10^{-06}	-0.95
11.3	-1.16	-0.500	0.12	4.06×10^{-06}	-1.26

Para los resultados de este trabajo (Tablas 3.4 y 3.5), α disminuye al aumentar el pH, lo que puede significar que la ORR se vuelve más complicada desde un punto de vista cinético con el aumento de pH, ya que en medio alcalino la ORR es más demandante de energía y la ORR en $2e^-$ y en $4e^-$ pueden estar compitiendo. Otra posibilidad es que debido al cambio de pH (de ácido hacia alcalino) algunas de las especies presentes en la superficie del electrodo (grupos funcionales en la superficie del electrodo de BDD, Tabla 3.1) dejan de ser activos para la ORR con $2e^-$ y comienza a favorecer la ORR en $4e^-$. Además, al aumentar el pH el proceso de la ORR se lleva cada vez a valores más altos de potenciales, potenciales en los que la ORR en $4e^-$ claramente se favorece.

Los valores de j_0 muestran que en pH alcalino, la ORR es más rápida que en medio ácido. A pesar de que en medio alcalino la ORR es más rápida, ésta es mucho más demandante de energía. Esto se puede explicar de mejor manera viendo los valores de E° para la ORR en dos electrones, por ej. en medio ácido E° es más positivo ($E^\circ(\text{pH}=0) = 0.453 \text{ V vs. SCE}$) que en medio alcalino, $E^\circ(\text{pH}=13) = -0.318 \text{ V vs. SCE}$), es decir que el proceso se favorece cinéticamente pero no termodinámicamente en medio alcalino, mientras que en medio ácido ocurre lo contrario (Figs. 3.12 y 3.13).

De acuerdo al tratamiento de Tafel llevado a cabo por los dos métodos, al aumentar el pH la pendiente de Tafel aumenta y los valores de α disminuyen, lo que significa que al aumentar el pH es más complicado el mecanismo de transferencia de carga cuando el paso determinante es $1e^-$. Sin embargo, en los valores de pH entre 2.0 y 4.4 la pendiente de Tafel es cercano a 0.118 V dec^{-1} , lo que significa que a estos valores de pH existen pocas complicaciones cinéticas y que el paso determinante de la reacción es de $1e^-$ para formar el radical superóxido de acuerdo a la reacción 6 (El $E^\circ(\text{pH-independiente})$)

para la reacción 6 es -0.284 V vs. SHE [33]), seguido por la reacción de protonación. Por lo que el mecanismo más probable en de la ORR utilizando BDD en medio ácido implica un mecanismo ECEC (electroquímico-químico-electroquímico-químico) de la siguiente manera:



Además, el aumento en la pendiente de Tafel y la disminución de α al aumentar el pH puede deberse en partes a la superficie heterogénea del BDD que contiene múltiples sitios de reacción con diferente actividad (carbono no diamante), donde en altos valores de potenciales se activan las especies superficiales que facilitan la ORR con $4e^-$ hasta H_2O . Además, se puede decir que en medio ácido la ORR se favorece con $2e^-$ para formar H_2O_2 ya que esto fue corroborado mediante un escalamiento de la producción de H_2O_2 a nivel laboratorio (500 mL) con un control adecuado del potencial catódico como se amplía en el siguiente capítulo.

Hay varios puntos a tenerse en cuenta del rol que las impurezas de carbono no-diamante puedan influir en la ORR. De acuerdo a lo informado por Swain G. *et al.* y Fujishima A. *et al.*, hay una correlación directa entre la cantidad y el tipo de la impureza de carbono no diamante presente en la superficie con el potencial de aparición de pico de la ORR y con la densidad de corriente de intercambio. La microestructura de carbono no-diamante, específicamente, la que tiene una mayor concentración de C-sp^2 “como carbón vítreo”, resulta más activa para la ORR. Ya que se espera que la superficie del diamante exhibe una cinética lenta para esta reacción debido a la débil adsorción de O_2 o del intermediario primario ($\text{O}_2^{\bullet -}$) de la ORR.

Con respecto al coeficiente de difusión, éstos fueron obtenidos mediante la ecuación de Levich (ecuación 3.3) y fueron valores muy cercanos a los informados en la literatura [18] tanto en medio ácido como en medio alcalino como se puede corroborar en la Tabla 3.4.

3.4 Conclusiones

La ORR en medio ácido presenta un mecanismo de reacción con menos complicaciones que en medio alcalino, esto se pudo corroborar con los valores de α , que disminuye al aumentar el pH. A pesar de que en medio alcalino la ORR es más rápida, ésta a su vez es mucho más demandante de energía, ya que el valor de E° es más negativo que en medio ácido ($E^\circ_{(pH=0)} = 0.453 \text{ V vs. SCE}$, $E^\circ_{(pH=13)} = -0.318 \text{ V vs. SCE}$), es decir que en medio alcalino el proceso se favorece cinéticamente pero no termodinámicamente, mientras que en medio ácido ocurre lo contrario.

De acuerdo a los resultados de obtenidos de los parámetros cinéticos α y pendiente de Tafel mediante la combinación de un tratamiento de Koutecky-Levich y Tafel y mediante un tratamiento directo de Tafel, el paso determinante de la ORR en medio ácido es de un electrón para formar el superóxido, seguido de una protonación, segunda de reacción electroquímica y finalmente una protonación, hasta formar H_2O_2 . Por lo tanto, el mecanismo más probable en de la ORR utilizando BDD en medio ácido es del tipo ECEC (electroquímico-químico-electroquímico-químico) como se puede ver en las reacciones 6-9.

3.5 Bibliografía

1. Strojek JW, Granger MC, Swain GM, Dallas T, Holtz MW: **Enhanced Signal-to-Background Ratios in Voltammetric Measurements Made at Diamond Thin-Film Electrochemical Interfaces.** *Analytical Chemistry* 1996, **68**(13):2031-2037.
2. Martin HB, Argoitia A, Landau U, Anderson AB, Angus JC: **Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1996, **143**(6):L133-L136.
3. Bouamrane F, Tadjeddine A, Butler JE, Tenne R, Lévy-Clément C: **Electrochemical study of diamond thin films in neutral and basic solutions of nitrate.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1996, **405**(1-2):95-99.
4. Alehashem S, Chambers F, Strojek JW, Swain GM, Ramesham R: **Cyclic Voltammetric Studies of Charge Transfer Reactions at Highly Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes.** *Analytical Chemistry* 1995, **67**(17):2812-2821.
5. Swain GM: **The use of CVD diamond thin films in electrochemical systems.** *Advanced Materials* 1994, **6**(5):388-392.
6. Swain GM, Ramesham R: **The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes.** *Analytical Chemistry* 1993, **65**(4):345-351.

7. Yeager E: **Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure.** *Journal of Molecular Catalysis* 1986, **38**(1–2):5-25.
8. Engstrom RC, Strasser VA: **Characterization of electrochemically pretreated glassy carbon electrodes.** *Analytical Chemistry* 1984, **56**(2):136-141.
9. Hossain MS, Tryk D, Yeager E: **The electrochemistry of graphite and modified graphite surfaces: the reduction of O₂.** *Electrochimica Acta* 1989, **34**(12):1733-1737.
10. Mayer C, Jüttner K: **The electrocatalytic influence of underpotential lead adsorbates on the reduction of oxygen at glassy carbon electrodes in acid solution.** *Electrochimica Acta* 1982, **27**(11):1609-1613.
11. Morcos I, Yeager E: **Kinetic studies of the oxygen—peroxide couple on pyrolytic graphite.** *Electrochimica Acta* 1970, **15**(6):953-975.
12. Nagaoka T, Sakai T, Ogura K, Yoshino T: **Oxygen reduction at electrochemically treated glassy carbon electrodes.** *Analytical Chemistry* 1986, **58**(9):1953-1955.
13. Nagaoka T, Yoshino T: **Surface properties of electrochemically pretreated glassy carbon.** *Analytical Chemistry* 1986, **58**(6):1037-1042.
14. Sundberg KM, Atanasoska L, Atanasoski R, Smyrl WH: **Oxygen reduction of glassy carbon in 0.1 M HCl: RDE and XPS study.** *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1987, **220**(1):161-168.
15. Sundberg KM, Smyrl WH, Atanasoska L, Atanasoski R: **Surface Modification and Oxygen Reduction on Glassy Carbon in Chloride Media.** *Journal of The Electrochemical Society* 1989, **136**(2):434-439.
16. Taylor RJ, Humffray AA: **Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: III. Oxygen reduction in solutions of low pH (pH<10).** *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1975, **64**(1):85-94.
17. Yano T, Popa E, Tryk DA, Hashimoto K, Fujishima A: **Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Acid Solution.** *Journal of The Electrochemical Society* 1999, **146**(3):1081-1087.
18. Yano T, Tryk DA, Hashimoto K, Fujishima A: **Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution.** *Journal of The Electrochemical Society* 1998, **145**(6):1870-1876.
19. Duo I, Levy-Clement C, Fujishima A, Comminellis C: **Electron Transfer Kinetics on Boron-Doped Diamond Part I: Influence of Anodic Treatment.** *J Appl Electrochem* 2004, **34**(9):935-943.
20. Chen Q, Granger MC, Lister TE, Swain GM: **Morphological and Microstructural Stability of Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes in an Acidic Chloride Medium at High Anodic Current Densities.** *Journal of The Electrochemical Society* 1997, **144**(11):3806-3812.
21. DeClements R, Swain GM: **The Formation and Electrochemical Activity of Microporous Diamond Thin Film Electrodes in Concentrated KOH.** *Journal of The Electrochemical Society* 1997, **144**(3):856-866.
22. Wang M, Simon N, Decorse-Pascanut C, Bouttemy M, Etcheberry A, Li M, Boukherroub R, Szunerits S: **Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes.** *Electrochimica Acta* 2009, **54**(24):5818-5824.
23. Azevedo AF, Baldan MR, Ferreira NG: **Doping level influence on chemical surface of diamond electrodes.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2013, **74**(4):599-604.
24. Chaplin B, Wyle I, Zeng H, Carlisle J, Farrell J: **Characterization of the performance and failure mechanisms of boron-doped ultrananocrystalline diamond electrodes.** *J Appl Electrochem* 2011, **41**(11):1329-1340.
25. Chaplin BP, Hubler DK, Farrell J: **Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes.** *Electrochimica Acta* 2013, **89**(0):122-131.
26. Wang M, Simon N, Charrier G, Bouttemy M, Etcheberry A, Li M, Boukherroub R, Szunerits S: **Distinction between surface hydroxyl and ether groups on boron-doped diamond electrodes using a chemical approach.** *Electrochemistry Communications* 2010, **12**(3):351-354.
27. Bennett JA, Wang J, Show Y, Swain GM: **Effect of sp²-Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 2004, **151**(9):E306-E313.

28. Fischer P, Heitbaum J: **Mechanistic aspects of cathodic oxygen reduction.** *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1980, **112**(2):231-238.
29. Fernández CM, Martín VC: **Preparation d'un tampon universel de force ionique 0,3 M.** *Talanta* 1977, **24**(12):747-748.
30. Bard AJ, Faulkner LR: **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications:** Wiley; 2000.
31. Nikolic J, Expósito E, Iniesta J, González-García J, Montiel V: **Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode.** *Journal of Chemical Education* 2000, **77**(9):1191.
32. Town JL, MacLaren F, Dewald HD: **Rotating disk voltammetry experiment.** *Journal of Chemical Education* 1991, **68**(4):352.
33. Tarasevich MR, Sadkowsky A, Yeager E: **Oxygen Electrochemistry.** In: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry.* Edited by Conway B, Bockris JM, Yeager E, Khan SM, White R: Springer US; 1983: 301-398.

Capítulo 4.

4. Producción catódica de H_2O_2 y degradación anódica acoplada de fenol utilizando electrodos de Diamante Dopados con Boro depositado en Nb (BDD-Nb, por sus siglas en inglés)

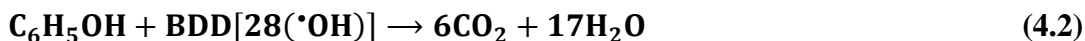
4.1. Introducción

El fenol (PhOH) es uno de los contaminantes más comunes del agua debido a que es desechado por una gran diversidad de procesos industriales, tales como: refinación de petróleo, síntesis de compuestos químicos, síntesis de plásticos, producción de papel, textileras, producción de detergentes, producción de plaguicidas y herbicidas, y la industria farmacéutica [1-5]. Debido a su toxicidad, las aguas residuales que contienen PhOH no pueden ser descargadas en cuerpos de aguas naturales sin que hayan recibido un tratamiento previo. La EPA ha fijado un límite máximo permisible de PhOH en aguas de 2 mg L^{-1} [6, 7]. Además, es de vital importancia hacer un tratamiento previo a la descarga de las aguas contaminadas con PhOH, ya que para concentraciones $> 5 \text{ mg L}^{-1}$, un proceso con microorganismos no es posible, debido a la alta toxicidad. Además, se debe evitar que éste tipo de aguas se mezclen con aguas que contengan un exceso de cloro, porque se facilitaría la formación de clorofenol que impartiría un sabor y olor desagradables al agua, además de su alta toxicidad y carcinogenicidad [8].

Los métodos tradicionales para la eliminación del PhOH del agua incluyen: ozonización [9], adsorción con carbón activado [10], entre otros. En los últimos años, los procesos de oxidación avanzada (PsOA) han sido motivo de un creciente estudio en el tratamiento de aguas residuales [11, 12]. El PhOH es escogido con frecuencia como modelo en las nuevas propuestas de degradación ya que su mecanismo de degradación mediante PsOA es muy conocido [13-16]. Uno de estos es el proceso Fenton [17, 18] y la oxidación avanzada utilizando electrodos de diamante dopados con boro (BDD) [19, 20], considerado como uno de los procesos más efectivos para la degradación de este tipo de contaminantes hasta su total mineralización (CO_2 , H_2O y sales inorgánicas) con costos energéticos relativamente bajos.

La degradación de PhOH mediante oxidación avanzada utilizando como ánodo un electrodo de BDD es posible debido a la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = 2.80 \text{ vs. SHE}$) [21] que se producen en la superficie de este electrodo en valores cercanos al potencial de oxidación del agua. Las reacciones generales que describen la degradación anódica de PhOH por esta metodología, se pueden escribir de

acuerdo con las ecuaciones 4.1 y 4.2, que corresponden a la denominada incineración electroquímica [20, 22].



El mecanismo aceptado de acción del electrodo de BDD para oxidación de compuestos orgánicos fue propuesto por Comninellis [23-25]. La descarga anódica de agua en el electrodo BDD es cinéticamente lenta, por lo que, genera radicales $\cdot OH$ débilmente adsorbidos sobre éste. El $\cdot OH$ por su potencial redox puede oxidar rápidamente la materia orgánica a CO_2 y H_2O [23, 24]. Los principales intermediarios en la oxidación electroquímica del PhOH incluyen hidroquinona (HQ), catecol y benzoquinona (BQ), seguido por los ácidos maléico, fórmico y oxálico [26-29]. El par redox BQ/HQ tiene un comportamiento reversible cuando el ánodo y el cátodo no tienen ningún separador, esta reversibilidad explica la gran cantidad de carga consumida en la mineralizar PhOH usando electrodos de BDD. Con el fin de evitar esta reversibilidad parásita de la BQ/HQ y para aprovechar la reacción redox que se produce en el cátodo, un reactor con un separador es necesario. Aunque, la degradación oxidativa de PhOH en una celda tipo batch o de flujo, utilizando electrodos de BDD son relativamente bien conocidas, [16, 22] y su mecanismo ha sido reportado en varios artículos [13-16, 18], no se ha reportado hasta hoy un proceso simultáneo de la degradación anódica de PhOH apareado a un proceso catódico de la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) a H_2O_2 sobre un electrodo de BDD y utilizando una celda de compartimentos separados. En este trabajo la degradación del PhOH se seguirá mediante UV-Vis, y la mineralización del PhOH y de sus intermediarios formados se seguirá mediante COT y DQO, sin una exploración profunda de los intermedios formados durante el proceso.

La producción de H_2O_2 fue elegida como la reacción catódica para el sistema apareado ya que éste es un reactivo importante en la industria química, y en particular en ciencias ambientales es el principal reactivo químico de alguna PsAO [30-33]. Debido a su alto potencial estándar ($E^{\circ}_{H_2O_2/H_2O} = 1.76 \text{ V vs. SHE}$) [21, 33] y los subproductos de oxidación (oxígeno y agua), el H_2O_2 se comporta como un oxidante medioambientalmente amigable y químicamente verde. A pesar de que el H_2O_2 es un agente oxidante, se lo puede obtener mediante la ORR, con $2e^-$ en una disolución enriquecida de $O_{2(g)}$ (reacción 4.3). Además, se puede considerar como una técnica alternativa medioambientalmente limpia [34]. Cuando el H_2O_2 se expone a la acción de catalizadores como sales de $Fe^{2+/3+}$ en $pH = 2-3$, que

producen radicales $\cdot\text{OH}$ (es decir, la reacción de Fenton) [12, 17, 35]. Este $\cdot\text{OH}$ es capaz de mineralizar incluso compuestos orgánicos recalcitrantes [30, 36, 37]. A valores de pH más altos el proceso Fenton se vuelve ineficiente debido a la pérdida del Fe^{2+} y del Fe^{3+} por precipitación en forma de hidróxidos [38]. Por lo tanto, todos los experimentos se llevaron a cabo en una disolución de sulfato/bisulfato de pH de 2, para un eventual uso del H_2O_2 producido en PsAO como el proceso Fenton.



Varios materiales de electrodo se han utilizado para la ORR, incluyendo el mercurio [39, 40], grafito [30, 41], cátodos de difusión de O_2 [42, 43], o electrodos tridimensionales tales como fieltro de carbono [44-46], de fibra de carbón activado [46], esponjas de carbono [47], carbono vítreo reticulado [48, 49], y nanotubos de carbón [50]. A pesar de los numerosos estudios previos, no existe un estudio detallado en BDD de la producción de H_2O_2 . Solo existe un artículo informado en la literatura de la producción de H_2O_2 utilizando un sistema batch, donde alcanzan concentraciones de hasta 80 mg L^{-1} [51]. Por lo que, en este trabajo se propuso maximizar la producción de H_2O_2 a escala de laboratorio utilizando un cátodo de BDD y una celda tipo H con compartimentos separados (separador una membrana de Nafión® 424) y posteriormente acoplar la producción catódica de H_2O_2 a la degradación anódica de fenol, en ambos procesos utilizando como electrodos BDD.

4.2. Metodología experimental

4.2.1. Producción galvanostático de H_2O_2 (sistema no apareado)

Con base en los estudios electroanalíticos del capítulo anterior donde se establecen los valores de $E_{1/2}$ del proceso de reducción de $\text{O}_{2(\text{g})}$ a H_2O_2 (en dos electrones) y a H_2O (en cuatro electrones), se llevó a cabo un escalamiento a nivel laboratorio (500 mL) de la producción de H_2O_2 . Utilizando una celda de tipo H con compartimentos separados mediante una membrana catiónica de Nafión® 424 previamente activada [52] y soportada en una brida (Fig. 4.1). Se usó agitación magnética durante todo el proceso de electrólisis en ambas compartimentos. Como cátodo y ánodo se usaron dos placas de 40 cm^2 de BDD (con las mismas características que las usadas para electroanálisis). Se puso a punto la producción de H_2O_2 en un intervalo de densidades de corriente entre 0.5 y 5.2 mA cm^{-2} (utilizando un equipo Amel-2051 potencióstato/galvanostato) manteniendo el flujo constante en 750 mL min^{-1} , luego se estudió el efecto del flujo de catolito variando el mismo desde 400 hasta 1000 mL min^{-1} y manteniendo

la densidad de corriente constante en 1.5 mA cm^{-2} , que la densidad de corriente donde mayor concentración de H_2O_2 se obtuvo. Los potenciales de media celda catódico y anódico (E_{cath} , E_{anod}) fueron monitorizados con un multímetro de alta impedancia (Fluke-87), que se conectó a uno de los electrodos (ánodo o cátodo) y a su vez a un electrodo de referencia (SCE) en el compartimento deseado; volúmenes de 500 mL de la disolución de pH 2.0 (Na_2SO_4 0.04 M / NaHSO_4 0.05) [53] se usaron como anolito y catolito en todos los experimentos. El catolito se saturó con $\text{O}_{2(\text{g})}$ (99.96 %, Infra) mediante burbujeo antes de cada experimento por 20 min a través de un burbujador-dispersor de burbuja lo más pequeña posible para que estas no provoquen una resistencia mayor en la celda, en nuestro caso el burbujeador fue vidrio sinterizado; el burbujeo de $\text{O}_{2(\text{g})}$ se mantuvo durante todo el procedimiento de electrólisis lo más cerca posible del cátodo, para garantizar una buena transferencia de masa en la superficie del electrodo. Las disoluciones de anolito y catolito se recircularon usando bombas peristálticas (Master Flex L/S, modelo 77200-62). Las velocidades de flujo usadas fueron entre $400\text{-}1000 \text{ mL min}^{-1}$, siempre se utilizó el mismo flujo en ambos compartimentos. La concentración de H_2O_2 se determinó mediante UV-Vis a 450 nm utilizando un espectrofotómetro Cary-2000, y como indicador se utilizó metavanadato de amonio [54, 55]. La eficiencia farádica, η , para la producción de H_2O_2 se determinó mediante la ecuación 4.4, donde n es el número de electrones que participan en la reacción de interés (reacción 4.3); F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}); $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ la concentración de H_2O_2 en mol cm^{-3} ; V el volumen del catolito en cm^3 ; I la corriente aplicada en amperios (A); t el período de tiempo en segundos en el cual se aplica la corriente; A el área geométrica del electrodo en cm^2 , y j la densidad de corriente en A cm^{-2} (véase la ecuación 4.5).

$$\eta = \frac{nFC_{\text{H}_2\text{O}_2}V}{\int Idt} \times 100\% \quad (4.4)$$

$$j = \frac{I}{A} \quad (4.5)$$

4.3. Sistema apareado de la producción electroquímica H_2O_2 y la degradación de PhOH

Una vez puesta a punto la producción de H_2O_2 en el compartimento catódico (sistema no apareado) y utilizando las densidades de corriente adecuadas en las cuales es posible un buen rendimiento de producción de H_2O_2 , en el compartimento anódico se puso a punto solo la degradación de 100 mg L^{-1}

de fenol (J. T. Baker grado reactivo) (sistema no apareado). Finalmente se llevó a cabo el proceso simultáneo de producción de H₂O₂ y degradación de fenol (sistema apareado) utilizando las mismas densidades de corriente en las que se llevó a cabo solo la degradación de fenol por oxidación avanzada.

