Research Article

Estudio del comportamiento fotoelectroquímico del Diamante Dopado con Boro en diferentes electrolitos, incidiendo luz visible y ultravioleta

Diana Navarrete [a], Patricio J. Espinoza-Montero[a*]

[a] *Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Escuela de Ciencias Químicas, Avenida 12 de Octubre y Roca, Apartado postal: 17 01 21 84, Quito, Ecuador.*

Resumen

El diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) es considerado el electrodo no activo más estable y efectivo para la degradación de moléculas orgánicas mediante electrooxidación y fotoelectro-Fenton en medio acuso. Sin embargo, no existe un estudio del comportamiento del BDD en presencia de luz, y en diferentes electrolitos. Por lo tanto, en este trabajo se propone un estudio del comportamiento fotoelectroquímico del BDD en diferentes electrolitos: sulfato de sodio, fosfato de sodio, carbonato de sodio y cloruro de sodio, incidiendo luz visible y ultravioleta. El trabajo se dividió en las siguientes etapas: i) limpieza y activación del BDD mediante electrólisis en medio ácido; ii) caracterización del BDD empleando $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ para evaluar su limpieza y comportamiento electroquímica característico; iii) se evaluó la respuesta electroquímica y fotoelectroquímica del BDD en diferentes electrolitos mediante voltamperometría cíclica (VC) tanto en oscuridad como en presencia de luz visible y ultravioleta; iv) se evaluó la respuesta electroquímica y fotoelectroquímica del BDD en diferentes electrolitos mediante cronoamperometría tanto en oscuridad como en presencia de luz visible y ultravioleta. Se obtuvo señales características del BDD frente al $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ luego de su limpieza y activación. En todos los electrolitos probados mediante VC en presencia de luz visible y UV el BDD arrojó señales de fotocorriente, esto se verificó mediante cronoamperometría. En CO_3^{2-} como electrolito se obtuvo una respuesta mayor de fotocorriente en presencia de luz visible. Por lo tanto, se espera que en estas condiciones se genere la mayor cantidad de especies oxidante (por ej., radical hidroxilo) para la degradación de la materia orgánica. Se concluye que el BDD es un semiconductor que puede ser fotoactivado con luz visible, y que frente a luz UV es menos fotoactivo. Finalmente, la respuesta fotoelectroquímica del BDD es mayor en el CO_3^{2-} respecto a los otros electrolitos.

Palabras clave: DDB, radical hidroxilo, electrolito, voltamperograma, fotocorriente.

Abstract

Boron-doped diamond (BDD) is considered the most stable and effective non-active electrode for the degradation of organic molecules by electrooxidation and photoelectro-Fenton in an acid medium. However, there is no study of the behavior of BDD in the presence of light, and in different electrolytes. Therefore, this work proposes a study of the photoelectrochemical behavior of BDD in different electrolytes: sodium sulfate, sodium phosphate, sodium carbonate and sodium chloride, under visible and ultraviolet light. The work was divided into the following stages: (i) cleaning and activation of the BDD by electrolysis in acid medium; (ii) characterization of the BDD using $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ to evaluate its cleanliness and characteristic electrochemical behavior; iii) the electrochemical and photoelectrochemical response of BDD in different electrolytes was evaluated by cyclic voltammetry (CV) both in the dark and in the presence of visible and ultraviolet light; iv) the electrochemical and photoelectrochemical response of BDD in different electrolytes was evaluated by chronoamperometry both in the dark and in the presence of visible and ultraviolet light. Characteristic signals of BDD against $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ were obtained after cleaning and activation. In all the electrolytes tested by VC in the presence of visible and UV light the BDD gave photocurrent signals, this was verified by chronoamperometry. In

[*] Patricio J. Espinoza-Montero. Tel.: ;
e-mail: pespinoza646@puce.edu.ec

CO_3^{2-} as electrolyte, a higher photocurrent response was obtained in the presence of visible light. Therefore, it is expected that under these conditions the highest amount of oxidizing species (e.g., hydroxyl radical) is generated for the degradation of organic matter. It is concluded that BDD is a semiconductor that can be photoactivated in visible light, and that it is less photoactive in UV light. Finally, the photoelectrochemical response of BDD is higher in CO_3^{2-} with respect to the other electrolytes.

Key words: BDD, hydroxyl radical, electrolyte, voltammogram, photocurrent.