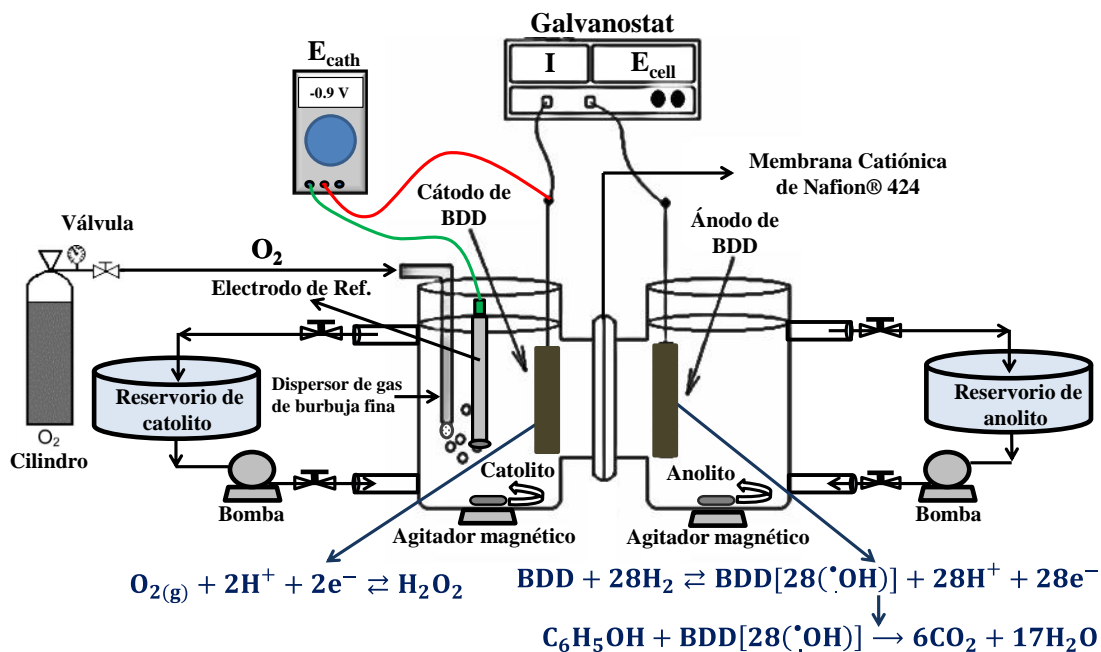


Fig. 4.1. Esquema de la celda tipo H con compartimentos separados

Durante el proceso apareado y el no apareado, la degradación de fenol y la formación de otros intermediarios se siguieron espectrofotométricamente mediante un barrido entre 200 y 400 nm en un espectrofotómetro Cary-2000. La mineralización de fenol se siguió mediante la demanda química de oxígeno (DQO) utilizando kits Hatch y un espectrofotómetro Cary-2000. Además, se midió el carbono orgánico total (COT) en un equipo CPH-Shimadzu modelo TOC-VCPH. La concentración de H₂O₂ en el catolito se determinó espectrofotométricamente (espectrofotómetro Cary-2000) a diferentes intervalos de tiempo, para lo cual, se utilizó como indicador metavanadato de amonio, a una longitud de 450 nm [54, 55]. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (23 ± 2 °C).

4.4. Resultados y discusiones

4.4.1. Producción de H₂O₂, sistema no apareado

Utilizando los resultados obtenidos mediante la técnica del electrodo de disco rotatorio de los potenciales de media onda ($E_{1/2}$) para las reacciones de reducción del O_{2(g)} a H₂O₂ (con 2e⁻) y H₂O (con 4e⁻), en un disolución amortiguadora de pH 2 saturada de O_{2(g)}. De acuerdo con la Fig. 4.2 los valores del $E_{1/2}$ para la reacción de reducción de O_{2(g)} a H₂O₂ y H₂O son -0.78 y -1.58 V vs. SCE respectivamente. Por lo tanto la región de potencial donde se favorece la reacción de producción de H₂O₂ está entre -0.8 y -1.3 V vs. SCE (líneas verticales de la Fig. 4.2)

Antes de profundizar el proceso galvanostático de producción de H₂O₂ en la celda tipo H, fue necesario determinar las densidades de corriente a las que corresponde esta región de potencial (entre -0.8 y -1.3 V vs. SCE). Para lo que, se llevó a cabo un sondeo de la densidad a la cual le corresponde la región de E_{cat} antes mencionada como se muestra en la Fig. 4.3, donde se observa un incremento en los valores de E_{cat} al aumentar la densidad de corriente aplicada. Los valores de E_{cat} obtenidos para cada densidad de corriente se compararon con los obtenidos en el voltamperograma de la Fig. 4.2, y de esta manera se obtuvo la región de densidades de corriente que corresponden a los valores de E_{cat} donde la reacción predominante es la reducción de O_{2(g)} en dos electrones para formar H₂O₂ (reacción 4.2), sin que la cinética de reducción de O_{2(g)} en cuatro electrones para formar H₂O (reacción 4.3) interfiera significativamente.



La eficiencia faradéica η para el proceso de producción de H₂O₂ se determinó mediante la ecuación 4.4. Donde n es el número de electrones que intervienen en la reacción de interés (reacción 4.2), F es la constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ es la concentración de H₂O₂ en mol cm⁻³, V es el volumen de catolito en cm³, I es la intensidad de corriente aplicada en amperios y t es el periodo de tiempo en segundos en que se aplica la corriente I y A es el área geométrica del electrodo.

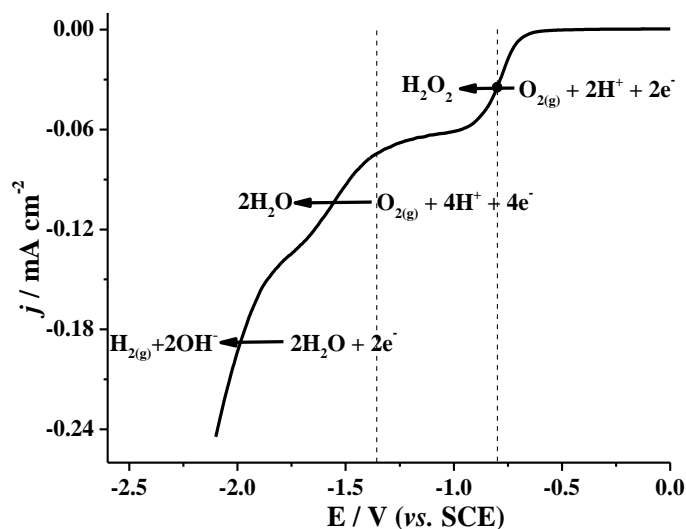


Fig. 4.2. Voltamperograma de la reducción de $O_{2(g)}$ saturado en una disolución de pH 2 ($NaHSO_4$ 0.04 M / Na_2SO_4 0.05 M); WE = DDB, CE = Pt, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1000 \text{ rpm}$, $V = 20 \text{ mL}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

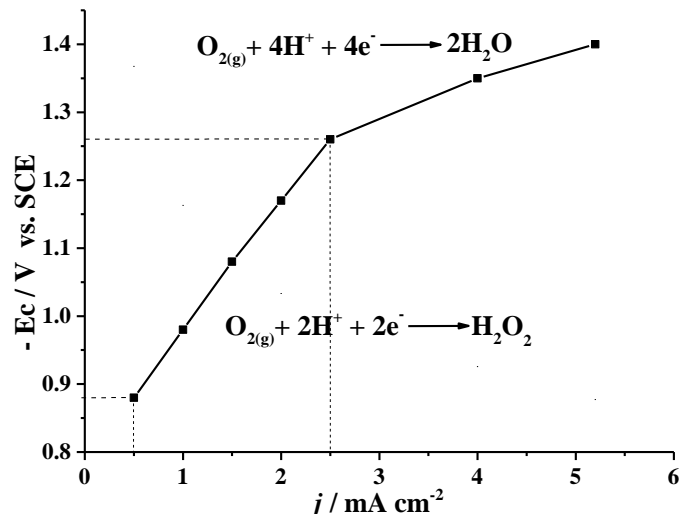


Fig. 4.3. Curva del E_{cat} vs j aplicada al cátodo de DDB, pH 2 ($NaHSO_4$ 0.04 M / Na_2SO_4 0.05 M), CE = DDB, flujo 750 mL min^{-1} , $V = 500 \text{ mL}$, $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Una vez conocidas las densidades de corriente en las cuales la producción de H_2O_2 es predominante, se llevó a cabo la producción de H_2O_2 galvanostáticamente en la celda tipo H utilizando una disolución amortiguadora de pH 2 y un cátodo de DDB sin ningún seguimiento de la reacción anódica. Se estudió el efecto de la densidad de corriente aplicada y el efecto del flujo del catolito en la producción de H_2O_2 . Los resultados se muestran en la Tabla 4.1 y Figs. 4.4 y 4.5.

Al variar la densidad de corriente aplicada entre 0.5 y 5.2 mA cm^{-2} y mantener el flujo de electrolito constante en 750 mL min^{-1} , la eficiencia de producción de H_2O_2 disminuye conforme se aumenta la densidad de corriente aplicada (Fig. 4.4 y 4.6), sin embargo cuando la densidad de corriente aplicada fue 2.0 mA cm^{-2} se obtuvo la concentración más alta de H_2O_2 (229.0 mg L^{-1}) luego de 480 min de electrólisis. Al aumentar la densidad de corriente aplicada desde 0.5 hasta 2.0 mA cm^{-2} la concentración de H_2O_2 aumenta en función del tiempo de electrólisis. Sin embargo, cuando se aplican densidades de corrientes mayores a 2.0 mA cm^{-2} la concentración de H_2O_2 tiende a ser constante a partir de 300 min de electrólisis. Esto se debe a que se ha alcanzado una densidad de corriente considerablemente alta en la cual, se favorece la reducción de $O_{2(g)}$ con cuatro electrones y la consecuente formación de H_2O (reacción 4.3), en lugar de la reacción de reducción de $O_{2(g)}$ con dos electrones a H_2O_2 (reacción 4.2), como resultado de ello la eficiencia farádica de producción de H_2O_2

también cae drásticamente con el aumento de la densidad de corriente (Fig. 4.4 y 4.6). Además, es posible que a densidades de corriente altas, la formación / descomposición del H_2O_2 (reacción 4.5) pueda entrar en un estado estacionario lo cual da lugar a una concentración límite e independiente del tiempo de electrólisis. Esto se observa a partir de 200 min en la Fig. 4.5.

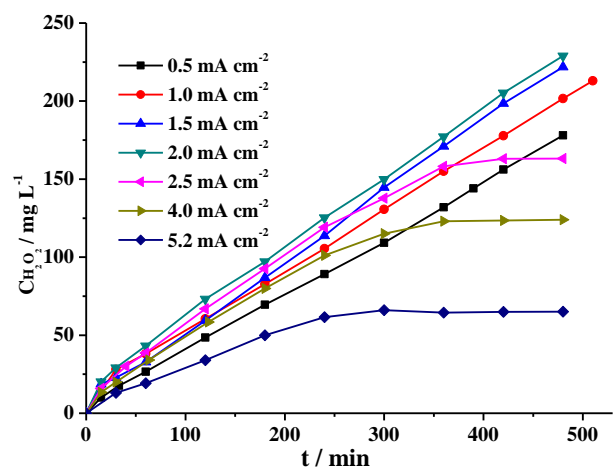


Fig. 4.4. Producción de H_2O_2 a diferentes valores de densidad de corriente, flujo 750 mL min^{-1} , pH 2 (Na_2SO_4 0.04 M / NaHSO_4 0.05 M), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

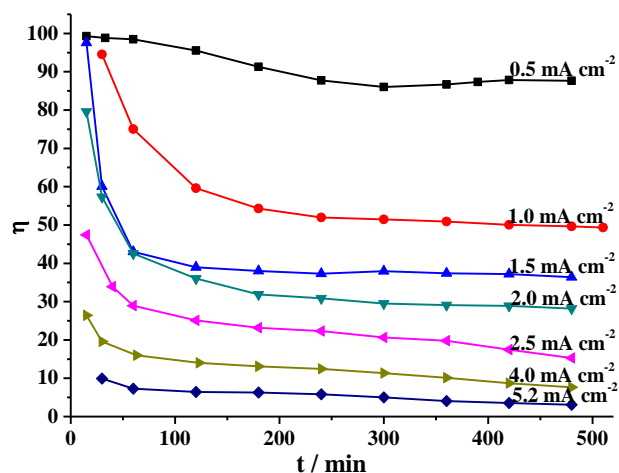


Fig. 4.5. Eficiencia de la producción de H_2O_2 (obtenidas de la Fig. 4.4) en función del tiempo a diferentes densidades de corriente.

De acuerdo al voltamperograma en la Fig. 4.2, a E_{cat} más negativos que -1.25 V vs. SCE , la reacción de reducción de $\text{O}_{2(\text{g})}$ con cuatro electrones comienza a ser cinéticamente favorecida y predominante. Por ello la cantidad de energía que se está suministrando al sistema ya no es solamente utilizada para la producción de H_2O_2 , sino que también para otras reacciones como es la producción de H_2O y una posible reducción del H_2O_2 .

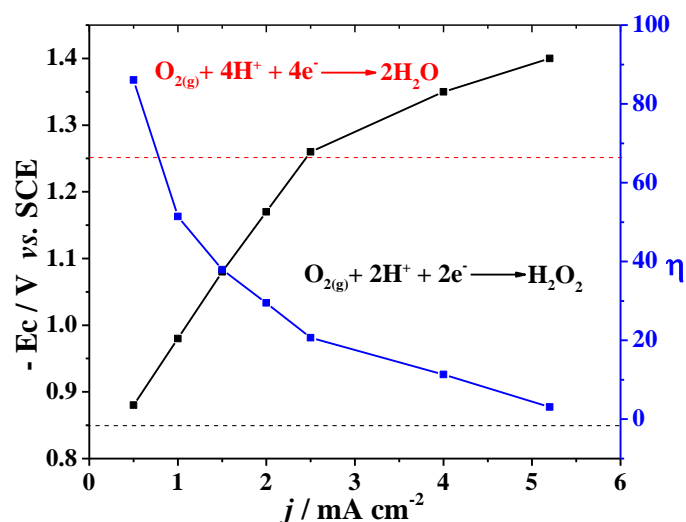


Fig. 4.6. Curva de la densidad de corriente aplicada al cátodo de DDB vs. E_{cat} obtenido.

Tabla 4.1. Producción de H_2O_2 en diferentes densidades de corriente manteniendo el flujo de disolución constante (750 mL min^{-1}), durante 480 min.

j (catódica) mA cm^{-2}	$-E$ (catódico) V vs. SCE	a) CH_2O_2 mg L^{-1}	b) % Eficiencia faradéica (η)
0.5	0.88	178.0	86.0
1.0	0.98	201.6	50.9
1.5	1.04	221.8	37.9
2.0	1.17	229.0	29.5
2.5	1.26	163.1	20.7
4.0	1.35	124.0	11.3
5.2	1.40	65.1	5.0

a) Se determinó espectrofotométricamente con metavanadato de amonio como indicador a 450 nm .

b) La eficiencia informada en esta tabla se determinó con la ecuación 4.4, y es la promedio a partir de $t \geq 300 \text{ min}$ (Fig. 4.5).

La Tabla 4.2 y la Figs. 4.7 y 4.8 muestran el efecto del flujo del catolito en la producción de H_2O_2 cuando mantenemos constante la densidad de corriente en 1.5 mA cm^{-2} ; a medida que se aumenta el flujo del catolito se observa un aumento en la producción de H_2O_2 al igual que en la eficiencia (Fig. 4.8). Esto ocurre de manera muy pronunciada hasta un valor de 1000 mL min^{-1} , por encima de este valor prácticamente no hay cambio. Esto significa que el proceso de producción de H_2O_2 en esta densidad de corriente aplicada está gobernado por la transferencia de masa, variable que afecta de manera drástica a la eficiencia de conversión de los reactivos por vía electroquímica. Sin embargo, no siempre al aumentar el flujo se favorece la producción de H_2O_2 , por ejemplo para el caso de un

microreactor electroquímico equipado con un catalizador de Pd/C para la producción de H_2O_2 , disminuyó a medida que el flujo del electrolito aumentó, debido a que el tiempo de residencia del reactivo en la superficie del electrodo es muy corto, lo cual no permite una buena interacción entre el reactivo y el electrodo, provocando que la reacción electroquímica no se favorezca [56]. Esto hace pensar que la velocidad de formación de H_2O_2 en la interface del electrodo de DDB es rápida, ya que nunca se observó una disminución de la CH_2O_2 al aumentar el flujo, sino que ocurrió lo contrario. Al aumentar la velocidad de flujo del catolito manteniendo la densidad de corriente constante (1.5 mA cm^{-2}) no solo hay un aumento de la CH_2O_2 sino que también hay un aumento en la eficiencia de producción de H_2O_2 como se muestra en la Fig. 4.8. No se llevaron a cabo experimentos a flujos mayores que 1000 mL min^{-1} ya que pensando en un futuro escalamiento del proceso implicaría un gasto de energía muy grande mantener flujos muy grandes.

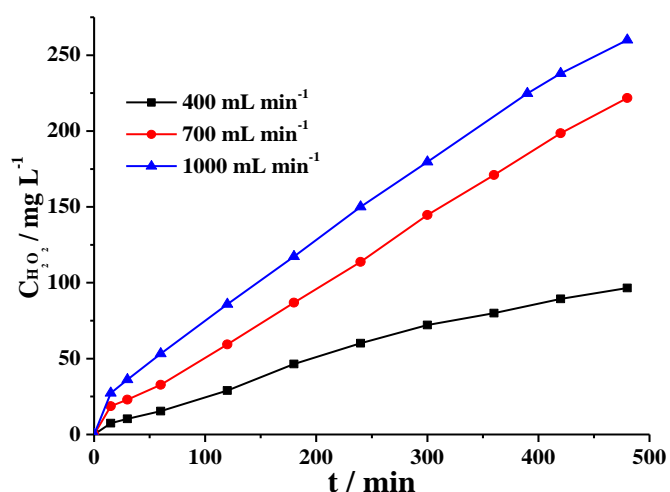


Fig. 4.7. Efecto del flujo del catolito en la producción de H_2O_2 manteniendo la j en 1.5 mA cm^{-2} , pH 2 (Na_2SO_4 0.04 M / NaHSO_4 0.05 M), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

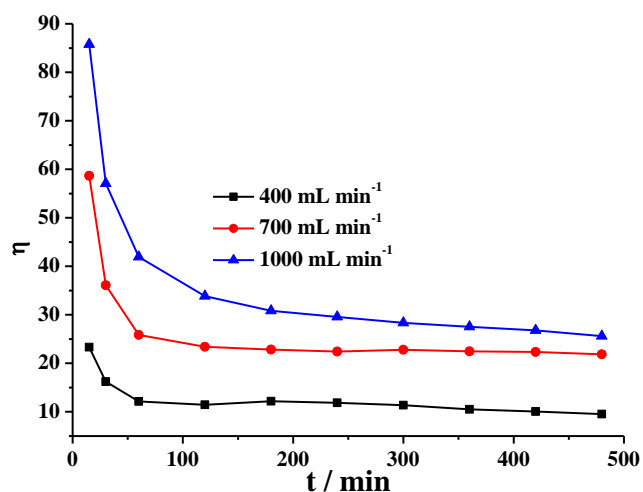


Fig. 4.8. Eficiencia de la producción de H_2O_2 (obtenidos de la Fig. 4.7) en función del tiempo a diferentes flujos de electrolito y con $j = 1.5 \text{ mA cm}^{-2}$.

La concentración de H_2O_2 obtenida en las mejores condiciones (260 mg L^{-1}) puede ser utilizada perfectamente para el tratamiento de aguas residuales; directamente o a través de la reacción de Fenton [12, 17, 21], ya que todo este estudio se llevó a cabo en medio ácido (pH 2), pH en el que la reacción de Fenton alcanza una buena eficiencia. Durante el proceso de producción de H_2O_2 se monitoreó el pH del catolito, y se encontró que este se mantuvo prácticamente constante entre 2 ± 0.5 durante la electrólisis (540 min).

Tabla 4.2. Producción de H₂O₂ en diferentes flujos y manteniendo una densidad de corriente constante ($j = 1.5 \text{ mA cm}^{-2}$), las concentraciones de H₂O₂ se tomaron a 480 min y la eficiencia faradáica es el promedio cuando $t \geq 300 \text{ min}$.

Flujo del catolito / mL min ⁻¹	CH ₂ O ₂ / mg L ⁻¹	η de H ₂ O ₂
400	96.6	11.37
750	221.8	22.81
1000	260.0	28.33

4.5. Efecto en la producción de H₂O₂ al acoplar la degradación simultánea de PhOH

Una vez puesta a punto la producción de H₂O₂ en el compartimento catódico sin tomar en cuenta la reacción anódica, se llevó a cabo el proceso apareado de producción de H₂O₂ junto con la degradación de fenol mediante oxidación directa en el compartimento anódico. Aunque la mejor eficiencia faradáica para la producción de H₂O₂ se obtuvo en valores de densidad de corriente entre 0.5 y 2.0 mA cm⁻², para llevar a cabo el proceso apareado se escogieron tres densidades de corriente; 1.5, 2.0 y 2.5 mA cm⁻² con un flujo constante de 1000 mL min⁻¹ tanto del anolito como del catolito. La finalidad de escoger corrientes mayores a 1.5 mA cm⁻² es porque a densidades de corriente menores no se alcanzaría una rápida degradación de fenol en el compartimento anódico, dado que el potencial de celda es bajo y la degradación requiere potenciales mayores. En las condiciones antes mencionadas y con fines comparativos también se llevó a cabo la degradación de fenol en un sistema no apareado.

Tanto en el proceso apareado como en el no apareado de la producción de H₂O₂ se observa una tendencia similar (Fig. 4.9a y 4.9b). Sin embargo, en el proceso apareado la eficiencia de producción de H₂O₂ es menor durante la electrólisis en las tres densidades de corriente aplicadas de acuerdo a la Tabla 4.3 y a las Fig. 4.10a y 4.10b. Esto puede ser debido a la presencia del fenol en el anolito que no es un electrolito fuerte, lo cual causa una disminución de la conductividad del anolito (aumento de la resistencia de medio) y como consecuencia de ello ocasionaría una variación en los potenciales. Por lo que, se realizó un estudio comparativo del E_{cell} , E_{cat} y E_{anod} del sistema apareado con no apareado en las mismas condiciones (Fig. 4.11a, 4.11b y 4.11c). De acuerdo a la Tabla 4.3 la mejor eficiencia de producción de H₂O₂ se logra a una densidad de corriente de 1.5 mA cm⁻² tanto en el proceso apareado como en el no apareado, alcanzando concentraciones de H₂O₂ de 250.1 y 265.9 mg L⁻¹ respectivamente a un flujo constante de 1000 mL min⁻¹.

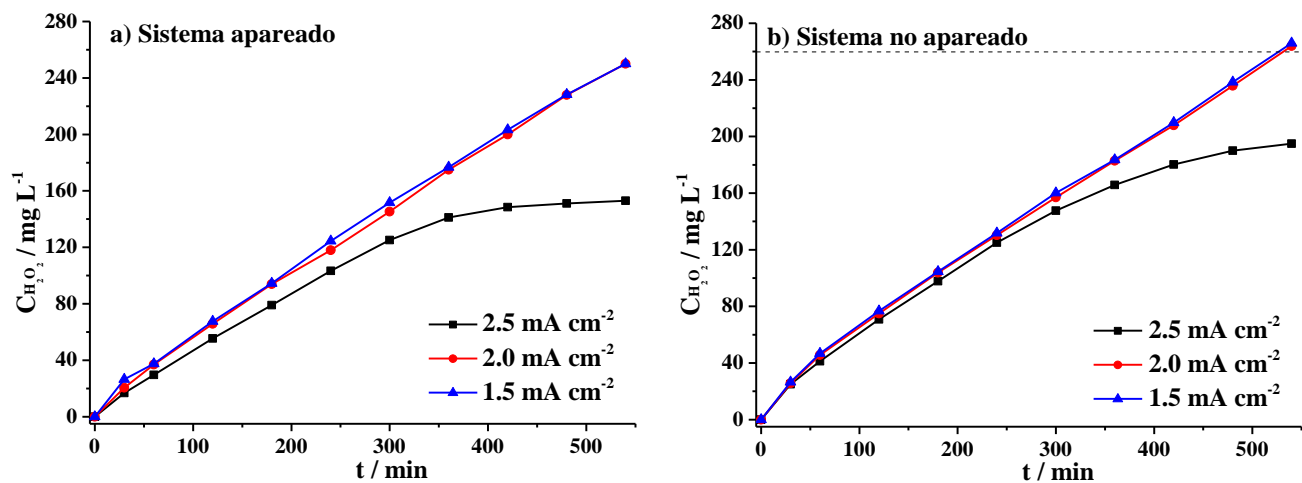


Fig. 4.9. Producción de H₂O₂ en el sistema apareado (a) y en el sistema no apareado (b), a diferentes densidades de corriente, flujo 1000 mL min⁻¹, pH 2 (Na₂SO₄ 0.04 M / NaHSO₄ 0.05 M), T = 23 ± 2 °C.

Tabla 4.3. Producción de H₂O₂ a diferente densidades de corriente, manteniendo el flujo tanto del catolito como del anolito en 1000 mL min⁻¹, la concentración de H₂O₂ y la eficiencia faradéica η se tomaron a 540 min de electrólisis.

$j / \text{mA cm}^{-2}$	$\text{CH}_2\text{O}_2 / \text{mg L}^{-1}$		$\text{CH}_2\text{O}_2 / \text{mg L}^{-1}$	
	H ₂ O ₂ -fenol	η	H ₂ O ₂ -fenol	η
1.5	250.1	73.3	265.9	80.2
2.0	250.0	54.7	263.9	59.0
2.5	153.0	26.8	195.0	36.9

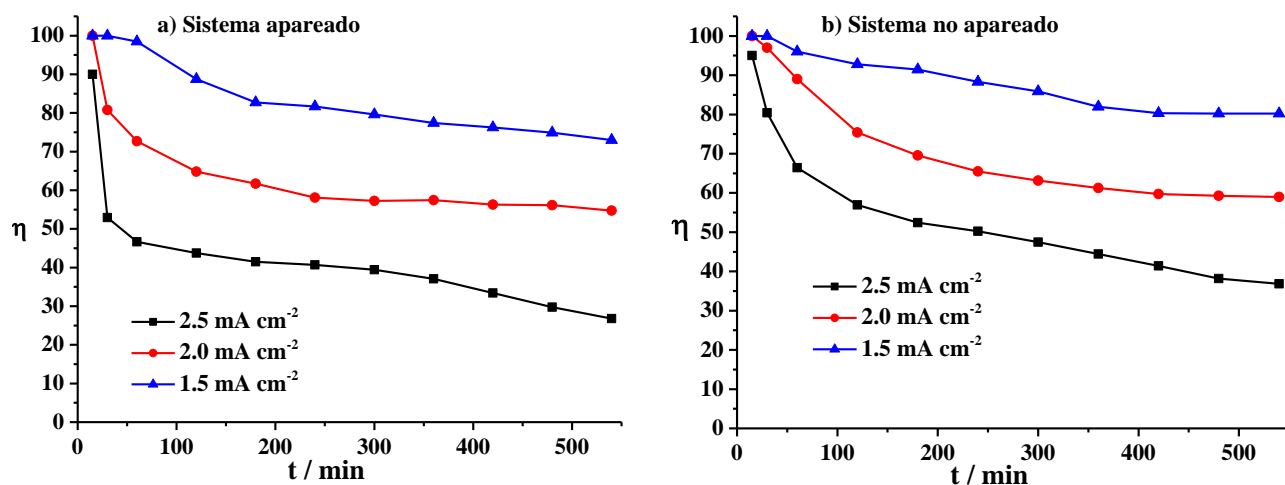


Fig. 4.10. Eficiencia de la producción de H₂O₂ en el proceso apareado (a) y en el sistema no apareado (b), a diferentes densidades de corriente, flujo 1000 mL min⁻¹, pH 2 (Na₂SO₄ 0.04 M / NaHSO₄ 0.05 M), T = 23 ± 2 °C.

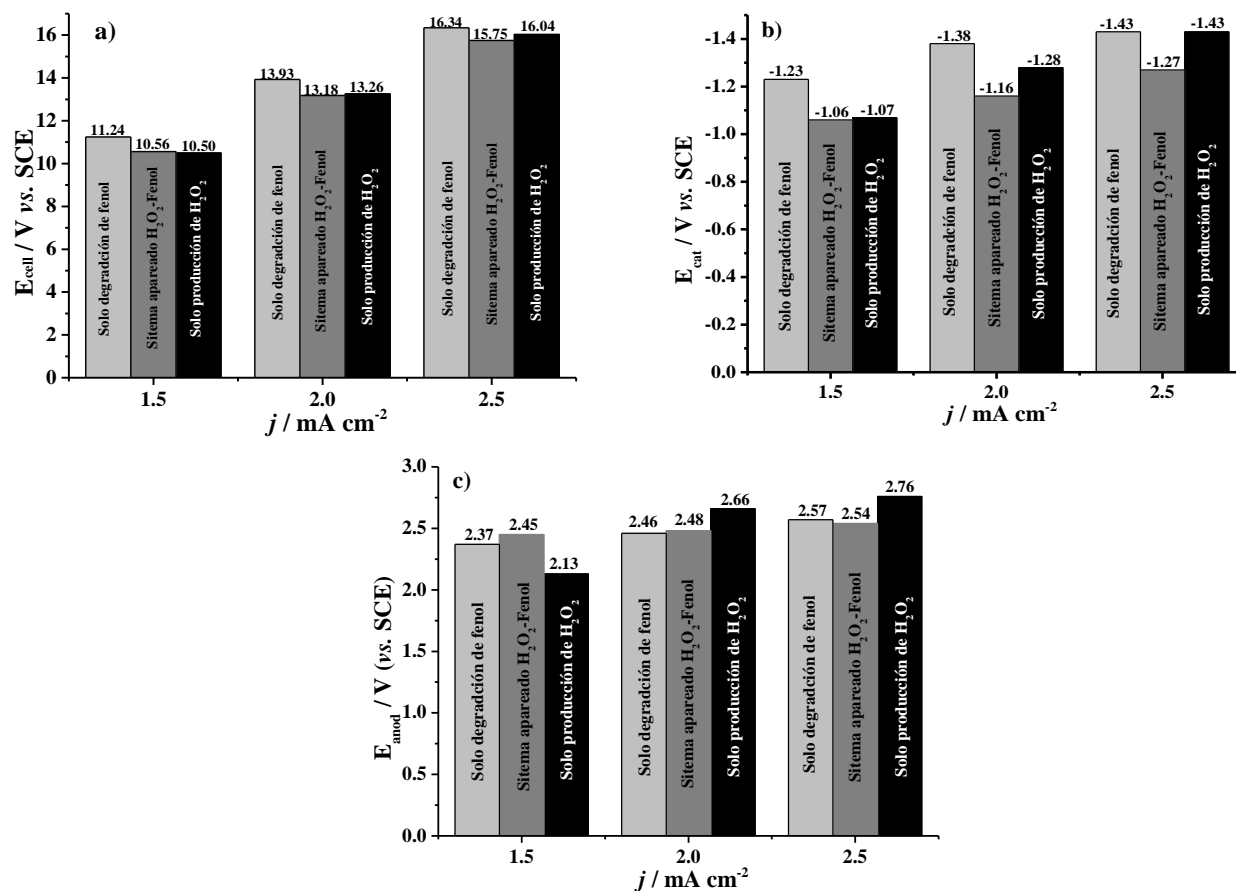


Fig. 4.11. a) E_{cell}, b) E_{anod} y c) E_{cat} promedios vs. la densidad de corriente aplicada en el proceso apareado.

4.6. Degradación de PhOH en el sistema apareado vs. la degradación de PhOH en el sistema no apareado

La degradación de fenol tanto en el proceso apareado como en el no apareado fue confirmada mediante un análisis por barrido con UV-Vis (Fig. 4.16a y 4.16b). Además, se monitoreó la mineralización del fenol y sus intermediarios de degradación mediante la DQO y el COT. El COT y la DQO son parámetros que permiten seguir el grado de mineralización de la materia orgánica que no necesariamente puede ser fenol, sino también otros intermediarios como: hidroquinona, bezoquinona, catecol, ácido maléico, ácido oxálico, ácido fórmico, entre otros posibles intermediario que ya han sido muy bien estudiados por otros grupos de trabajo [18, 57]. La degradación del fenol tanto en el proceso apareado como en el proceso no apareado sigue una cinética de *pseudo* primer orden para las tres corrientes aplicadas de acuerdo a la Tabla 4.4 y las Fig. 4.13a y 4.13b. En los dos procesos (apareado y no apareado) al aumentar la densidad de corriente aumenta la velocidad de degradación del fenol. Además, al aumentar la densidad de corriente el E_{anod} también aumenta como se puede ver en la Fig. 4.11c, este aumento del E_{anod} repercute directamente en la cinética de oxidación del agua a radicales $\cdot\text{OH}$ en la interface del electrodo de BDD. En este caso no se puede asegurar de que el proceso pueda ser limitado por la transferencia de masa ya que la materia prima es el agua y estamos trabajando en medio acuoso, por lo tanto, un aumento en el E_{anod} causaría un incremento considerable de la concentración de $\cdot\text{OH}$ en la interface del electrodo de BDD-anolito con el consecuente incremento en la velocidad de degradación de la materia orgánica presente en el medio. Como resultado de ello se tendría una mayor eficiencia de degradación de la materia orgánica como en este caso. Esta sería una explicación del aumento en la cinética de degradación del fenol al aumentar la densidad de corriente. En las Figs. 4.12a y 4.12b se muestra el porcentaje de remoción de 100 mg L^{-1} de fenol en función del tiempo a tres densidades de corriente en los sistemas apareado y no apareado respectivamente, en ambos casos cuando la densidad de corriente aplicada fue 2.5 mA cm^{-2} , se logra una remisión total del fenol partir de 420 min de electrólisis. En los espectros de UV-vis de las Figs. 4.16a y 4.16b a una longitud de onda de 270 nm también se puede apreciar la total desaparición del fenol con el tiempo de electrólisis. Además, en este valor de densidad de corriente (2.5 mA cm^{-2}) se logra una mineralización total tanto en el proceso apareado como en el no apareado luego de 540 min de electrólisis como se puede observar en las curvas del porcentaje remoción de COT y de la DQO de las Figs. 4.14a, 4.14b, 4.15a y 4.15b. No ocurre lo mismo cuando disminuye la densidad de corriente aplicada a 2.0 y 1.5 mA cm^{-2} , lo cual indica que el proceso a estas densidades de corriente están controladas por la

transferencias de carga. A densidades de corriente menores a 2.5 mA cm^{-2} el E_{anod} también disminuye (Fig. 4.11c) y junto con ello disminuye la capacidad de mineralización del electrodo de BDD-Nb. Una de las razones por las cuales no se alcanza la total mineralización cuando se aplica densidades de corriente de 1.5 y 2.0 mA cm^{-2} es que al ser más bajo el E_{anod} , se disminuye la capacidad de mineralizar materia orgánica, en especial los compuestos orgánicos de bajo peso molecular como los ácidos carboxílicos, que es muy bien conocidos que se forman como productos finales de la oxidación avanzada [29]. Estos ácidos presentan elevados valores de potencial de oxidación, lo que los convierte en especies electroquímicamente estables y difíciles de degradar a densidades de corriente bajas como se puede ver en la Figs. 4.14a, 4.14b, 4.15a y 4.15b al utilizar densidades de corriente de 1.5 y 2.0 mA cm^{-2} luego de 540 min de electrólisis. Estudios previos de la degradación de fenol en electrodos de BDD muestran que, el COT y la DQO luego de un periodo similar de degradación se deben principalmente a ácidos orgánicos de bajo peso molecular [29, 58]. En este trabajo no se hizo un seguimiento de los intermediarios que se van formando debido a la oxidación avanzada del fenol, ya que estos son muy bien conocidos [29, 58].

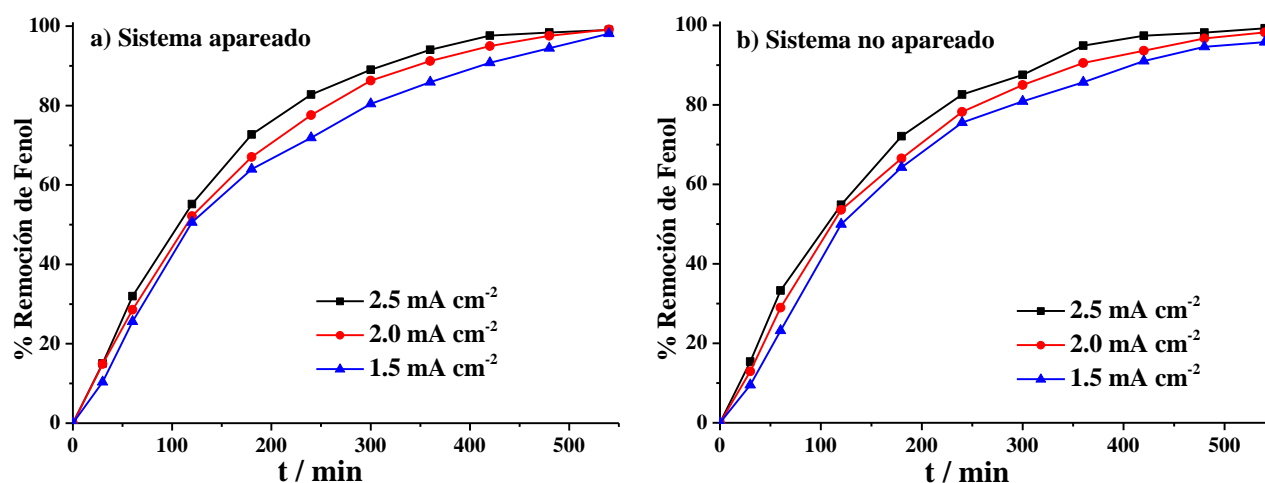


Fig. 4.12. Porcentaje de remoción de fenol en el sistema apareado (a) y en el sistema no apareado (b), a diferentes densidades de corriente, $C_{0\text{fenol}} 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo 1000 mL min^{-1} , pH 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0.04 \text{ M} / \text{NaHSO}_4 0.05 \text{ M}$), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Además, utilizando los datos de la Fig. 4.12 se determinaron las constantes de velocidad de remoción de fenol con las tres densidades de corriente aplicadas, tanto en sistema apareado como en el sistema no apareado (Fig. 4.13 y Tabla 4.4). Las constantes de velocidad varían ligeramente al cambiar la densidad de corriente aplicada, sin embargo cuando la densidad de corriente es la mayor (2.5 mA cm^{-2}), la

constante de velocidad de remoción del fenol es ligeramente más grande, lo cual significa que, a ésta densidad de corriente el proceso de remoción es más rápido. Este comportamiento se puede observar tanto en el sistema apareado como en el no apareado. Al comparar los dos sistemas (apareado y no apareado) podemos apreciar que la constante de velocidad de remoción del fenol obedecen a un mismo orden de magnitud, por lo que, se puede argumentar que es factible llevar a cabo tanto la degradación de fenol como la producción de H₂O₂ simultáneamente (sistema acoplado) sin que se afecte la remoción de fenol (Fig. 4.13 y Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Constantes de velocidad de la degradación del fenol a diferentes densidades de corriente, tanto para el proceso apareado como para el proceso no apareado, manteniendo el flujo del catolito y del anolito en 1000 mL min⁻¹.