1. Introducción

Una de las tecnologías avanzadas de oxidación que ha captado la atención de numerosos autores es la fotoelectrocatálisis (FEC). La FEC resulta del efecto sinérgico de la oxidación electroquímica avanzada y la fotocatálisis heterogénea. Esta combinación permite obtener mayores eficiencias en la degradación de contaminantes persistentes en medio acuoso (Sigcha-Pallo et al., 2022). El mecanismo de la FEC inicia con la excitación de los electrones de la banda de valencia (BV) del material fotocatalizador, soportado en un electrodo, hacia la banda de conducción (BC) cuando se hace incidir luz de energía igual o superior a la brecha energética entre estas dos bandas, denominada band-gap (BG, $h\nu \geq$ BG). Este fotocatalizador que ha sido soportado sobre un sustrato conductor o semiconductor, en conjunto forman un fotoelectrodo, es decir un electrodo capaz de conducir densidad de corriente eléctrica impulsada por luz. Luego, al aplicar una diferencia de potencial anódico, los electrones acumulados en la BC se extraen por un circuito externo hacia el cátodo, dejando disponibles a los huecos positivos en la BV. De esta manera, se evita en gran medida la recombinación de estos portadores de carga, que es una desventaja en las eficiencias de la fotocatálisis tradicional (Hunge, Uchida, et al., 2021). Los huecos libres que participan en la conducción eléctrica, tienen un potencial electroquímico asociado, lo que les permite actuar como agentes oxidantes frente a las moléculas del contaminante y del agua. El interés por la FEC ha tenido un crecimiento considerable en la última década, no solo por ser una tecnología amigable con el ambiente para la producción de combustibles limpios, sino también por ser una tecnología capaz de lograr altos rendimientos en sistemas de descontaminación (Garcia-Segura & Brillas, 2017). Sin embargo, la investigación por diseñar y sintetizar novedosos materiales fotoelectrocatalizadores que componen este proceso avanzado de oxidación aún está en crecimiento y desarrollo, ya que su estabilidad, eficiencia y costos son el paso determinante para alcanzar eficiencias que superen a los procesos tradicionales.

Un grupo importante de materiales catalizadores empleados en diversos procesos avanzados de oxidación incluida la FEC, son los electrodos a base de carbono. Existen varios tipos de electrodos de carbono

como: el grafito, el electrodo de carbono vítreo, el electrodo de carbón activado y electrodo de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) (Macpherson, 2015), entre ellos, los electrodos de BDD han tenido una gran repercusión. El BDD es un tipo de diamante sintético que ha sido impregnado con átomos de boro durante su fabricación en que comúnmente suele ser por depósito de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés), el resultado es un diamante que tiene pequeñas cantidades de átomos de boro que se insertan en la estructura cristalina, lo que proporciona una propiedad eléctrica única (Espinoza-Montero et al., 2022). Además, es un material semiconductor de tipo p, es decir tiene una alta concentración de portadores de carga positivos (huecos) en su BV (BV = 5,9 eV del material prístino) (Terashima et al., 2016) que electrones en la banda de conducción; también es conocido por su alta conductividad térmica, dureza y resistencia a la corrosión(McCreery, 2008). Este material es muy usado como electrodo de BDD que ha sido utilizado principalmente como ánodo en aplicaciones electroquímicas que requieren alta estabilidad química y una amplia ventana potencial, lo que significa que puede funcionar en condiciones de pH extremadamente ácidas o alcalinas y soportar una amplia gama de potenciales sin degradarse (Garcia-Segura & Brillas, 2017).

A pesar de que el band-gap del BDD es muy amplio (de 5,0 a 5,5 eV) (Sigcha-Pallo et al., 2022), ya se ha reportado el comportamiento fotoelectroquímico del BDD (Green et al., 2013; Patel et al., 1992; Pleskov et al., 1987). Debido al ancho de su banda prohibida, el BDD requiere una gran cantidad de energía para excitar los electrones del estado fundamental al estado excitado. El BDD actua como un material fotocatalizador, esto hace que la luz sea absorbida en un espectro más amplio de longitudes de onda, y la presencia de impurezas en la región del ancho de banda contribuye a una mayor densidad de flujo luminoso. Por lo tanto, es posible que el proceso de generación de fotocorriente haya tenido lugar a través de estados de impurezas (Patel et al., 1992; Yang & Wang, 2018). La naturaleza semiconductora del BDD afecta significativamente su comportamiento electroquímico. Si la luz emitida con energía suficiente para excitar los portadores de carga en el electrodo de BDD, es decir si los fotones pueden transferir suficiente energía a los electrones presentes en la estructura de bandas del material, les permitirá moverse y contribuir a la corriente eléctrica (Patel et al., 1992; Pleskov et al., 1987). Por otro lado, cuando se aplica una diferencia de potencial el electrodo se polariza (de acuerdo con el potencial anódico o catódico), lo que significa que puede influir en la energía y la distribución de los portadores de carga en el material. A diferentes potenciales, los estados de energía de los portadores pueden cambiar, lo que afecta su movilidad y disponibilidad para participar en la corriente eléctrica (Green et al., 2013). Las especies en disolución pueden interactuar electroquímicamente con el electrodo de BDD. Estas interacciones pueden incluir reacciones de oxidación o reducción en la superficie del electrodo, lo que puede resultar en corrientes eléctricas asociadas. La naturaleza de estas reacciones electroquímicas

depende tanto de las especies en disolución como de las características electroquímicas del electrodo (Green et al., 2013; Pleskov et al., 1987).

En este trabajo, se evaluó la respuesta fotoelectroquímica del BDD en diferentes medios de electrolito de soporte bajo la incidencia de dos tipos de luz; visible y ultravioleta. Se estudió la respuesta voltamperométrica del electrodo BDD y se evaluó la densidad de fotocorriente transitoria a diferentes potenciales de oxidación elegidos según el perfil de voltamperometría cíclica. Con este estudio se pretende abordar de manera general el comportamiento fotoelectroquímico de un electrodo de BDD comercial y entender la contribución de las diferentes especies en disolución a la fotocorriente del electrodo.

2. Materiales y métodos

2.1. Reactivos

Sulfato de sodio (Na_2SO_4) grado analítico (Sigma Aldrich); fosfato de sodio (Na_3PO_4) grado analítico (Sigma Aldrich); carbonato de sodio (Na_2CO_3) grado analítico (Sigma Aldrich); cloruro de sodio (NaCl) grado analítico (Sigma Aldrich); agua destilada de 18 ΩM para preparar todas las soluciones y ácido sulfúrico (H_2SO_4, 90 %), marca Fisher Chemical; $K_4[Fe(CN)_6]$ 99,95% m/m, marca Fisher; $K_3[Fe(CN)_6]$ 99,95% m/m, marca Fisher y un electrodo bipolar de BDD marca Metakem™, German (3 cm x 1,5 cm x 0,2 cm).

2.2. Metodología

2.2.1. Limpieza y activación del BDD mediante electrólisis en medio ácido

Se estudió el comportamiento fotoelectroquímico del electrodo BDD en una celda de cuarzo con una configuración típica de tres electrodos: Ag/AgCl saturado, una barra de grafito y BDD como electrodos de referencia, contraelectrodo y de trabajo respectivamente. Previo a los ensayos, el electrodo BDD se activó electroquímicamente aplicando un potencial anódico de 0,05 A en H_2SO_4 0,5 mol/L durante 30 minutos con un área sumergida de 3,75 cm^{-2}.

2.2.2. Caracterización del BDD empleando $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ para evaluar su limpieza y comportamiento electroquímica característico

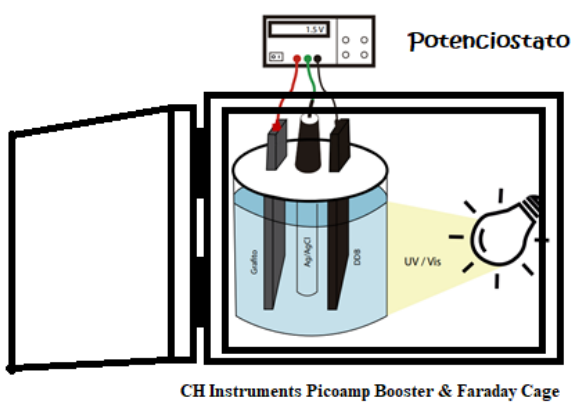
Posteriormente, se estudió la respuesta electroquímica de la BDD frente a la pareja redox $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 0,05 mmol L^{-1} y v: 10 mV s^{-1}.