$j / \text{mA cm}^{-2}$	Sistema apareado (k / s^{-1})	Sistema no apareado (k / s^{-1})
2.5	8.83×10^{-3}	8.92×10^{-3}
2.0	8.23×10^{-3}	7.25×10^{-3}
1.5	6.56×10^{-3}	5.94×10^{-3}

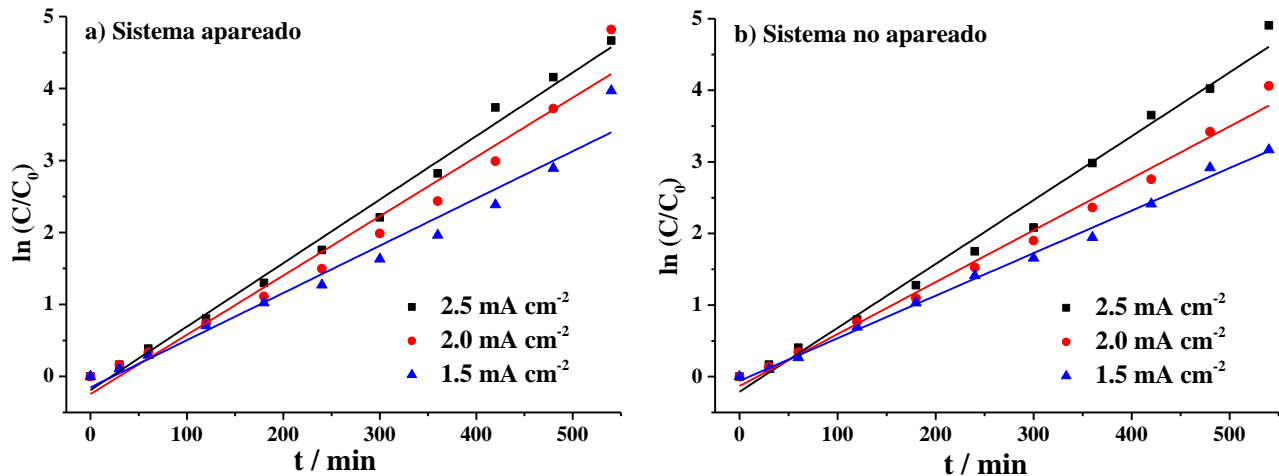


Fig. 4.13. Cinética de degradación de fenol en el sistema apareado (a) y en el sistema no apareado (b), a diferentes densidades de corriente, C₀fenol 100 mg L⁻¹, flujo 1000 mL min⁻¹, pH 2 (Na₂SO₄ 0.04 M / NaHSO₄ 0.05 M), T = 23 ± 2 °C.

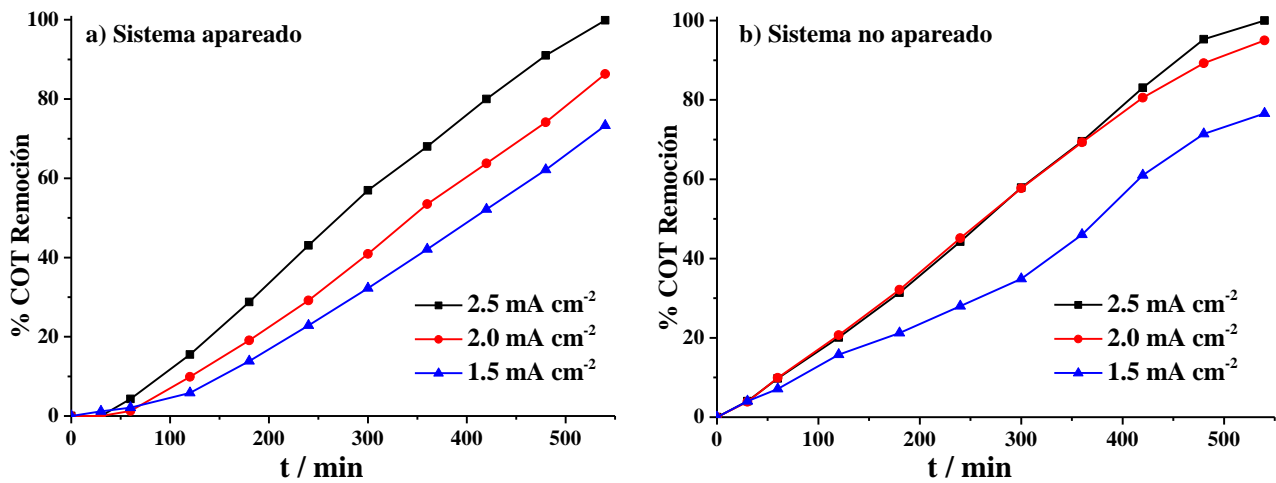


Fig. 4.14. Porcentaje de remoción del COT durante la degradación de fenol en el sistema apareado (a) y en el sistema no apareado (b), a diferentes densidades de corriente, $C_{0\text{fenol}} 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo 1000 mL min^{-1} , pH 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0.04 \text{ M}$ / $\text{NaHSO}_4 0.05 \text{ M}$), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

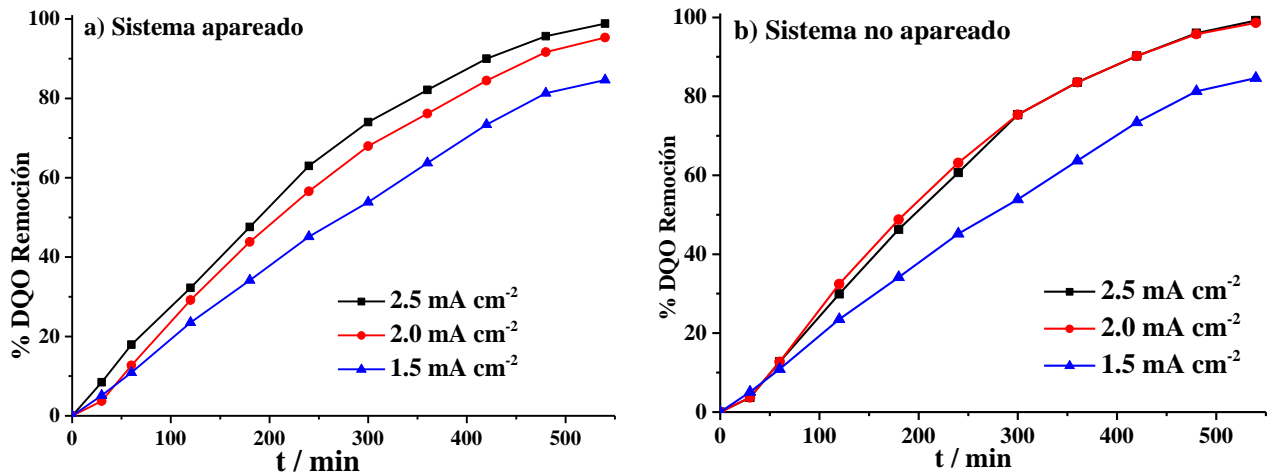


Fig. 4.15. Porcentaje de remoción de la DQO durante la degradación de fenol en el sistema apareado (a) y en el sistema no apareado (b), a diferentes densidades de corriente, $C_{0\text{fenol}} 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo 1000 mL min^{-1} , pH 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0.04 \text{ M}$ / $\text{NaHSO}_4 0.05 \text{ M}$), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Al hacer un barrido con UV-Vis entre 200 y 400 nm se puede observar claramente la desaparición del fenol a 270 nm, la formación de hidroquinonas a 290 nm, el catecol a 276 nm y una gran absorbancia de la benzoquinona a 245 nm como ya ha sido informado en trabajos previos [59]. Estos intermediarios al igual que el fenol llegan a su total desaparición a partir de 420 min de electrólisis cuando la densidad de corriente es 2.5 mA cm^{-2} como se puede ver en las Figs. 4.16a y 4.16b.

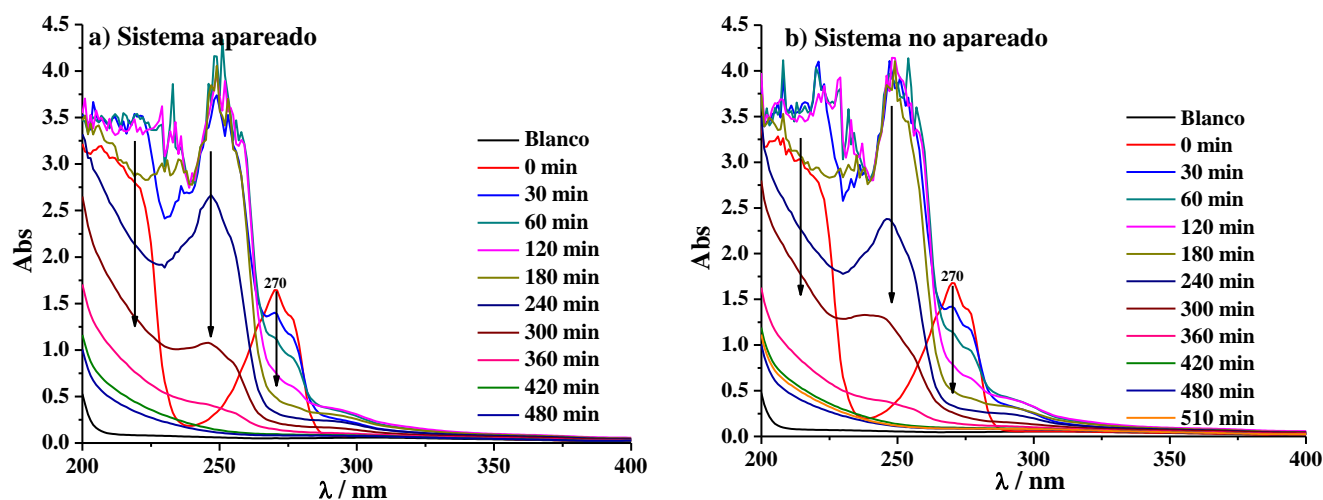


Fig. 4.16. Barrido mediante UV-Vis a diferentes tiempos durante la degradación de fenol en el sistema apareado (a) y en el sistema no apareado (b), $C_{0\text{fenol}} 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo 1000 mL min^{-1} , $j = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0.04 \text{ M} / \text{NaHSO}_4 0.05 \text{ M}$), $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.7. Conclusiones

En el sistema no apareado se estudió el efecto de la densidad de corriente aplicada y el efecto del flujo del catolito en la producción de H_2O_2 a partir de $\text{O}_{2(\text{g})}$ en una celda tipo H con compartimentos separados. A 2.0 mA cm^{-2} y manteniendo el flujo del catolito en 750 mL min^{-1} se obtuvo la concentración más alta de H_2O_2 (229 mg L^{-1}), mientras que al variar el flujo de catolito y mantener la densidad de corriente constante (1.5 mA cm^{-2}) se observó un incremento en la producción de H_2O_2 , lo cual indica que el proceso está controlado por transferencia de carga a 1.5 mA cm^{-2} . La máxima concentración de H_2O_2 se logró a 1000 mL min^{-1} (265.9 mg L^{-1}). Al incrementar la densidad de corriente aplicada, la eficiencia de producción de H_2O_2 disminuye debido a que E_{cat} también aumenta provocando que la reducción del $\text{O}_{2(\text{g})}$ a H_2O_2 entre en competencia con la reducción de $\text{O}_{2(\text{g})}$ a H_2O .

En el sistema apareado se llevó a cabo la producción de H_2O_2 y la degradación de 100 mg L^{-1} de fenol a un flujo del electrolito de 1000 mL min^{-1} y tres densidades de corriente 1.5 , 2.0 y 2.5 mA cm^{-2} . La concentración más alta de H_2O_2 se logró a 1.5 mA cm^{-2} , esta fue de 250.1 mg L^{-1} , mientras que en el sistema no apareado fue 265.9 mg L^{-1} a la misma densidad de corriente y 540 min de electrólisis. Mientras que, la total mineralización de 100 mg L^{-1} de fenol se logró a 2.5 mA cm^{-2} luego de 540 min de electrólisis tanto en el sistema apareado como en el no apareado.

Se lograron obtener concentraciones de H₂O₂ lo suficientemente altas (> 150 ppm) para posibles aplicaciones en tratamiento de aguas residuales ya sea directamente o indirectamente mediante la reacción de Fenton, fotoperoxidación u ozono-peroxidación.

Este tipo de celda presenta la ventaja de que se puede llevar a cabo tanto el proceso de oxidación como de reducción apareados, con un mejor aprovechamiento de la energía consumida durante la electrólisis. Además, se puede utilizar solo uno de los compartimento en el caso en el que solo interese una de las reacciones sin que sea afectado por el proceso inverso que ocurre en el otro compartimento.

4.8. Bibliografía

1. Chen S, Sun D, Chung J-S: **Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment.** *Journal of Hazardous Materials* 2007, **144**(1–2):577-584.
2. Lai P, Zhao H, Ye Z, Ni J: **Assessing the effectiveness of treating coking effluents using anaerobic and aerobic biofilms.** *Process Biochemistry* 2008, **43**(3):229-237.
3. Pokhrel D, Viraraghavan T: **Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review.** *Science of The Total Environment* 2004, **333**(1–3):37-58.
4. Chelliapan S, Wilby T, Sallis PJ: **Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics.** *Water Research* 2006, **40**(3):507-516.
5. Kim T-H, Park C, Lee J, Shin E-B, Kim S: **Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation).** *Water Research* 2002, **36**(16):3979-3988.
6. Prato-Garcia D, Vasquez-Medrano R, Hernandez-Esparza M: **Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes.** *Solar Energy* 2009, **83**(3):306-315.
7. EPA: **Toxicological Review of Phenol. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS).** 2002.
8. EPA: **In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS).** 2002.
9. Wu JJ, Masten SJ: **Oxidation kinetics of phenolic and indolic compounds by ozone: applications to synthetic and real swine manure slurry.** *Water Research* 2002, **36**(6):1513-1526.
10. Tancredi N, Medero N, Möller F, Píriz J, Plada C, Cordero T: **Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood.** *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, **279**(2):357-363.
11. Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poullos I, Mantzavinos D: **Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2008, **83**(6):769-776.
12. Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A: **Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2006, **36**(1):1-84.
13. Comninellis C, Pulgarin C: **Anodic oxidation of phenol for waste water treatment.** *Journal of Applied Electrochemistry* 1991, **21**(8):703-708.
14. Esplugas S, Giménez J, Contreras S, Pascual E, Rodríguez M: **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation.** *Water Research* 2002, **36**(4):1034-1042.
15. Feng YJ, Li XY: **Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution.** *Water Research* 2003, **37**(10):2399-2407.
16. Li X-y, Cui Y-h, Feng Y-j, Xie Z-m, Gu J-D: **Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes.** *Water Research* 2005, **39**(10):1972-1981.

17. Barbeni M, Minero C, Pelizzetti E, Borgarello E, Serpone N: **Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$).** *Chemosphere* 1987, **16**(10–12):2225-2237.
18. Mijangos F, Varona F, Villota N: **Changes in Solution Color During Phenol Oxidation by Fenton Reagent.** *Environmental Science & Technology* 2006, **40**(17):5538-5543.
19. Kraft A: **Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material.** *International Journal of Electrochemical Science* 2007, **2**(5):355-385.
20. Panizza M, Brillas E, Comninellis C: **Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment.** *J Environ Eng Manage* 2008, **18**(3):139-153.
21. Brillas E, Sirés I, Oturan MA: **Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry.** *Chemical Reviews* 2009, **109**(12):6570-6631.
22. Iniesta J, Michaud PA, Panizza M, Cerisola G, Aldaz A, Comninellis C: **Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode.** *Electrochimica Acta* 2001, **46**(23):3573-3578.
23. Fóti G, Gandini D, Comninellis C, Perret A, Haenni W: **Oxidation of Organics by Intermediates of Water Discharge on IrO₂ and Synthetic Diamond Anodes.** *Electrochemical and Solid-State Letters* 1999, **2**(5):228-230.
24. Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P-A, Rodrigo MA, Comninellis C: **Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 2003, **150**(3):D79-D83.
25. Michaud PA, Panizza M, Ouattara L, Diaco T, Foti G, Comninellis C: **Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes.** *Journal of Applied Electrochemistry* 2003, **33**(2):151-154.
26. Belhadj Tahar N, Savall A: **Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO₂ Anode.** *Journal of The Electrochemical Society* 1998, **145**(10):3427-3434.
27. Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C: **Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes.** *Water Research* 2005, **39**(12):2687-2703.
28. Fleszar Bw, Poszyńska J: **An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism.** *Electrochimica Acta* 1985, **30**(1):31-42.
29. Weiss E, Groenen-Serrano K, Savall A: **A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes.** *Journal of Applied Electrochemistry* 2008, **38**(3):329-337.
30. Do JS, Chen CP: **In Situ Oxidative Degradation of Formaldehyde with Electrogenerated Hydrogen Peroxide.** *Journal of The Electrochemical Society* 1993, **140**(6):1632-1637.
31. Huang C-R, Shu H-Y: **The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes.** *Journal of Hazardous Materials* 1995, **41**(1):47-64.
32. Legrini O, Oliveros E, Braun AM: **Photochemical processes for water treatment.** *Chemical Reviews* 1993, **93**(2):671-698.
33. Sundstrom DW, Weir BA, Klei HE: **Destruction of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide.** *Environmental Progress* 1989, **8**(1):6-11.
34. Frontana-Uribe BA, Little RD, Ibanez JG, Palma A, Vasquez-Medrano R: **Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry.** *Green Chemistry* 2010, **12**(12):2099-2119.
35. Sirés I, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot Pll, Centellas F, Arias C, Brillas E: **Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe^{2+} , Cu^{2+} , and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide.** *Journal of The Electrochemical Society* 2006, **153**(1):D1-D9.
36. Ravikumar JX, Gurol MD: **Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand.** *Environmental Science & Technology* 1994, **28**(3):394-400.
37. Vilhunen S, Sillanpää M: **Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review.** *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 2010, **9**(4):323-330.
38. Gallard H, De Laat J, Legube B: **Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions.** *Water Research* 1999, **33**(13):2929-2936.
39. Oturan MA, Aaron J-J, Oturan N, Pinson J: **Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method.** *Pesticide Science* 1999, **55**(5):558-562.
40. Ventura A, Jacquet G, Bermond A, Camel V: **Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation.** *Water Research* 2002, **36**(14):3517-3522.
41. Sudoh M, Kodera T, Sakai K, Zhang JQ, Koide K: **Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent.** *Journal of Chemical Engineering of Japan* 1986, **19**(6):513-518.
42. Boye B, Dieng MM, Brillas E: **Degradation of Herbicide 4-Chlorophenoxyacetic Acid by Advanced Electrochemical Oxidation Methods.** *Environmental Science & Technology* 2002, **36**(13):3030-3035.
43. Brillas E, Bastida RM, Llosa E, Casado J: **Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE O₂-Fed Cathode.** *Journal of The Electrochemical Society* 1995, **142**(6):1733-1741.

44. Gözmen B, Oturan MA, Oturan N, Erbatur O: **Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol A in Water via Electrochemically Generated Fenton's Reagent.** *Environmental Science & Technology* 2003, **37**(16):3716-3723.
45. Oturan MA: **An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D.** *Journal of Applied Electrochemistry* 2000, **30**(4):475-482.
46. Wang A, Qu J, Ru J, Liu H, Ge J: **Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode.** *Dyes and Pigments* 2005, **65**(3):227-233.
47. Özcan A, Şahin Y, Savaş Koparal A, Oturan MA: **Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2008, **616**(1-2):71-78.
48. Alvarez-Gallegos A, Pletcher D: **The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents.** *Electrochimica Acta* 1999, **44**(14):2483-2492.
49. Harrington T, Pletcher D: **The Removal of Low Levels of Organics from Aqueous Solutions Using Fe(II) and Hydrogen Peroxide Formed In Situ at Gas Diffusion Electrodes.** *Journal of The Electrochemical Society* 1999, **146**(8):2983-2989.
50. Alexeyeva N, Shulga E, Kisand V, Kink I, Tammeveski K: **Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2010, **648**(2):169-175.
51. Cruz-González K, Torres-López O, García-León A, Guzmán-Mar JL, Reyes LH, Hernández-Ramírez A, Peralta-Hernández JM: *Chemical Engineering Journal* 2010, **160**(1):199-206.
52. Doyle M, Rajendran G, Vielstich W, Lamm A, Gasteige H: **Handbook of Fuel Cells**, vol. 3; 2003.
53. Pozzo AD, Palma LD, Merli C, Petrucci E: **An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide.** *Journal of Applied Electrochemistry* 2005, **35**(4):413-419.
54. Butler A, Clague MJ, Meister GE: **Vanadium Peroxide Complexes.** *Chemical Reviews* 1994, **94**(3):625-638.
55. Nogueira RFP, Oliveira MC, Paterlini WC: **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate.** *Talanta* 2005, **66**(1):86-91.
56. Maehara S, Taneda M, Kusakabe K: **Catalytic synthesis of Hydrogen Peroxide in a Capillary Microreactor.** *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering* 2007:16-20.
57. Devlin HR, Harris IJ: **Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen.** *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 1984, **23**(4):387-392.
58. Zhu X, Ni J, Wei J, Chen P: **Scale-up of B-doped diamond anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in batch mode.** *Electrochimica Acta* 2011, **56**(25):9439-9447.
59. Kusic H, Koprivanac N, Bozic AL: **Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies.** *Chemical Engineering Journal* 2006, **123**(3):127-137.

Capítulo 5: Conclusiones generales

Se llevó a cabo la caracterización de los electrodos de BDD-Nb nuevo y BDD-Nb usado (usado en los estudios de la ORR a H_2O_2) mediante espectroscopía Raman, XPS, microscopía AFM, AFM-c, capacitancia y mediante la respuesta electroquímica frente a los sistemas redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, donde se encontró que el BDD-Nb usado sufre un proceso de oxidación superficial ocasionado por el H_2O_2 , dando lugar a la formación de grupos funcionales oxigenados. Estos afectan directamente el comportamiento electroquímico del electrodo. Por lo que, se sugiere hacer una limpieza o activación adecuada de los electrodos de BDD-Nb nuevos antes de ser empleados en cualquier estudio, para así tener buena reproducibilidad.