2.2.3. Evaluación de la respuesta electroquímica y fotoelectroquímica del BDD en diferentes electrolitos mediante voltamperometría cíclica (VC) tanto en oscuridad como en presencia de luz visible y ultravioleta

Para los ensayos electro- y fotoelectroquímicos la celda estuvo confinada en una caja de Faraday, marca CH Instruments Picoamp Booster & Faraday Cage, para controlar las condiciones de luz y oscuridad; se utilizó un potenciostato, marca CH Instruments Electrochemical Analyzer. Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica (VC) en un rango de potenciales positivos para evaluar el perfil de corriente y la ventana de trabajo del BDD en diferentes medios electrolíticos en condiciones de oscuridad y luz visible (LED blanca MR16, 100- 265 V, 7 W, base GU5.3 y 6500 K) y ultravioleta (UV) (LED UV-C, GU10, 85- 265 V, 7 W, base GU10).

2.2.4. Evaluación de la respuesta electroquímica y fotoelectroquímica del BDD en diferentes electrolitos mediante cronoamperometría tanto en oscuridad como en presencia de luz visible y ultravioleta

Además, se realizaron ensayos de cronoamperometría (i *vs.* t) para evaluar la respuesta de fotocorriente en un sistema de encendido-apagado, 180 s de estabilización, 2 min de encendido, 20 s de polarización bajo incidencia de luz (visible/ultravioleta) y 4 min de descarga, en un ensayo total de 360 s; la distancia del foco a la celda se mantuvo constante durante todos los experimentos (aproximadamente 4 cm) y la incidencia de la luz fue directa a la cara del electrodo frente a los otros dos electrodos que completaban el circuito (Esquema 1).



Esquema 1. Celda electroquímica dentro de una caja de Faraday, la distancia del foco a la celda se mantuvo constante durante todos los experimentos en aproximadamente 4 cm.

3. Resultados y discusión

3.1.1. Limpieza y activación del BDD mediante electrólisis en medio ácido

3.1.2. Caracterización electroquímica del BDD empleando $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$

Luego de electrolizar el electrodo en H_2SO_4 0,5 mol/L a una densidad de corriente $1{,}086\times10^{-4}$ mA por un tiempo de 30 minutos se caracterizó el electrodo. La Figura 1 muestra la respuesta electroquímica del BDD a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1}, frente al par redox $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 0,05 mmol L^{-1}. La constante heterogénea de transferencia de carga (k°) se determinó mediante la ecuación de Nicholson, Ecuación (1).

$$k^\circ = \frac{\Psi(\pi D_o F v)^{1/2}}{(RT)^{1/2}} \quad (1)$$

Donde Ψ función de la constante de velocidad heterogénea del electrón, D_O es la constante de difusión de la especie oxidada, F es constante de Faraday, v velocidad de barrido, R constante del gas ideal y T es la temperatura. El valor obtenido fue de $k^\circ = 1{,}78 \times 10^{-4}$ cm s^{-1}. Esto indica que el proceso redox es lento y cuasi-reversible.

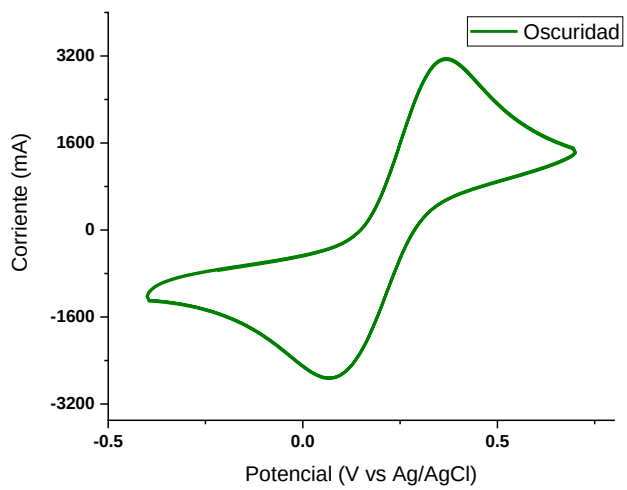


Figura 1. Respuesta voltamperométrica para el $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 0,05 mmol L^{-1} (ambos pares redox)