En el estudio de la ORR en todo el intervalo de pH se encontró que α disminuye al aumentar el pH. Por lo que, en medio ácido la ORR a H_2O_2 presenta un mecanismo de reacción con menos complicaciones que en medio alcalino. A $\text{pH} = 2.0$ se obtuvo una buena selectividad entre la ORR a H_2O_2 y la ORR a H_2O , por lo que en este valor de pH se llevó a cabo el escalamiento de la producción de H_2O_2 .

En un sistema no apareado se estudió el efecto de la densidad de corriente aplicada y el efecto del flujo del catolito en la producción de H_2O_2 a partir de $\text{O}_{2(\text{g})}$ en una celda tipo H con compartimentos separados. La máxima concentración de H_2O_2 (265.9 mg L^{-1}) se logró a 1000 mL , 1.5 mA cm^{-2} , luego de 540 min de electrólisis. Al incrementar la j aplicada, la eficiencia de producción de H_2O_2 disminuye debido a que E_{cat} también aumenta provocando que la reducción del $\text{O}_{2(\text{g})}$ a H_2O_2 entre en competencia con la reducción de $\text{O}_{2(\text{g})}$ a H_2O . En el sistema apareado se llevó a cabo la producción de H_2O_2 y la degradación de 100 mg L^{-1} de fenol a un flujo del electrolito de 1000 mL min^{-1} y tres densidades de corriente 1.5 , 2.0 y 2.5 mA cm^{-2} . La concentración más alta de H_2O_2 (250.1 mg L^{-1}) se logró a 1.5 mA cm^{-2} y 540 min de electrólisis. Mientras que, la total mineralización de 100 mg L^{-1} de fenol se logró a 2.5 mA cm^{-2} luego de 540 min de electrólisis tanto en el sistema apareado como en el no apareado.

Se lograron obtener concentraciones de H_2O_2 lo suficientemente altas ($> 150 \text{ ppm}$) para posibles aplicaciones en tratamiento de aguas residuales ya sea directamente o indirectamente mediante la reacción de Fenton, fotoperoxidación u ozono-peroxidación.

La producción en continuo de H_2O_2 vía la reducción de O_2 en un cátodo de diamante dopado con boro-Nb (BDD-Nb), se pudo llevar a cabo simultáneamente con la degradación oxidativa de fenol en compartimentos separados, permitiendo utilizar eficientemente la energía eléctrica suministrada.

Anexo 1

Del Capítulo I.

1. Conceptos generales de los parámetros cinéticos; el régimen de difusión estacionario y la ecuación de corriente-sobrepotencial

La ecuación de *corriente-sobrepotencial* es muy importante, ya que, describe los procesos electroquímicos de manera amplia, mediante el uso directo de ésta o varias derivaciones de la misma. Se la utiliza en el tratamiento de casi todos los problemas que requieran un reporte de la cinética heterogéneos [1].

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{-\alpha n F \eta / RT} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} \right\} \quad (1)$$

en esta ecuación, C_O^* y C_R^* es la concentración de las especies oxidada (O) y reducida (R) respectivamente en el seno de la solución. $C_R(0,t)$ y $C_O(0,t)$ es la concentración de las especies O y R en la superficie del electrodo.

1.1 Forma aproximada de la ecuación $i-\eta$

Cuando se estudia la cinética de una reacción redox, se lo hace en condiciones en las que se pueda separar completamente; el estudio del proceso de transferencia de carga del estudio del proceso limitado por difusión. Generalmente esta condición se logra a través de la imposición de un estado de difusión estacionario y en condiciones en que la concentración superficial de la especie electroactiva en el electrodo $C(0,t)$ sea similar a la concentración en el seno de la solución C^* .

El régimen de difusión estacionario, se refiere a la condición en la cual el flujo de las especies electroactivas hacia el electrodo no cambia con el tiempo; y como consecuencia de ello, la corriente es independiente del tiempo. Esto se logra manteniendo constante la capa de difusión de Nernst. Además,

para la determinación de los parámetros cinéticos, se debe trabajar en condiciones donde la concentración en la superficie del electrodo es esencialmente la misma que en el seno de la solución; por lo que, los términos $C_i(0, t)/C_i^*$ se consideran aproximadamente iguales a la unidad. Esto se logra de dos maneras:

Si la solución es agitada muy bien, o Si las corrientes se mantienen tan bajas, de tal manera que la concentración en la superficie del electrodo no difiera sensiblemente de la del seno de la solución. Si se cumple esta condición, la ecuación 1, queda de la siguiente manera [1].

$$i = i_0 \left\{ e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right\} \quad (2)$$

Esta expresión se denomina ecuación de Butler-Volmer. Una simplificación importante de esta ecuación, es la que se obtiene considerando sobrepotenciales suficientemente altos, negativos o positivos. En estas condiciones, en cada caso, la reacción contraria es tan pequeña que puede despreciarse, y la ecuación 2 se simplifica a:

$$i = i_0 \left[e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right] \quad (\text{para el proceso de reducción}) \quad (3)$$

$$i = i_0 \left[-e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (\text{para el proceso de oxidación}) \quad (4)$$

Donde $\beta = 1-\alpha$, y ambas expresiones pueden ser escritas en forma logarítmica y en términos de la densidad de corriente (i/A), generando las denominadas ecuaciones de Tafel.

O en la forma de la ecuación de Tafel:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln j_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln j \quad (\text{para el proceso de reducción}) \quad (5)$$

$$\eta = -\frac{RT}{\beta nF} \ln j_0 + \frac{RT}{\beta nF} \ln j \quad (\text{para el proceso de oxidación}) \quad (6)$$

teniendo presente que debe cumplirse la condición de que $C_i(0,t)/C_i^* \sim 1$. La condición de igualdad para la concentración, se puede satisfacer de dos maneras:

- (a) cuando el sobrepotencial impuesto es pequeño o,
- (b) a sobrepotenciales altos, siempre que la corriente de intercambio i_0 sea pequeña.

Sin embargo la ecuación de Tafel no se cumple en todo el intervalo de potencial. La linealidad de la ecuación de Tafel se cumple cuando el proceso inverso de la reacción es despreciable, y esta condición es válida a partir de sobrepotenciales mayores de 118 mV [2].

El límite inferior de potencial, en el que la ecuación de Tafel es lineal, es una limitante para su aplicación cuando la corriente de intercambio es alta. En estos sistemas la corriente de la reacción es importante a bajos sobrepotenciales, y la limitación por transferencia de masa se alcanza a sobrepotenciales relativamente bajos. Por esta razón, la ecuación (3) no puede utilizarse como tal en estos casos. Una manera de evitar este problema y poder evaluar los parámetros cinéticos de reacciones rápidas es el uso de la ecuación de Tafel pero modificada de la siguiente forma [2]:

$$\text{Log} \frac{i}{1 - e^{nF\eta/RT}} = \text{Log} i_0 - \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta \quad (7)$$

Expresión que permite el cálculo de los parámetros a bajos sobrepotenciales

1.2 Factor de simetría (α), significado físico

En la ecuación de Butler-Volmer reducida se utilizan dos parámetros de gran importancia electroquímica, como son la densidad de corriente de intercambio, j_0 , y el factor de simetría, α . Este último parámetro es una característica del sistema electroquímico en estudio y representa la fracción de energía eléctrica que debe suministrar el sistema instrumental al sistema electroquímico para que este pueda obtener la energía de activación necesaria, para así evolucionar hacia un estado energético oxidado o reducido.

Cuando en la reacción electroquímica se involucra un solo electrón y se lleva a cabo en un solo paso, el factor de simetría coincide con el coeficiente de transferencia de carga u suele tener un valor cercano a 0.5.

Por tener este parámetro un carácter geométrico puede aplicarse el razonamiento de Bard y Faulkner (1980) para su cuantificación, empleando las curvas $\Delta G = f$ (coordenada de reacción) (Fig. 1-izquierda). En la Fig. 1-izquierda, se representa dicha variación de $\Delta G = f$ (coordenada de reacción) para $E = E^{0'}$ y $E = E$, correspondiente a la oxidación de la especie reducida (Red) según la reacción ($Red \rightarrow Ox + ne^-$). En la Fig. 1-centro se muestran una ampliación de la parte remarcada en un cuadro de la Fig. 1-izquierda que nos permite ver de dónde surge los parámetros cinéticos α y β .

Teniendo en cuenta el triángulo ABC de la Fig. 1-derecha, se pueden obtener las siguientes relaciones trigonométricas:

$$tg\theta = \frac{\alpha nFE}{x} \quad (8)$$

$$tg\phi = \frac{(1 - \alpha)nFE}{x} \quad (9)$$

Despejando α entre las dos ecuaciones se obtiene la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{tg\theta}{tg\theta + tg\phi} \quad (10)$$

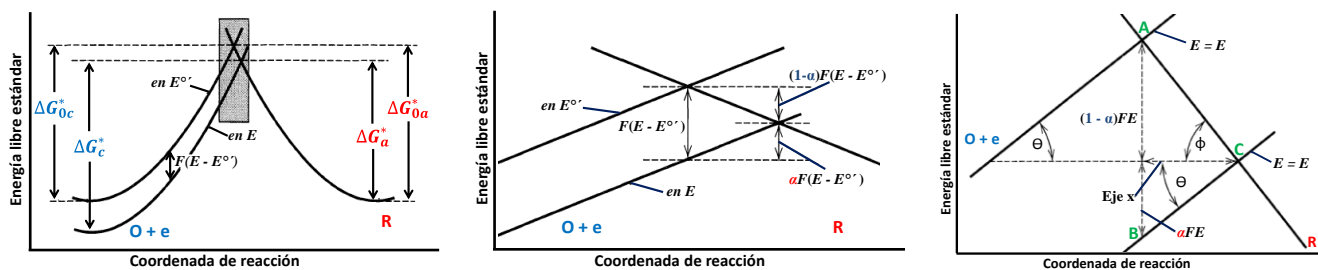


Fig. 1. Lado Izquierdo, Efectos de un cambio potencial en la energía libre estándar de activación para la oxidación y reducción. Centro, es una imagen magnificada del área de caja enmarcada de la figura de la izquierda. Lado derecho, relación del coeficiente de transferencia con los ángulos de intersección de las curvas de energía libre

Cuando $\phi = \theta$, la $tg \theta = tg \phi$, de donde $\alpha = 1/2$, y el comportamiento de las interacciones tendrán un perfil simétrico, como en la Fig. 2-centro. Cuando $\phi > \theta$ y $\phi < \theta$, se obtienen $\Delta G = f(x)$, parecidas pero con diferentes inclinaciones para $E = E^{\circ'}$ y $E = E$ respecto de x (Fig. 2-derecha e izquierda).

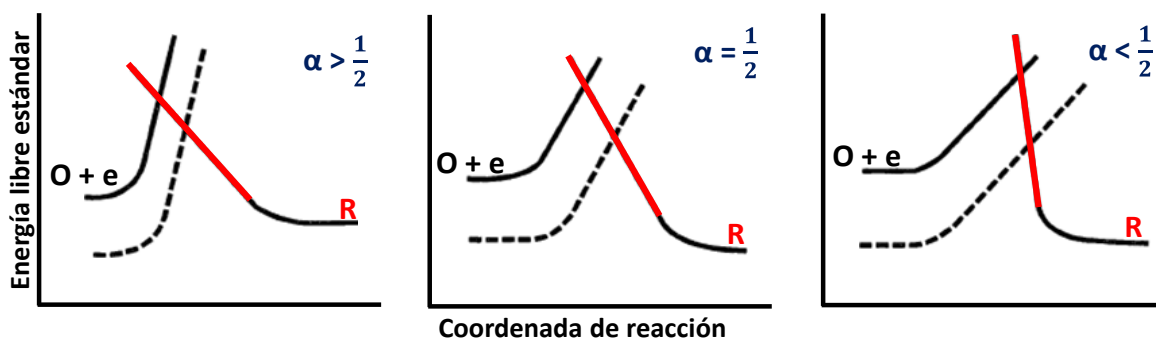


Fig. 2. El coeficiente de transferencia como un indicador de la simetría de la barrera a la reacción. Las curvas entrecortadas muestran el desplazamiento del equilibrio para favorecer el proceso $O + e$ cuando el potencial se hace más negativo.

Como se puede apreciar, el factor de simetría es de naturaleza geométrica y está relacionado con el perfil de la curva energía de activación = f (distancia). Normalmente tiene un valor de 0.5 o muy aproximado para sistema rápidos y quasi-reversibles. Cuando α aumenta o disminuye de 0.5 se ve

reflejado en la pendiente de Tafel. En las Figs. 3 y 4 se evidencia claramente de cómo cambia la pendiente de Tafel cuando varía α y β , y cuando solo cambia α .

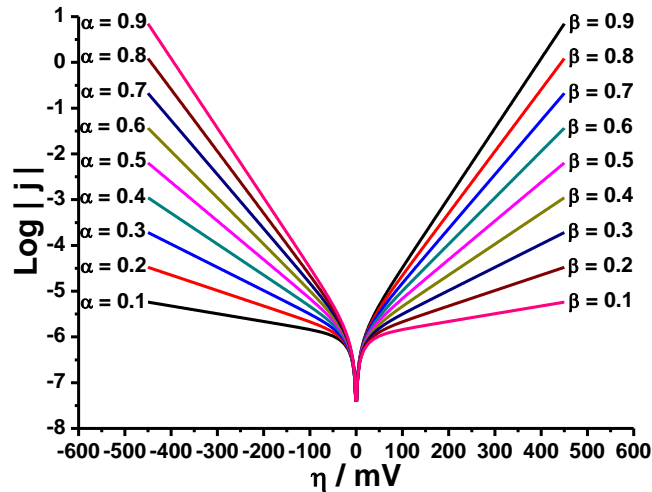


Fig. 3. Representación de la ecuación de Tafel a diferentes valores de α suponiendo que $\alpha + \beta = 1$.

Además, existen dos definiciones del coeficiente de transferencia de carga: una propuesta por Hush N. [3, 4], que lo describe como la fracción de energía necesaria para alcanzar la configuración del complejo activado; haciendo analogía con la manera de explicar la transferencia de carga, en las reacciones químicas homogéneas. La otra [8] interpreta a α como una medida fraccional de qué tan lejos de la coordenada de reacción se obtiene el estado de transición; y por lo tanto, en qué fracción de la diferencia de potencial a través de la capa de Helmholtz, se transfiere la carga a este estado de transición. Actualmente, la segunda es más aceptada.

Es importante además señalar que por mucho tiempo se consideró que el coeficiente de transferencia era un parámetro constante, aproximadamente igual a 0.5; además, se consideraba que la suma del coeficiente calculado para la reacción catódica (α), y el calculado para la reacción anódica (β), era siempre igual a la unidad. Sin embargo, actualmente se sabe que α tiene valores entre 0 y 1, y la sumatoria de α y β , no necesariamente es igual a la unidad [5].

Las razones para la variación del coeficiente de transferencia de carga deben buscarse en todos los procesos implicados, directa o indirectamente en la transferencia de carga; como son adsorciones de especies no electroactivas y adsorción específica de la especie electroactiva. Además, se debe tomar en

consideración, que modificaciones en la energía libre del estado catódico inicial o del estado final de un proceso anódico, asociadas con un cambio de potencial, que se atribuyen a un cambio en el nivel de Fermi de los electrones:

$$\Phi_V = \Phi_{V=0} \pm eV \quad (11)$$

y estos cambios, pueden tener efectos en la estructura y el ambiente de solvatación de los reactantes; que se reflejarán a su vez, en modificaciones en cambios en la entropía del sistema [6], los cuales a su vez modificarán los valores de los coeficientes de transferencia.

1.3 Parámetro cinético k°

Supóngase que la intensidad de corriente de electrólisis es nula, teniéndose por lo tanto:

$$i = i_a - i_c = 0 \quad ; \quad i_a = i_c \quad (12)$$

Si además $C_O^* = C_R^*$, resulta $E_{eq} = E^0$. Como, por otra parte, se cumple que:

$$i = nFAv_e \quad ; \quad v_e = \frac{i}{nFA} = k_a C_O^* - k_c C_R^* \quad (13)$$

Donde, al ser $i = 0$, resulta (transformando los potenciales de Galvani en potenciales de Volta, o potenciales internos o de fase en potenciales de interfase) la expresión siguiente:

$$k_a = k_{Ox}^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E^0\right] = k_c = k_{Red}^0 \exp\left[\frac{-\alpha nF}{RT} E^0\right] = k^0 \quad (14)$$

Denominándose k^0 a k_a o k_c por definición, magnitud que representa la constante de velocidad de las reacciones electroquímicas en uno u otro sentido (reducción u oxidación) cuando $E = E^0$. Obsérvese que k_a crece con el potencial y k_c decrece con él, igualándose sus valores cuando $E = E^0$, como puede verse en la Fig. 4.

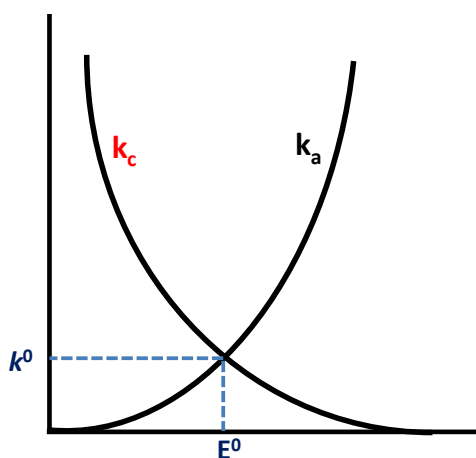


Fig. 4 Variación con el potencial del electrodo de las constantes de velocidad k_c y k_a .

1.4 La corriente de intercambio (i_0)

La corriente de intercambio expresa la velocidad de una reacción electroquímica. Su magnitud corresponde a la magnitud de la corriente catódica o anódica en el potencial de equilibrio, cuando la corriente neta es cero. Esto implica que el equilibrio es dinámico y que ambas reacciones ocurren con una magnitud propia en cada electrodo.

La corriente de intercambio (i_0), se expresa también respecto al área del electrodo como la densidad de corriente de intercambio (j_0). La velocidad de la reacción también está expresada como la constante heterogénea (k^0), como parámetro característico de la reacción.

$$i_0 = nFAk^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (15)$$

La corriente de intercambio es característica de una reacción electroquímica dada, donde participan tres elementos fundamentales: la especie electroactiva, el solvente y el electrodo. La i_0 es muy sensible a los cambios en alguno de estos elementos, por lo que se verá afectada; por ejemplo, con los cambios en la energía de reorganización del solvente, o adsorciones en el electrodo.

A continuación se presenta una representación gráfica de cómo afecta j los valores de j_0 en función del sobrepotencial aplicado (Fig. 5), y de cómo repercute esta variación en un tratamiento mediante Tafel (Fig. 6).

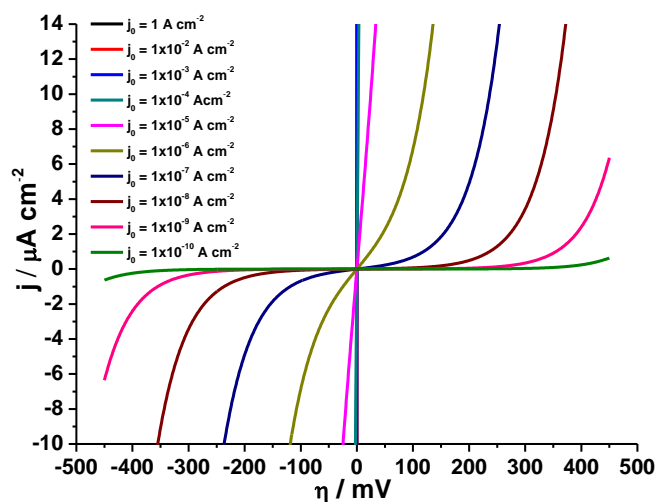


Fig. 5. Efecto de la densidad de corriente en el sobrepotencial de activación; $\alpha = 0.5$; $T = 298.15 \text{ K}$, para en caso de una reacción $Red \rightleftharpoons Ox + ne$.

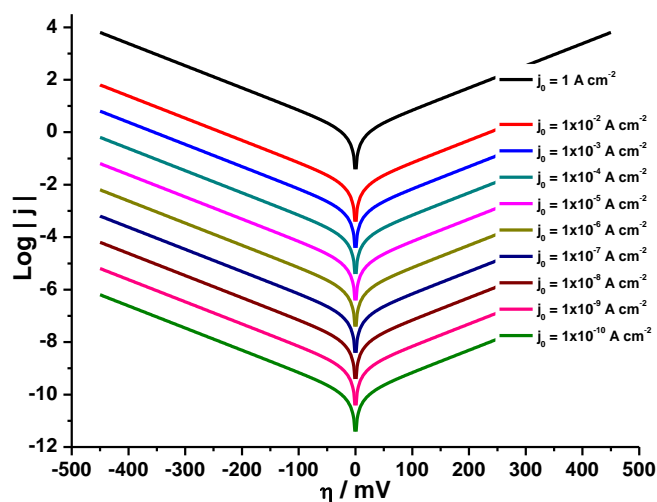


Fig. 6. Tratamiento Tafel de los datos de la Fig. 5.

1.5 La técnica del Electrodo de Disco Rotatorio (RDE)

La técnica de disco rotatorio permite controlar la transferencia de masa en la superficie del electrodo, modificando el espesor de la capa de difusión en función de la velocidad de giro del electrodo. Es una

técnica electroanalítica de la cual se dispone de información sobre los patrones de flujo imperantes en el disco y las ecuaciones que gobiernan la transferencia de masa. Las aplicaciones de la técnica de disco rotatorio incluyen: estudios cinéticos, evaluación de especies electroactivas en solución. Experimentalmente, la técnica de disco rotatorio consiste en un disco de trabajo montado en una flecha metálica recubierta de teflón acoplada a un motor. La velocidad de giro del electrodo es controlado por medio de un controlador de velocidad independiente conectado directamente al motor. El potencial del electrodo de trabajo se controla por medio de un potenciostato y un generador de funciones en una celda de tres electrodos.

Un RDE es un disco pulido de diámetro conocido rodeado por un material aislante de diámetro sustancialmente mayor. La estructura se hace girar alrededor de un eje perpendicular a la superficie del electrodo de disco. Este movimiento de rotación conduce a un patrón de flujo de la solución muy bien definido, como se puede ver en la Fig. 8-izquierda. La estructura giratoria actúa como una bomba, tirando a la solución hacia arriba y posteriormente hacia fuera (Fig. 7-izquierda).

De acuerdo con el modelo de capa de difusión de Nernst, el electrolito se puede dividir en dos zonas (Fig. 7-centro): 1) Una primera región cercana a la superficie del electrodo con un espesor δ , donde hay una capa totalmente estancada, y por lo tanto, la difusión es el único medio de transporte de masas en esta región. 2) Una segunda zona, hacia afuera de la primera región, en la que se produce una fuerte convección, y donde la concentración de todas las especies son constantes.

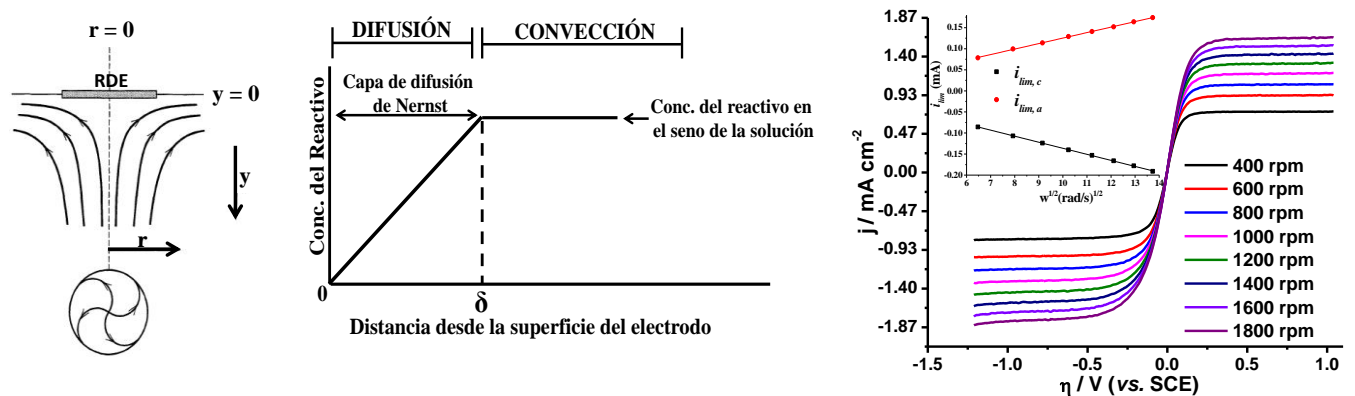


Fig. 7. *Izquierda*, representación del flujo en la superficie del RDE. *Centro*, representación de la capa de difusión de Nernst y perfil de concentración durante el barrido de potencial. *Derecha*, ejemplo típico del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ a diferente rpm en BDD.

De esta manera se establece la condición de estado estacionario. La ventaja del disco rotatorio o de los sistemas de flujo es que es posible describir con precisión el régimen hidrodinámico, haciendo posible la aplicación de las ecuaciones desarrolladas para este régimen (ecuación de Levich). En la Fig. 7-derecha se muestra un ejemplo típico de los resultados que arroja esta técnica por ej. para el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre un electrodo de BDD.

En estas curvas, se observa la región a altos sobrepotenciales (Fig. 7-derecha y Fig. 8) donde la corriente depende de la velocidad de rotación, puesto que está limitada por el flujo de la especie electroactiva; y la zona a bajos sobrepotenciales, donde la corriente está limitada por la transferencia de carga, y por lo tanto es independiente de la velocidad de rotación. En esta última región, las curvas están sobrepuestas confirmando su independencia del diferente flujo de la especie, y es aquí donde se evalúa los parámetros cinéticos de la reacción electroquímica en estudio. Esta técnica es particularmente sensible a otros procesos acoplados debidos a adsorciones o problemas difusionales de las especies. Estos procesos pueden provocar que la región donde se puede aplicar la ecuación de Tafel muestre una ambigüedad muy grande. Para corregir esto Iwasita et al. propuso un método de ajuste que permite evaluar los parámetros cinéticos evitando la influencia de problemas difusionales [7], este método es descrito con detalle posteriormente.

1.6 El coeficiente de difusión (D)

La difusión se puede considerar como el movimiento molecular debido a la diferencia de concentración en un medio, y que tiene como resultado final un sistema en equilibrio [8, 9]. Este proceso tiene una fuerza impulsora que es la diferencia en el potencial químico, la cual se puede aproximar de manera general con el gradiente en concentración. El proceso de difusión es muy importante al estudiar cualquier sistema que tenga una interfase, puesto que va a limitar el flujo de las especies a la interfase. En este caso la interfase es la zona electrodo/solución donde se realiza la reacción. Por esta razón, es indispensable un buen conocimiento de las propiedades difusionales de las especies que se estudian.

Un cambio en el coeficiente de difusión dependiendo de las especies presentes, puede explicarse en parte a la diferencia entre los radios de los distintos complejos del analito que se pueden formar, en especial cuando hay un cambio de pH [7, 10, 11]. Si consideramos que la ecuación de Stokes-Einstein

(eq. 16) es aplicable al sistema que estamos analizando, entonces es posible utilizarla para comparar los valores del coeficiente de difusión obtenidos para las diferentes especies en solución:

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_0} \quad (16)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K), μ es la viscosidad del medio y r_0 , es el radio del soluto. Esta es una relación aproximada puesto que considera el soluto como esferas moviéndose en un solvente de la misma geometría. El proceso de difusión se describe de manera general como se muestra a continuación.

$$-J = D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (17)$$

Donde J es el flujo, C es la concentración de la especie electroactiva, x la distancia al electrodo, y D es el coeficiente de difusión característico de cada especie en un medio en particular. Este coeficiente es la constante de proporcionalidad entre el flujo y la relación concentración distancia. Para la determinación del coeficiente de difusión, la técnica más utilizada es la de disco rotatorio (RDE), con la cual se realizan mediciones de corriente en una región de potencial donde el proceso electroquímico está limitado únicamente por el flujo de las especies al electrodo.

Este proceso, limitado únicamente por la transferencia de masa, da origen a una región donde la corriente es independiente del potencial (llamada “corriente límite”) como se aprecia en la Fig. 8.

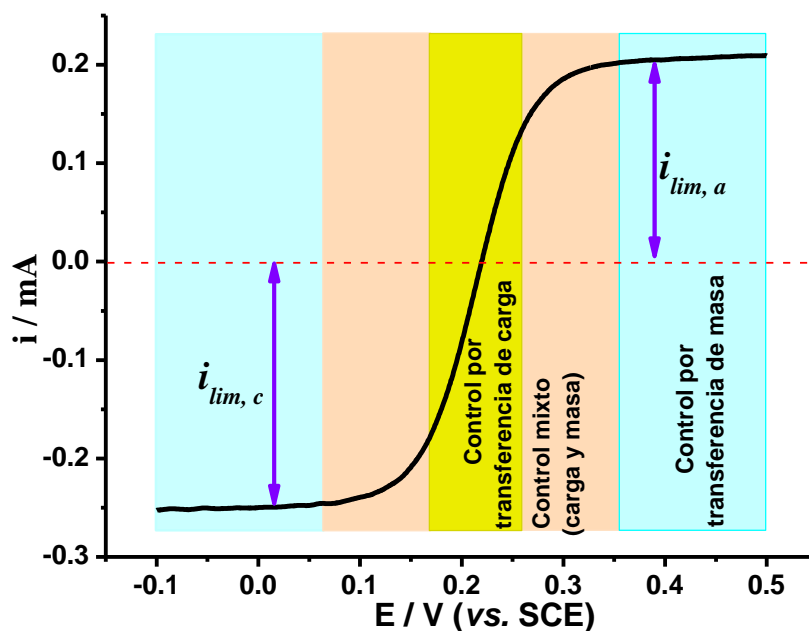


Fig. 8. curva corriente-potencial mostrando la corriente límite catódica ($i_{lim,c}$) y anódica para el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Electrodo de trabajo Pt, $v = 100$ mV, rpm = 1000.

La corriente límite (i_l), se relaciona con la velocidad angular de rotación del electrodo mediante la ecuación de Levich (ecuación 18). Esta ecuación es una expresión derivada de la resolución de la ecuación convección-difusión para el caso en que la concentración de la especie en la superficie del electrodo es cero e independiente del tiempo:

$$i_l = 0.62nFAC^*D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (18)$$

Donde ω es la velocidad angular del disco ($\omega = 2\pi N/60$, donde N es el número de revoluciones por segundo), ν es la viscosidad cinemática de la solución en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, y C^* es la concentración en mol cm^{-3} . Al realizar diversos experimentos con diferente velocidad de rotación, permite cambiar el grosor de la capa de difusión de Nernst que está relacionada inversamente con la velocidad de rotación según la ecuación 19.

$$\delta = 1.61D_0^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/6} \quad (19)$$

Donde δ es la capa de difusión de Nernst. Cuando se imponen velocidades de rotación mayores, la capa de difusión será más pequeña con lo que se obtendrá un flujo mayor de las especies electroactivas.

1.7 Bibliografía

1. Bard AJ, Faulkner LR: **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**: Wiley; 2000.
2. Allen PL, Hickling A: **Electrochemistry of sulphur. Part 1.-Overpotential in the discharge of the sulphide ion**. *Transactions of the Faraday Society* 1957, **53**(0):1626-1635.
3. Hush NS: **Adiabatic Rate Processes at Electrodes. I. Energy-Charge Relationships**. *The Journal of Chemical Physics* 1958, **28**(5):962-972.
4. Hush NS: **Adiabatic theory of outer sphere electron-transfer reactions in solution**. *Transactions of the Faraday Society* 1961, **57**(0):557-580.
5. Schmickler W: **The Influence of the Inner Solvation Sphere on Electrochemical Outer Sphere Redox Reactions of Transition Metal Ions – a Quantum Mechanical Approach**. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1973, **77**(10-11):991-994.
6. Conway Brian E., White Ralph E., O'M. BJ: **Modern Aspects of Electrochemistry**, vol. 16. New York and London; 1985.
7. Iwasita T, Schmickler W, Herrmann J, Vogel U: **The Kinetic Parameters of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ Redox System: New Results with the Ring Electrode in Turbulent Pipe Flow**. *Journal of The Electrochemical Society* 1983, **130**(10):2026-2032.
8. Gerhardt G, Adams RN: **Determination of diffusion coefficients by flow injection analysis**. *Analytical Chemistry* 1982, **54**(14):2618-2620.
9. Robinson D, Anderson JE, Lin JL: **Measurement of diffusion coefficients of some indoles and ascorbic acid by flow injection analysis**. *The Journal of Physical Chemistry* 1990, **94**(2):1003-1005.
10. Gil AF, Salgado L, Galicia L, González I: **Predominance-zone diagrams of Fe(III) and Fe(II) sulfate complexes in acidic media. Voltammetric and spectrophotometric studies**. *Talanta* 1995, **42**(3):407-414.
11. Gil AF, Galicia L, González I: **Diffusion coefficients and electrode kinetic parameters of different Fe(III)-sulfate complexes**. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1996, **417**(1-2):129-134.



Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H₂O₂ at BDD Electrodes

Patricio J. Espinoza-Montero,^{a,*} Ruben Vasquez-Medrano,^{b,z} Jorge G. Ibanez,^{b,**} and Bernardo A. Frontana-Uribe^{a,***,c,z}

^aCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco, 50200 Toluca, Estado de México, Mexico

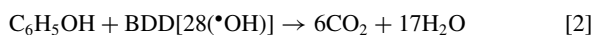
^bDepartamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Mexico City 01219 DF, Mexico

Electrochemical degradation of phenol (PhOH) with simultaneous reduction of O_{2(g)} to H₂O₂ in acidic media was performed in an H-type divided cell (500 mL), separated with a cationic membrane (Nafion 424). Boron-doped diamond (BDD) electrodes were used as anode and cathode. The study was divided into three stages: (a) Electroanalytical study of the oxygen reduction reaction (ORR) to H₂O₂ by hydrodynamic linear-sweep voltammetry with a BDD-RDE in acidic and alkaline solutions; (b) galvanostatic ORR to H₂O₂ at BDD electrode in acidic solution (unpaired system); (c) pairing the anodic PhOH degradation with the H₂O₂ cathodic production at BDD electrodes. The best production of H₂O₂ under our conditions with the unpaired system was 250.1 mg L⁻¹ at 1.5 mA cm⁻² after 540 min of electrolysis, the highest reported to date for BDD electrode in acidic media. Total mineralization of 100 mg L⁻¹ of PhOH in the paired system required a higher current density (i.e., 2.5 mA cm⁻²); in spite of this, the process is one order of magnitude faster than any electrochemical process previously reported.

© 2013 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.027307jes] All rights reserved.

Manuscript submitted March 12, 2013; revised manuscript received March 23, 2013. Published May 31, 2013. *This paper is part of the JES Focus Issue on Organic and Biological Electrochemistry.*

Phenol (PhOH) is generated in many industrial processes¹⁻⁵ and it is one of the most common water contaminants; wastewater containing PhOH (limit [phenol] = 2 mg L⁻¹)⁶ should not be discharged without previous treatment. High PhOH concentrations (C_{PhOH} > 5 mg L⁻¹) cannot be treated by biological methods due to its toxicity toward microorganisms. Traditional PhOH elimination methods, like adsorption with activated carbon, only separate it but do not degrade it.⁷ In recent years, advanced oxidation processes (AOPs) have been very attractive in wastewater treatment.^{8,9,10} PhOH is frequently chosen as a model pollutant in new degradation proposals, like the process shown in this work, since its degradation mechanism is very well known.¹¹⁻¹⁵ Electrochemical incineration using anodic oxidation at boron-doped diamond (BDD) electrodes¹⁶⁻¹⁸ is part of these AOPs and is considered as one of the most effective processes for eliminating refractory pollutants from wastewater and landfill leachate up to total mineralization (100% conversion to CO₂ and H₂O) with low energy costs and easy scalability.^{16,19,20,21} The electrochemical PhOH mineralization at a BDD anode is possible due to the formation of the highly oxidizing hydroxyl radical ([•]OH, E^o_{•OH/H₂O} = 2.80 V vs. SHE)²² on the electrode surface at high overpotentials in aqueous media.¹⁷ The general reactions that describe anodic PhOH mineralization by this method are:^{17,23}



The accepted mechanism of action of the BDD electrode to oxidize organics was proposed by Comminellis and Haenni.²⁴ The anodic water discharge at BDD anode generate [•]OH radicals adsorbed on the electrode or reactive oxides; both species can rapidly oxidize organic matter to CO₂ and H₂O. After oxidation of organics, the electrode surface is regenerated and again after water oxidation both intermediates are produced. The amount of [•]OH radicals adsorbed on the electrode or reactive oxides formed depends on the anode material, as well as the extent of the secondary reaction of oxygen production.

The main intermediates in electrochemical PhOH oxidation include hydroquinone (HQ), catechol and benzoquinone (BQ), followed

by maleic, oxalic and formic acids.^{19,25,26,27} The BQ/HQ redox couple is reversible at the anode and cathode, and if there is no separator, this redox cycle explains the large amount of charge and time consumed in some reports to mineralize PhOH at BDD electrode. In order to avoid this parasitic reversible reaction (i.e., BQ/HQ) and to take advantage of the redox reaction that occurs at the cathode, a reactor with a separator becomes necessary. Although oxidative PhOH degradation on BDD in one-compartment electrochemical batch and flow cells is relatively well known^{14,17} and its mechanism has been reported,¹¹⁻¹⁵ the anodic degradation of this organic paired with a simultaneous cathodic process, like H₂O₂ production from oxygen reduction reaction (ORR) on BDD electrode, has not been reported to date. Therefore, PhOH degradation in this study will be focused on the global PhOH disappearance rate, without a deep exploration of the intermediates formed during the process.

H₂O₂ production was chosen as the cathodic reaction to be paired because is an important reagent in the chemical industry, and particularly in the environmental sciences is the main chemical reagent in some AOPs.²⁹⁻³² Due to its high standard potential (E^o_{H₂O₂/H₂O} = 1.76 V vs. SHE)²³ and the oxidation byproducts (oxygen and water), H₂O₂ behaves as an environmentally friendly and sustainable oxidant. Even though H₂O₂ is an oxidizing agent, it can be obtained by electrochemical reduction from O_{2(g)}-rich solutions by its two-electron reduction (reaction 3), which can be considered an environmentally clean technique and a green alternative.²⁸ When H₂O₂ is exposed to the action of catalytic Fe²⁺ salts at pH = 2-3, [•]OH radicals are produced (i.e., Fenton's reaction),^{9,18,33} which can mineralize even recalcitrant organic compounds;^{29,34,35} higher pH values cause loss of Fe²⁺ and Fe³⁺ due to precipitation of hydroxides.³⁶ Therefore, all our experimentation was carried out in a pH 2 sulfate solution to eventually use the produced H₂O₂ with this useful reaction.



Several electrode materials have been used for the ORR including mercury,^{37,38} carbon graphite,^{29,39} O₂-diffusion cathodes,^{40,41} or three-dimensional electrodes such as carbon felt,⁴²⁻⁴⁴ activated carbon fiber,⁴⁴ carbon sponge,⁴⁵ reticulated vitreous carbon,^{46,47} and carbon nanotubes.⁴⁸ In spite of previous and numerous studies, reports using a BDD electrode as a cathode for the electrochemical ORR to efficiently produce H₂O₂ are scarce, and a detailed study is not available until now. The sole report found in the literature is a preliminary study about the production of H₂O₂ at a BDD electrode as a cathode along

*Electrochemical Society Student Member.

**Electrochemical Society Active Member.

***Permanent Address: Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

^zE-mail: bafrontu@unam.mx; ruben.vasquez@ibero.mx

with a Pt anode, in a non-separated batch cell, where concentrations up to 80 mg L^{-1} were achieved.⁴⁹ The main advantages of using a BDD electrode for this reaction is three-fold: (a) mechanical stability, because it resists high current densities without undergoing surface erosion, in sharp contrast with other carbonaceous materials; (b) low affinity toward organic compounds, electrode passivation is rare and the electrode can be easily cleaned by applying a high anodic potential pulse; (c) favorable electrode kinetics, since $\text{O}_{2(\text{g})}$ generation kinetics can be faster than with other carbonaceous materials. In order to take advantage of the BDD electrode properties, the anodic degradation of PhOH was carried out simultaneously with the cathodic H_2O_2 production, both at BDD electrodes, in a divided H-type cell (separated by a cationic exchange membrane Nafion 424) to avoid the BQ/HQ redox couple reversibility. To accomplish our goal there were three requirements: first, an electroanalytical study of the ORR to H_2O_2 in acidic and alkaline media; second, a study of the performance of the ORR to H_2O_2 at a BDD (40 cm^2) electrode in acidic media at lab-scale (500 mL) carried out galvanostatically; and third, verifying the effect of the anodic PhOH degradation when it was paired to the cathodic reaction in the divided cell.