3.1.3. Voltamperometría cíclica en diferentes electrolitos en oscuridad, luz visible y luz ultravioleta

Al evaluar la respuesta de corriente en un rango de potenciales anódicos por VC, se observa que, al variar

el electrolito soporte, los perfiles voltamperométricos del BDD son diferentes, tanto en oscuridad, luz visible y UV, Figura 2. El potencial de oxidación al cual empieza un proceso faradaico se obtiene a partir del punto de inflexión en las VC, es decir empieza a incrementar la corriente cuando se barre en la dirección de oxidación (Alulema-Pullupaxi et al., 2021). . De esta manera, se puede establecer un rango de potenciales donde se espera inicie la producción de especies reactivas altamente oxidantes como el •OH, gracias a que la cinética de oxidación del agua es lenta en el BDD (Sharma et al., 2012).

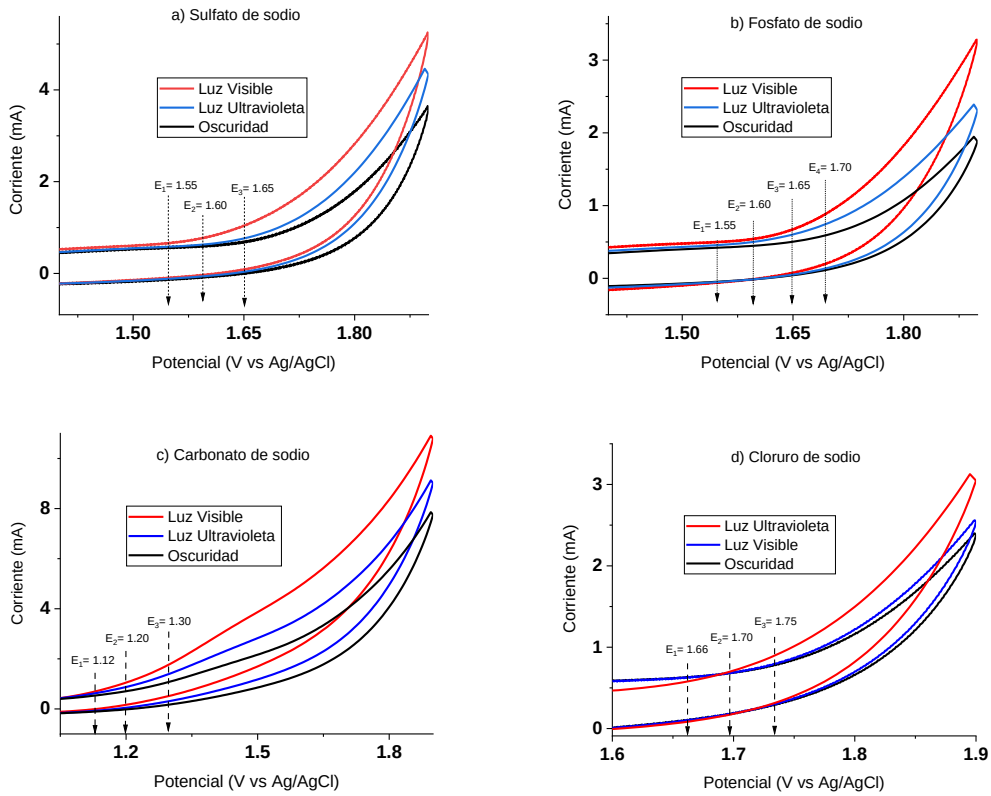


Figura 2. VC del BDD en diferentes condiciones: oscuridad, bajo incidencia de luz visible y ultravioleta en los siguientes electrolitos soporte con concentración 0,1 mol L^{-1} de a) Na_2SO_4, b) Na_3PO_4, c) Na_2CO_3 y d) NaCl.

En condiciones de oscuridad los perfiles voltamperométricos de cada electrolito soporte, no muestra alguna señal extra en el pico de oxidación que corresponda a impurezas que ocasionan cambios en la línea base de la corriente; por lo que, se obtuvo una mayor corriente para el Na_2CO_3 y menor corriente para el Na_3PO_4, que pueden ser resultado de la naturaleza del electrolito y el tipo de semiconductor. Las propiedades, composición y concentración del electrolito de soporte juegan un papel importante, ya que de esto depende su respuesta electroquímica (An et al., 2016). Entre las funciones del electrolito soporte se encuentra, reducir la caída de potencial óhmico en el sistema, que asegura que la doble capa eléctrica permanezca delgada con respecto a la capa de difusión generando una fuerza iónica uniforme, sin embargo, estas respuestas pueden cambiar en concentraciones altas que generan interferencias, señales faradaicas o adsorción en la superficie del electrodo, consecuentemente, se altera la cinética de transferencia de carga (Bard et al., 2022).