Experimental

Electroanalytical study.— The electroanalytical study was performed with an AUTOLAB PG-30 potentiostat coupled to a computer controlled by GPES software (version 4.9). Hydrodynamic linear-sweep voltammetry was performed in a conventional three-electrode cell. The working electrode (WE) was a boron-doped diamond rotating disk electrode (BDD-RDE) controlled by a modulated speed rotator. The BDD-RDE (from Adamant Co., deposited on a Nb substrate, boron doping level 500–1000 ppm, resistivity $0.1 \Omega \text{ cm}$, film thickness = $2\text{--}3 \mu\text{m}$) has an electroactive area of 0.96 cm^2 . A Pt wire (2 cm^2) was used as counter electrode (CE), and a saturated calomel electrode (SCE) served as the reference electrode (RE). The acidic solution ($\text{pH} = 2.0$) was prepared using $0.04 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 / 0.05 \text{ NaHSO}_4$ (both Fluka analytical grade); the solution conductivity was 18.1 mS m^{-1} , and the alkaline solution ($\text{pH} = 11.3$) was prepared according to the literature using a universal buffer.⁵⁰ 50-mL electrolyte aliquots (alkaline or acidic) were saturated with $\text{O}_{2(\text{g})}$ (99.96%, Infrac) through gentle bubbling for 20 min before each experiment. The angular speed (ω) of the BDD-RDE was 1000 rpm and scan rate (ν) was 5 mV s^{-1} .

Galvanostatic production of H_2O_2 (unpaired system).— All experiments were repeated by triplicate and the results shown are their

average. For preparative lab-scale experiments, a divided H-type cell was used with a pre-activated cationic exchange membrane (Nafion 424)⁵¹ supported on a flange (Figure 1). Magnetic stirring was used during the entire electrolysis process in both electrolyte chambers. The cathode and anode consisted of 40 cm^2 BDD plates (same characteristics as above). The required current density ($0.5\text{--}5.2 \text{ mA cm}^{-2}$) was imposed with an Amel-2051 potentiostat/galvanostat. The cathodic and anodic half-cell potentials (E_{cath} , E_{anod}) were monitored with a high-impedance multimeter (Fluke-87) connected to an SCE in the desired compartment; 500-mL aliquots of the pH 2.0 solution described above were used as anolyte and catholyte in all experiments. The catholyte was saturated with $\text{O}_{2(\text{g})}$ (99.96%, Infrac) by bubbling it for 20 min through a fine dispersing sintered glass tube before each experiment; the $\text{O}_{2(\text{g})}$ supply was maintained during the entire electrolysis procedure with the dispersing tube located as close as possible to the cathode and ensuring that the $\text{O}_{2(\text{g})}$ bubbles reached the electrode surface. The catholyte and anolyte solutions were recirculated using peristaltic pumps (Master Flex L/S, model 77200–62) with a flow rate of $400\text{--}1000 \text{ mL min}^{-1}$, in a recirculated batch process (in both compartments). The H_2O_2 concentration was determined at 450 nm with a Cary-2000 spectrophotometer, after previous reaction with ammonium metavanadate.⁵² The faradaic efficiency, η , for the production of H_2O_2 was determined by equation 4, where n is the number of electrons involved in the reaction of interest (reaction 3), F is the Faraday constant (96485 C mol^{-1}), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ is the H_2O_2 concentration in mol cm^{-3} , V is the volume of the catholyte in cm^3 , I is the applied current in amperes (A), t is the period of time in seconds when the current is applied, A is the geometric area of the electrode in cm^2 , and j is the current density in A cm^{-2} (see equation 5).

$$\eta = \frac{nFC_{\text{H}_2\text{O}_2}V}{\int I dt} \times 100\% \quad [4]$$

$$j = \frac{I}{A} \quad [5]$$

Pairing PhOH electrochemical degradation and H_2O_2 production.— The effect on H_2O_2 production when PhOH degradation (100 mg L^{-1} , J.T.-Baker, Reagent grade) at a BDD electrode was coupled to this system was studied at three current densities (1.5, 2.0 and 2.5 mA cm^{-2}), using the same system depicted in Figure 1. PhOH degradation and the formation of other intermediates were spectrophotometrically monitored between 200 and 400 nm. In addition, degradation of PhOH and the production of intermediates were monitored by Chemical Oxygen Demand (COD) and Total

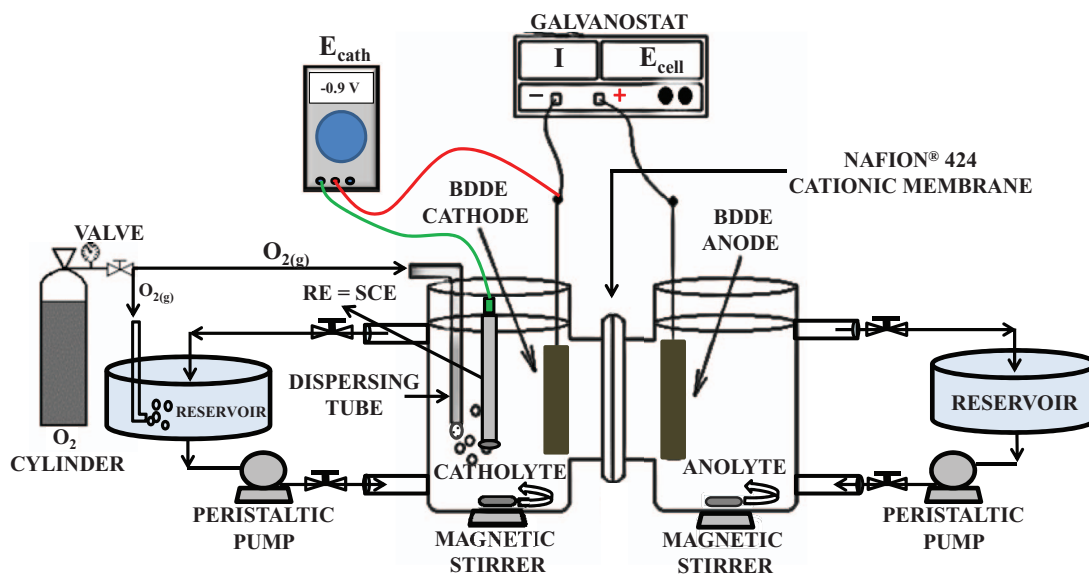


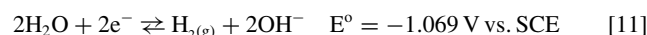
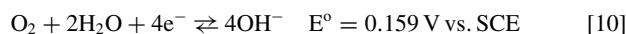
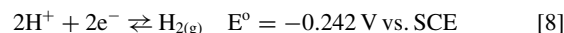
Figure 1. Electrochemical system with a divided H-type cell used for the simultaneous H_2O_2 production and PhOH degradation.

Organic Carbon (TOC) changes in both the paired and unpaired systems. COD tests were performed using Hatch kits and reading at 600 nm. TOC was determined with a CPH-Shimadzu model TOC-VCPH. All experiments were performed at room temperature ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Results and Discussion

Electroanalytical study of ORR to H_2O_2 by hydrodynamic linear-sweep voltammetry with a BDD-RDE in acidic and alkaline solutions.— Half-wave potentials ($E_{1/2}$) were determined for the ORR to H_2O_2 (reaction 3) and of $\text{O}_{2(\text{g})}$ to H_2O (reaction 6) in $\text{O}_{2(\text{g})}$ -saturated solutions at pH = 2 and pH = 11 (Figure 2). Both pH values were selected from a comprehensive kinetic study of the ORR over the whole range of pH (complete results and discussion will be published elsewhere), where it was demonstrated the positive effect at low pH when BDD electrode is used. The linear-sweep voltammetry carried out in $\text{N}_{2(\text{g})}$ -saturated solution at these pH values only showed the cathodic barrier at -1.75 V (reaction 8) in acidic media and -1.85 V (reaction 11) in alkaline media, respectively. The first reduction product in the acidic medium is H_2O_2 (Figure 2, black curve) and its corresponding signal is located at -0.67 V vs. SCE. The four-electron $\text{O}_{2(\text{g})}$ reduction emerges at -1.45 V vs. SCE. Hydrogen discharge is observed at $E < -1.7\text{ V}$ vs. SCE. Therefore, the potential region where reaction 3 is favored at pH = 2 is from -0.45 to -1.15 V vs. SCE (see the dotted vertical lines in Figure 2). This behavior strongly contrasts with that observed in the alkaline medium (Figure 2, thin red line) where, as expected, the cathodic $\text{O}_{2(\text{g})}$ reduction is shifted toward higher cathodic potentials (i.e., $E_{1/2} = -1.34\text{ V}$ vs. SCE). From this j vs. E curve in alkaline media, it is difficult to discern whether the $\text{O}_{2(\text{g})}$ reduction corresponds to the two- (reaction 9) or four-electron (reaction 10) reaction, which is clearer in acidic media. Nevertheless, this behavior is sharply different to that typically observed at other carbonaceous electrodes, where the ORR is favored in alkaline solutions.²⁹ A second important difference is when the BDD electrode deposited on a Nb substrate is used in an acidic medium, are the half-wave potentials for reactions 3, 6 and 8, which are nearly perfectly defined, whereas for example on a vitreous carbon electrode a pH decrease provokes reactions 3 and 6 to occur simultaneously at the same half-wave potential.^{29,53} This result on the BDD electrode is in accordance with the favored kinetic ORR described by Swain on a BDD electrode deposited on a Si substrate (known to contain large quantities of sp^2 -bonded nondiamond carbon impurities).⁵⁴ Another very important difference between acidic and alkaline media

concerning the ORR is the charge-transfer rate, which is qualitatively represented by the slope of the wave corresponding to reaction 3 in Figure 2. The reaction in acidic medium has the steeper slope, indicating a kinetically favored electron-transfer process.



These electrochemical characteristics for H_2O_2 production at a BDD electrode in acidic media, together with the mechanical stability and low affinity for organic molecules discussed earlier, naturally lead to the proposal that H_2O_2 production should be more favored in this system with a BDD electrode than with graphite or vitreous carbon plate bidimensional electrodes, which are typically used for this electrochemical reaction. On the other hand, these last two materials promote high H_2O_2 production efficiencies only in alkaline media.^{29,55} Such electrochemical characteristics strongly suggest a possible change on the $\text{O}_{2(\text{g})}$ reduction mechanism at a BDD electrode vs. other carbonaceous materials. Studies regarding the electron-transfer kinetics of this reaction on the entire useful pH range are currently in progress.

Galvanostatic ORR to H_2O_2 at a BDD electrode in acidic solution (unpaired system).— Prior to the galvanostatic study of H_2O_2 production in an H-type cell (lab-scale), the current density interval where reaction 3 is selectivity favored on a BDD electrode in acidic media was determined by use of the lab-scale cell (Figure 1) monitoring the E_{cath} at different j values. It should be within the potential region deduced from Figure 2 (i.e., $-0.45 < E_{\text{cath}} < -0.15\text{ V}$ vs. SCE). As expected, when the cathode current density increases, the E_{cath} value linearly increases (see Figure 3). The E_{cath} values measured for each current density were then compared to those observed in the voltammogram

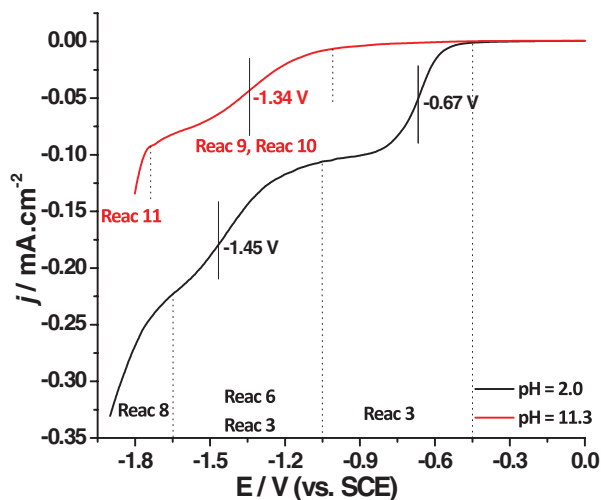


Figure 2. Hydrodynamic linear sweep voltammograms on a BDD-RDE for the reduction of $\text{O}_{2(\text{g})}$ (bubbled for 20 min) in a solution of pH = 2.0 (black line) and pH = 11.3 (red line). CE = Pt, scan rate = 5 mV s^{-1} , $\omega = 1000\text{ rpm}$, $V = 20\text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

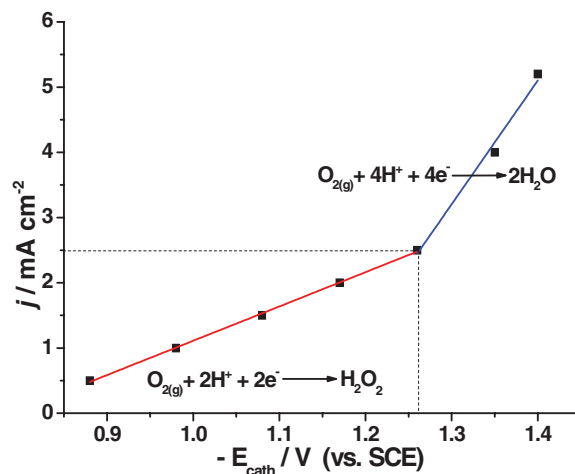


Figure 3. j vs. E_{cath} behavior during the galvanostatic reduction of $\text{O}_{2(\text{g})}$ at pH = 2.0. BDD electrode cathode (40 cm^2), BDD electrode anode (40 cm^2), catholyte flow rate = 750 mL min^{-1} , $V = 500\text{ mL}$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$.

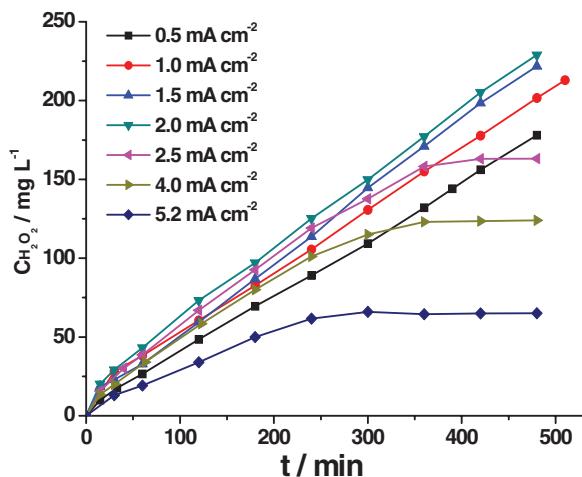


Figure 4. H_2O_2 production under different j values, using a BDD electrode (40 cm^2) as cathode, a BDD electrode as anode (40 cm^2), $\text{pH} = 2.0$ ($0.04\text{ M Na}_2\text{SO}_4/0.05\text{ M NaHSO}_4$), $V = 500\text{ mL}$, catholyte flow rate = 750 mL min^{-1} , and $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$.

from Figure 2 to determine the ideal current density interval (0.5 to 2.5 mA cm^{-2}) that corresponds to the adequate potential value of reaction 3 in acidic media. In this E_{cath} interval, j changes linearly with a slope of $5.3\text{ mA cm}^{-2}\text{ V}^{-1}$, whereas above -1.25 V (i.e., $j = 2.5\text{ mA cm}^{-2}$) the slope is almost four times higher (i.e., $19.0\text{ mA cm}^{-2}\text{ V}^{-1}$) (Figure 3). This result indicates a change in the $\text{O}_{2(\text{g})}$ reduction mechanism or else the onset of a simultaneous competition with reactions 3, 6 and 8; this is consistent with the observed slope change.

Previous results were verified by carrying out the production of H_2O_2 to different current values from 0.5 to 5.2 mA cm^{-2} , maintaining a constant catholyte flow rate (750 mL min^{-1}). In this unpaired system the anodic reaction corresponds to the electrolysis of the anolyte. Upon increasing the current density from 0.5 to 2.0 mA cm^{-2} , the H_2O_2 production increased linearly as a function of electrolysis time (Figure 4). The highest H_2O_2 production (i.e., 229.0 mg L^{-1}) after 480 min of electrolysis was obtained at 2.0 mA cm^{-2} . Higher current densities promote a decrease in H_2O_2 concentration, which becomes essentially constant after 300 min. At current density values higher than 2.0 mA cm^{-2} , the E_{cath} is noticeably high ($E_{\text{cath}} < -1.2\text{ V vs. SCE}$); thus the ORR to H_2O (reaction 6) is favored. The faradaic efficiency of H_2O_2 production thus concomitantly decreases as observed in Figure 5. The non-linear trend in H_2O_2 production at high current densities

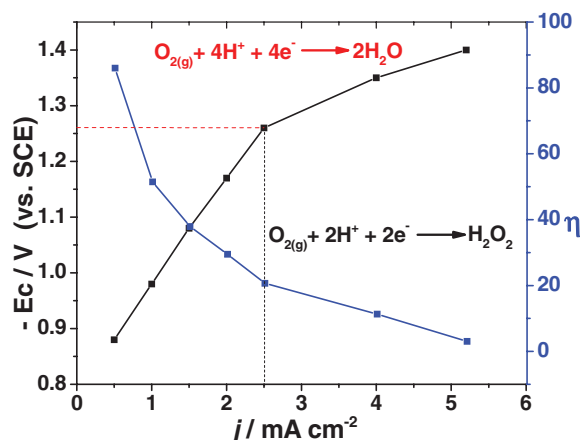


Figure 5. Behavior of $-E_{\text{cath}}$ vs. j and of η vs. j during the galvanostatic reduction of $\text{O}_{2(\text{g})}$ to H_2O_2 at $\text{pH} = 2.0$, using a BDD electrode (40 cm^2) as cathode, a BDD electrode as anode (40 cm^2), $V = 500\text{ mL}$, catholyte flow rate = 750 mL min^{-1} , and $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$.

($j > 2.5\text{ mA cm}^{-2}$, see Figure 4) is consistent with previous reports,⁴⁹ and indicates a non-selective production of H_2O_2 . At high j values, reactions 3, 6 and 8 can occur simultaneously, as well as the equilibrium between the H_2O_2 production and its cathodic decomposition could occur (reaction 7). This gives rise to the plateau observed at high current densities after 300 min. When current densities lower than 2.5 mA cm^{-2} are used, and in agreement with Figures 2 and 3, the two-electron ORR is favored and a linear behavior of $[\text{H}_2\text{O}_2]$ is observed during at least 480 min (Figure 4). This key result indicates that the amount of energy supplied to the system at $j < 2.5\text{ mA cm}^{-2}$ is selectively used for the production of H_2O_2 . Efficiencies up to 30% can be attained at 2.0 mA cm^{-2} , producing 229 mg L^{-1} of H_2O_2 after 480 min of electrolysis (Figures 4 and 5).

If the current density is fixed at 1.5 mA cm^{-2} , the H_2O_2 production increases when the catholyte flow is faster (Figure SI-1). This increment occurs up to a value of 1000 mL min^{-1} , and there is virtually no change above this value. This means that the mass-transfer limit has been reached and that the rate of formation of H_2O_2 at the BDD electrode/electrolyte interface is very fast; consequently, the ORR reaction is operating in the potential range where the limiting current of reaction 3 was observed in acidic media (Figure 2). A $[\text{H}_2\text{O}_2]$ of 260 mg L^{-1} is obtained after 480 min of electrolysis and the concentration increases linearly with time. The process efficiency reached a plateau value of 30% after 120 min of electrolysis at 1000 mL min^{-1} and $j = 1.5\text{ mA cm}^{-2}$ (Figure SI-2). This is the highest concentration and faradaic efficiency reported to date for BDD bidimensional electrodes. A previous shallow study of H_2O_2 production on this electrode reported a faradaic efficiency of 10% to generate a maximum of 0.258 mmol of H_2O_2 after 90 min of electrolysis (current density of 23 mA cm^{-2} , 248.4 Coulombs , in 100 mL of solution).⁴⁹ In our case, during the same electrolysis time used by these authors, we obtained three times more H_2O_2 (0.795 mmol) using only 1.5 mA cm^{-2} (320 Coulombs , in 500 mL solution) and reaching a high faradaic efficiency of 47.3%. This increase in performance of the electrochemical ORR to H_2O_2 can be attributed to several factors: (a) a correct selection of j based on curves of j vs. E and j vs. $-E_{\text{cath}}$ depicted in Figures 2 and 3, respectively, that selectively induces reaction 3; (b) mass transfer was optimized by a direct bubbling of $\text{O}_{2(\text{g})}$ on BDD cathode surface, ensuring a high concentration at the interface; (c) an adequate $\text{O}_{2(\text{g})}$ concentration during the overall experiment by means of bubbling the catholyte reservoir (Figure 1); (d) a suitable solution flow rate (1000 mL min^{-1}) that restricts H_2O_2 disproportionation at the interface electrode, due to the high concentration of H_2O_2 generated and applied potential. Flow rates higher than 1000 mL min^{-1} are not recommended if a future scaling of the process is considered, due to the enormous amount of energy required to circulate the solution.

The H_2O_2 obtained at $\text{pH} = 2-3$ (i.e., 260 mg L^{-1}) described above can in principle be used for environmental applications as treatment of sewage or contaminated soils.^{9,15,18,30,31,35} During the H_2O_2 production at $j = 1.5\text{ mA cm}^{-2}$, the pH of the catholyte remained essentially constant (at $\text{pH} = 2 \pm 0.5$) even after 540 min of electrolysis; this behavior was observed at all the j values studied. This confirms the selectivity of the system for the production of H_2O_2 under these conditions, because the protons produced at the anode by reaction 1 (in the oxidation direction) are efficiently transported to the catholyte by the cation-exchange membrane to produce H_2O_2 . E_{anod} was monitored by introduction of a reference electrode in the anodic compartment and was observed to be always higher than 2.1 V vs. SCE (Figure SI-5A), which is in accordance with the occurrence of reactions 1 and 2 (in the oxidation direction) at the electrode. Reaction 1 generates $\bullet\text{OH}$ radicals capable of mineralizing recalcitrant pollutants. In order to take advantage of the simultaneous production of this radical during H_2O_2 electrogeneration, a model pollutant (i.e., PhOH) was then introduced into the anode compartment to study the feasibility of designing a paired process.

Pairing the anodic PhOH degradation with the H_2O_2 cathodic production at BDD electrodes.— Once of the best conditions for the production of H_2O_2 at a BDD cathode were found, the simultaneous

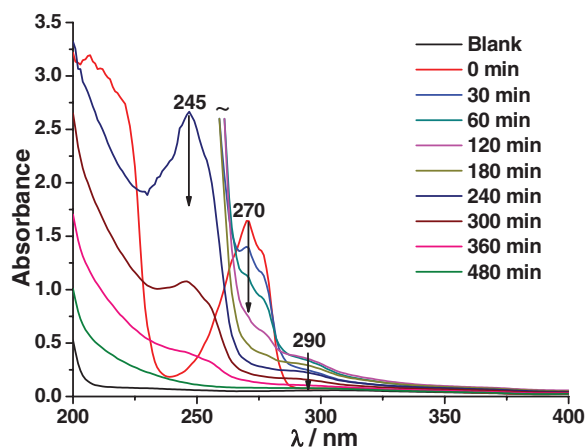


Figure 6. UV-Vis scans at different times during PhOH degradation in the paired system; the behavior in the unpaired system is depicted in figure SI-6. $C_{0,\text{PhOH}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, flow 1000 mL min^{-1} , $j = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 2$ ($0.04 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 / 0.05 \text{ M NaHSO}_4$), $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$.

degradation of a solution containing 100 mg L^{-1} of PhOH was attempted by direct oxidation at a BDD electrode. Since the best faradaic efficiency for H_2O_2 production was obtained at current densities between 1.5 and 2.5 mA cm^{-2} and the E_{anod} observed at this condition was always higher than 2.1 V vs. SCE , where $\bullet\text{OH}$ radicals are produced,¹⁷ three current densities (1.5 , 2.0 and 2.5 mA cm^{-2}) were selected at a constant electrolyte flow rate of 1000 mL min^{-1} (for both the anolyte and catholyte) for this study. For comparative purposes and using the same conditions as in this paired system, the H_2O_2 production was monitored in the unpaired system as well (i.e., without phenol). To the best of our knowledge, there is only a preliminary report in the literature of H_2O_2 production at a BDD electrode in acidic solution;⁴⁹ but until now a detailed study of this process, that is used in a paired electrochemical system where the anodic reaction eliminates a pollutant, has not been described. Both paired and unpaired processes for H_2O_2 production display similar linear trends at $j = 1.5$ and 2.0 mA cm^{-2} (Figures SI-3A and SI-3B), indicating that the applied energy is used for the selective generation of H_2O_2 . At $j = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ reaches a plateau after 400 min due to competitive (undesired) electrochemical reactions. The H_2O_2 production efficiency (Figures SI-4A and SI-4B) and E_{cath} (Figure SI-5B) in the paired system becomes slightly lower at the three current densities studied. According to Figures SI-3 and SI-4, the best H_2O_2 production efficiency is achieved at a current density of 1.5 mA cm^{-2} in the paired and unpaired processes, reaching H_2O_2 concentrations of ca. 250 and 265 mg L^{-1} (respectively) after 480 min. At this point it became nec-

essary to determine the PhOH degradation and mineralization extent during the paired process.

The extent of degradation and mineralization of PhOH and of its intermediates was monitored by UV-Vis, COD and TOC in the paired process, and unpaired case (without H_2O_2 production). A compromise between the values of E_{cath} and E_{anod} must take into account that, if the current density were arbitrarily increased in the paired process, E_{cath} would also increase with the concomitant lower efficiency for H_2O_2 production. On the other hand, if E_{anod} is not high enough during the paired electrolysis, intermediates (in some cases more difficult to oxidize than phenol) would remain in the solution. PhOH degradation was monitored spectrophotometrically (UV-Vis at 270 nm), and the behavior of the paired system and unpaired systems is shown in Figure 6, and SI-6, respectively. For a current density of 1.5 mA cm^{-2} , PhOH disappearance is reached in both electrochemical systems after 8 h (i.e., more than 500 min), whereas at 2.5 mA cm^{-2} the total degradation was achieved in 420 min of electrolysis. PhOH disappearance was found to follow *pseudo* first-order kinetics for the three current densities (see Figures SI-7A and SI-7B) and it was observed that coupling the H_2O_2 production almost did not affect the kinetics of this reaction. Therefore, at the highest current density (i.e., 2.5 mA cm^{-2}), the faster organic matter degradation efficiency was observed for hydroquinone (290 nm), catechol (276 nm), *p*-benzoquinone (245 nm), *o*-benzoquinone (310 and 389 nm) (Figure 6 and SI-6), which are well characterized by UV-Vis.^{56,57} Also there is evidence that the formation of hydroquinone and catechol are not favored, indicating that electrooxidation generates the most oxidized compounds from the very first stages of the process.²⁵ This is in contrast with the behavior in a single-compartment electrochemical cell, where the possibility of the regeneration of the quinone-hydroquinone system is always present in detriment of the time and cost required for completing the degradation.^{16,26}

As expected, increasing the current density in both processes translates into a higher PhOH degradation rate. Note that, when the current density increases, the E_{anod} on the BDD electrode increases as well (Figure SI-5A, i.e., 2.37 – 2.57 V vs. SCE), which is consistent with that required to generate rapidly $\bullet\text{OH}$ from water electrolysis.¹⁷ At these E_{anod} values, PhOH degradation can occur via $\bullet\text{OH}$ production, but the direct oxidation of PhOH and small quantities of peroxodisulfate production cannot be excluded. For our experimental conditions, peroxodisulfate concentration must be very low, because sulfuric acid concentration should be higher than 2 M to have high current efficiency for sulfate oxidation.^{58,59} The percentages of PhOH removed ($C_{0,\text{PhOH}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$) in the paired process are shown in Figure 7A and in the unpaired systems in Figure SI-8, where it is observed for both that, after 300 min of electrolysis, more than 80% of the initial PhOH concentration was eliminated from the anolyte. Nevertheless, TOC determination demonstrated that the organic intermediates (as well as PhOH) reach their total disappearance only after 420 min of

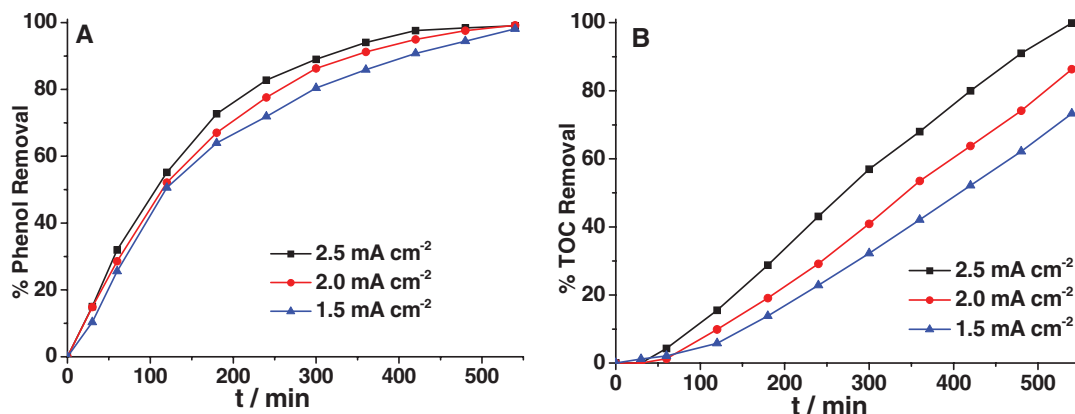


Figure 7. Percentage of PhOH removal ($\lambda = 270 \text{ nm}$) (A), and TOC removal for the PhOH degradation (B) in the paired system at different current densities, $C_{0,\text{PhOH}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, anolyte flow rate = 1000 mL min^{-1} , $\text{pH} = 2.0$ ($0.04 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 / 0.05 \text{ M NaHSO}_4$), $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$.

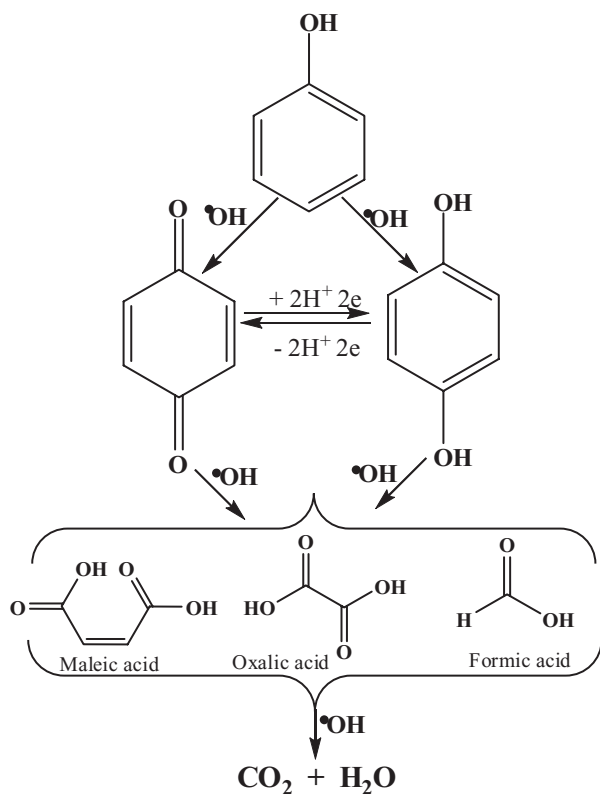


Figure 8. Degradation mechanism of phenol until total mineralization, passing by low molecular weight carboxylic acids.

electrolysis at 2.5 mA cm^{-2} (see Figure 7B and SI-9). With lower current densities (i.e., 2.0 and 1.5 mA cm^{-2}) the degradation is slower because the E_{anod} is not enough (Figure SI-5A), limiting the production of $\bullet\text{OH}$ on the BDD electrode surface.¹⁷ The asymptotic trend of the COD curves (Figures SI-10A and SI-10B) can be attributed to low molecular weight organic molecules (e.g., carboxylic acids) that are formed as end products.²⁵ These acids have rather high oxidation potentials, which make them electrochemically stable and thus refractory species.

Electrolyte oxidation at high potential values at BDD electrodes generates hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) and, under our experimental conditions, small amounts of peroxodisulfates.²⁰ The $\bullet\text{OH}$ species are adsorbed to the anode, and therefore can carry out an effective and fast oxidative reaction with the organic compounds. The classic PhOH oxidative degradation process at BDDE is depicted in Figure 8; the first species formed involve the benzoquinone-hydroquinone redox system. Oxidative opening of the six-membered ring yields, via consecutive oxidative cleavage steps, the carboxylic acids of low molecular weight (maleic acid, oxalic acid and formic acid).^{11,19,22,25} These successive oxidation steps would yield ideally mineralization of organics to CO_2 and H_2O as final products (reaction 2); nevertheless, depending on the nature of the organic compound to be removed, it is possible that the carboxylic acids of low molecular weight (which are biodegradable) were the final compounds of the process, limiting the decay of the COD curves.

Using suitable conditions for PhOH degradation in the paired system described above (i.e., 2.5 mA cm^{-2} and 1000 mL min^{-1}), it was possible to obtain 153.0 mg L^{-1} of H_2O_2 and the total elimination of 100 mg L^{-1} of PhOH and its intermediaries in 540 min. The Nafion membrane proved to be very stable for the electrochemical reactions studied in the paired system, as up to 208 mA during 480 min (i.e., 1700 C cm^{-2}) were passed without undue heating or degradation. New membranes were fully operational for at least 250 h of electrolysis, and E_{cell} remained essentially constant for the current densities used.

The Nafion membrane is an excellent proton-exchange medium and favored the target reactions, because (a) protons are consumed in the case of H_2O_2 production (reaction 3), and (b) protons are released in the case of PhOH degradation (reactions 1 and 2). This suitable proton flow not only engendered better electrical conductivity, but also allowed a good pH control in both compartments that remained in both cases within ± 0.5 pH unit. This result was observed in all the experiments carried out in the j range between 0.5 and 2.0 mA cm^{-2} .

Conclusions

The electroanalytical study of $\text{O}_{2(\text{g})}$ reduction in acidic media (pH = 2.0) at BDDE demonstrated that it is possible to generate H_2O_2 selectively with fast kinetics. This contrasts with the reaction in alkaline media where the two-electron and four-electron reactions are competitive. In a lab-scale H-type cell with separate compartments (using a cationic membrane Nafion 424 as separator), the H_2O_2 production was favored (265.9 mg L^{-1}) in the unpaired system at 2.0 mA cm^{-2} and catholyte flow rate at 1000 mL min^{-1} . This concentration is the highest obtained to date in acidic media with BDD electrodes. When PhOH was added (100 mg L^{-1}) to the system in the anode compartment, it was possible to pair the cathodic H_2O_2 production with the PhOH degradation; the paired process has the advantage that both the oxidation and reduction processes are useful, and energy is better used during electrolysis.⁶⁰ With 2.5 mA cm^{-2} and an electrolyte flow of 1000 mL min^{-1} , 153.0 mg L^{-1} of H_2O_2 was obtained together with the total mineralization of 100 mg L^{-1} of PhOH in 540 min. With this H_2O_2 concentration it is possible to achieve wastewater treatment either directly or indirectly by means of Fenton's reaction, *via* photo-peroxidation, ozone-peroxidation, and others. From a practical standpoint, even if a divided cell is used, that renders the initial economic invest higher and operation more complicated than an undivided cell, the advantages of using the first were demonstrated in this study: (a) faster PhOH elimination because benzoquinone-hydroquinone redox regeneration is avoided, (b) high H_2O_2 concentrations were obtained by selective $\text{O}_{2(\text{g})}$ reduction by choosing the correct current density to fix E_{cath} and E_{anod} at an adequate value, (c) both electrochemical reactions in the paired process are useful to produce important an intermediate in environmental science. Nevertheless, the cell potential (E_{cell}) requires further optimization to scale-up this paired process and to lower costs, probably with a new cell design following the same principles here discussed; this study is now in progress.

Supporting Information

Figures associated with the supporting information file which are mentioned in the text are available online.

Acknowledgments

Patricio Espinoza-Montero acknowledges scholarships from CONACYT and Universidad Iberoamericana. This work was supported through projects PAPIIT-UNAM IN202011, CONACYT 179356, and UIA 051. Technical assistance by Samuel Macías Bravo. Dr. Julio Cesar Aguilar and Dr. Ignacio Gonzalez Martínez are also recognized for the fruitful discussions that enriched the article discussion.

References

1. T.-H. Kim, C. Park, J. Lee, E.-B. Shin, and S. Kim, *Water Res.*, **36**, 3979 (2002).
2. S. Chelliapan, T. Wilby, and P. J. Sallis, *Water Res.*, **40**, 507 (2006).
3. D. Pokhrel and T. Viraraghavan, *Sci. Total Environ.*, **333**, 37 (2004).
4. P. Lai, H. Zhao, Z. Ye, and J. Ni, *Process Biochem.*, **43**, 229 (2008).
5. S. Chen, D. Sun, and J.-S. Chung, *J. Hazard. Mater.*, **144**, 577 (2007).
6. EPA, In support of summary information on the integrated risk information system (IRIS) (2002).
7. N. Tancredi, N. Medero, F. Möller, J. Píriz, C. Plada, and T. Cordero, *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 357 (2004).

8. J. J. Wu and S. J. Masten, *Water Res.*, **36**, 1513 (2002).
9. J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1 (2006).
10. C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poullos, and D. Mantzavinos, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 769 (2008).
11. C. Comninellis and C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 703 (1991).
12. S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, and M. Rodriíguez, *Water Res.*, **36**, 1034 (2002).
13. Y. J. Feng and X. Y. Li, *Water Res.*, **37**, 2399 (2003).
14. X.-y. Li, Y.-h. Cui, Y.-j. Feng, Z.-m. Xie, and J.-D. Gu, *Water Res.*, **39**, 1972 (2005).
15. F. Mijangos, F. Varona, and N. Villota, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5538 (2006).
16. X. Zhu, J. Ni, J. Wei, and P. Chen, *Electrochim. Acta*, **56**, 9439 (2011).
17. J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, and C. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **46**, 3573 (2001).
18. M. Barbeni, C. Minero, E. Pelizzetti, E. Borgarello, and N. Serpone, *Chemosphere*, **16**, 2225 (1987).
19. P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M. A. Rodrigo, and C. Sáez, *Water Res.*, **39**, 2687 (2005).
20. C. Martínez-Huitle and E. Brillas, *Appl. Cat. B: Environ.*, **87**, 105 (2009).
21. M. Panizza and C. Martínez-Huitle, *Chemosphere*, **90**, 1455 (2013).
22. E. Brillas, I. Sirés, and M. A. Oturan, *Chem. Rev.*, **109**, 6570 (2009).
23. M. Panizza, E. Brillas, and C. Comninellis, *J. Environ. Eng. Manage.*, **18**, 139 (2008).
24. G. Fóti, D. Gandini, C. Comninellis, A. Perret, and W. Haenni *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 228 (1999).
25. E. Weiss, K. Groenen-Serrano, and A. Savall, *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 329 (2008).
26. B. W. Fleszar and J. Poszyńska, *Electrochim. Acta*, **30**, 31 (1985).
27. N. Belhadj Tahar and A. Savall, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3427 (1998).
28. B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, and R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.*, **12**, 2099 (2010).
29. J. S. Do and C. P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1632 (1993).
30. C.-R. Huang and H.-Y. Shu, *J. Hazard. Mater.*, **41**, 47 (1995).
31. O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, *Chem. Rev.*, **93**, 671 (1993).
32. D. W. Sundstrom, B. A. Weir, and H. E. Klei, *Environ. Prog.*, **8**, 6 (1989).
33. I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, P. I. I. Cabot, F. Centellas, C. Arias, and E. Brillas, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D1 (2006).
34. J. X. Ravikumar and M. D. Guroi, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 394 (1994).
35. S. Vilhunen and M. Sillanpää, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **9**, 323 (2010).
36. H. Gallard, J. De Laat, and B. Legube, *Water Res.*, **33**, 2929 (1999).
37. M. A. Oturan, J.-J. Aaron, N. Oturan, and J. Pinson, *Pestic. Sci.*, **55**, 558 (1999).
38. A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond, and V. Camel, *Water Res.*, **36**, 3517 (2002).
39. M. Sudoh, T. Kodera, K. Sakai, J. Q. Zhang, and K. Koide, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 513 (1986).
40. B. Boye, M. M. Dieng, and E. Brillas, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3030 (2002).
41. E. Brillas, R. M. Bastida, E. Llosoa, and J. Casado, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1733 (1995).
42. B. Gözmen, M. A. Oturan, N. Oturan, and O. Erbatır, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3716 (2003).
43. M. A. Oturan, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 475 (2000).
44. A. Wang, J. Qu, J. Ru, H. Liu, and J. Ge, *Dyes Pigm.*, **65**, 227 (2005).
45. A. Özcan, Y. Şahin, A. Savaş Kopalal, and M. A. Oturan, *J. Electroanal. Chem.*, **616**, 71 (2008).
46. A. Alvarez-Gallegos and D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, **44**, 2483 (1999).
47. T. Harrington and D. Pletcher, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2983 (1999).
48. N. Alexeyeva, E. Shulga, V. Kisand, I. Kink, and K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.*, **648**, 169 (2010).
49. K. Cruz-González, O. Torres-López, A. García-León, J. L. Guzmán-Mar, L. H. Reyes, A. Hernández-Ramírez, and J. M. Peralta-Hernández, *Chem. Eng. J.*, **160**, 199 (2010).
50. C. M. Fernández and V. C. Martín, *Talanta*, **24**, 747 (1977).
51. M. Doyle, G. Rajendran, W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells*, p. 351, John Wiley & Sons, Chichester UK (2003).
52. R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, and W. C. Paterlini, *Talanta*, **66**, 86 (2005).
53. A. Alvarez-Gallegos and D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, **44**, 853 (1998).
54. J. A. Bennett, J. Wang, Y. Show, and G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E306 (2004).
55. C. P. Leon and D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 307 (1995).
56. G. Albarran, W. Boggess, V. Rassolov, and R. H. Schuler, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 7470 (2010).
57. H. Kusic, N. Koprivanac, and A. L. Bozic, *Chem. Eng. J.*, **123**, 127 (2006).
58. K. Serrano, P. A. Michaud, C. Comninellis, and A. Savall, *Electrochim. Acta*, **48**, 431 (2002).
59. P. A. Michaud, E. Mahé, W. Haenni, A. Perret, and Ch. Comninellis, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 77 (2000).
60. C. Paddon, M. Atobe, T. Fuchigami, P. He, P. Watts, S. Haswell, G. Pritchard, S. Bull, and F. Marken, *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 617 (2006).