En condiciones de luz visible y UV, la luz es capaz de excitar a los electrones de la banda de valencia del semiconductor hacia la banda de conducción, lo que proporciona una energía adicional que genera una mayor señal de corriente en VC (Tian et al., 2020). De esta manera, cuando el BDD se incide con luz visible y UV, existe una mayor absorción de fotones y generación de portadores de carga, por lo que la corriente eléctrica fluirá con mayor facilidad a través del material (Ficek et al., 2016; M. Han & Jia, 2016). Además, el BDD tiene una bandgap de 5,0 a 5,5 eV, lo que facilita absorber y emite luz en el rango UV, visible e incluso en el infrarrojo según estudios ya realizados (Chen et al., 2022; K. Zhang et al., 2023). A incidir luz sobre el BDD se genera pares de electrón-hueco; los electrones excitados pueden participar en reacciones electroquímicas al igual que los huecos. Si se impone un valor de potencial simultáneamente a cuando se incide luz, los electrones puede ser extraído hacia el circuito externo, mientras que los huecos quedan disponibles para llevar adelante reacciones de oxidación, lo cual generaría cambios en la respuesta de corriente, la cual se denomina fotocorriente (Yang & Wang, 2018). Para evaluar la fotocorriente se tomaron varios potenciales, con base en la VC, en los cuales ya se genera corriente faradaica. En la Tabla 1 resume los potenciales evaluados para cada electrolito.

Tabla 1. Potenciales de los electrolitos definidos en voltamperometría cíclica para realizar fotocorriente transitoria

Electrolito	**Potenciales anódico**	**E_1** ($\mathbf{V}\ vs.\ \mathbf{Ag/AgCl}$)	**E_2** ($\mathbf{V}\ vs.\ \mathbf{Ag/AgCl}$)	**E_3** ($\mathbf{V}\ vs.\ \mathbf{Ag/AgCl}$)
Na_2SO_4		1,55	1,60	1,65
Na_3PO_4		1,55	1,60	1,70
Na_2CO_3		1,12	1,20	1,30

NaCl	1,66	1,70	1,75

3.2. Fotocorriente transitoria en los diferentes electrolitos

Se llevó a cabo la técnica de fotocorriente transitoria, para evaluar la actividad electroquímica del BDD y la estabilidad del electrolito, mediante la aplicación de una perturbación de potencial al electrodo de trabajo (BDD), con una respuesta de corriente a lo largo del tiempo ejecutado (Huang et al., 2022).

3.2.1. Fotocorriente transitoria del BDD en sulfato de sodio

Como se muestra en la Figura 3, la respuesta de fotocorriente en Na_2SO_4 se estudió en tres potenciales escogidos a partir de la VC, los resultados muestran un aumento considerable bajo iluminación y cae en gran medida cuando la luz esta apagada, lo que indica una respuesta de fotocorriente. La señal más estable y de mayor fotocorriente es de 1,65 V *vs.* Ag/AgCl con un incremento de 0,2561 mA en luz visible y 0,2977 mA en luz UV, respectivamente. Este aumento se debe al proceso fotoelectroquímico, que producen una acumulación de portadores de carga positivo en la interfase electrodo-electrolito, mientras mayor sea esta señal, indica que la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco disminuye, lo cual facilitaría reacciones redox en la superficie del electrodo (tenemos más huecos disponibles) (Zhao et al., 2019).

El papel principal del Na_2SO_4 es actuar como electrolito soporte, es decir, facilita el transporte de iones (corriente iónica) en la celda electroquímica (F. Zhang et al., 2020). Por otra parte, el Na_2SO_4 puede aumentar la conductividad iónica, dependiendo de su concentración, lo que facilita la transferencia de carga del proceso redox en estudio (Schalenbach et al., 2022).

Además, a partir del Na_2SO_4 se pueden formar los radicales sulfatos ($SO_4^{\bullet-}$; $E° = 2{,}6 - 3{,}5\ V$ vs SHE) y el persulfato ($S_2O_8^{2-}$) (Ganiyu & Martínez-Huitle, 2019). La posible reacción que ocurren en este medio se describe en las siguientes Ecuaciones 2, 3 y 4 (Cai et al., 2019). En la que el BDD se activa con luz visible o UV, los huecos generados son capases de oxidar el agua y producir radicales hidroxilos ($^{\bullet}OH$), $SO_4^{\bullet-}$ y $S_2O_8^{2-}$ como especie reactiva de sulfato (RSS, del inglés "reactive sulfate species"). Los $SO_4^{\bullet-}$ reaccionan con el agua para formar $^{\bullet}OH$, reacción 4. La ventaja del radical sulfato es que tiene una vida útil más larga (30-40×10^{-3} s) que el $^{\bullet}OH$ (10^{-9} s), por lo que contribuyen a la oxidación de contaminantes orgánicos en medios acuosos (Cai et al., 2018).

$$BDD + hv \rightarrow {}^{\cdot}OH + SO_4^{2-} \quad (2)$$

$$SO_4^{\bullet-} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow S_2O_8^{2-} \quad (3)$$

$$SO_4^{\cdot-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\cdot}OH + H^+ \quad (4)$$

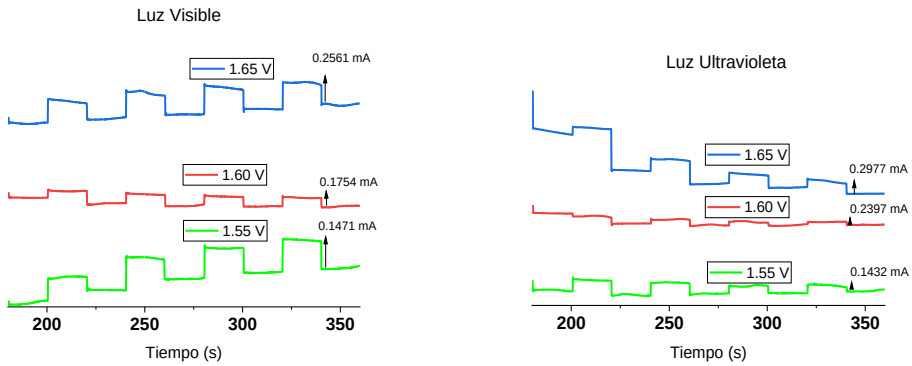


Figura 3. Fotocorriente transitoria del BDD en presencia de luz visible y ultravioleta en Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}

3.2.2. Fotocorriente transitoria del BDD en fosfato de sodio

Como se muestra en la figura 4 la fotocorriente transitoria medida en el electrodo BDD en solución de Na_3PO_4 0,1 mol L^{-1}, es estable a un potencial de 1,70 V con un incremento de fotocorriente de 0,0919 mA en luz visible y 0,0430 mA en luz ultravioleta. A partir del Na_3PO_4 se pueden generar los iones fosfato (PO_4^{3-}) y los $^{\cdot}OH$; cuando se ilumina el sistema, la luz puede excitar las especies presentes que pueden absorber la energía de los fotones y entrar en estados energéticos más altos favoreciendo la activación de reacciones redox y transformar en especies oxidantes (Rayaroth et al., 2023). Estas reacciones redox ocurren en la interfaz del electrolito y BDD, indicando que las especies reactivas generadas HPO_4^{2-}, participan bajo influencia de la luz, produciendo un aumento de fotocorriente transitoria (Fecko & Roizen, 2022).

Por otra parte, el Na_3PO_4 tiene la capacidad de regular el pH del sistema, ya que puede actuar como un tampón, por ejemplo, a pH ácido predomina el dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$), a pH moderadamente neutro es predominante el ion monohidrógeno fosfato (HPO_4^{2-}) y a pH alcalino superior a 12 es predominante el (PO_4^3) (Liu et al., 2019), que se presentan en las siguientes Ecuaciones 5 y 6 (Wang & Wang, 2020). En general, la producción de radicales $^{\bullet}OH$ suele ser más predominante en comparación con la formación de iones fosfato en el sistema fotoelectroquímico.

$$BDD + h\nu \rightarrow PO_4^{3-} + {}^{\cdot}OH \quad (5)$$

$$PO_4^{\cdot-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + {}^{\cdot}OH \quad (6)$$

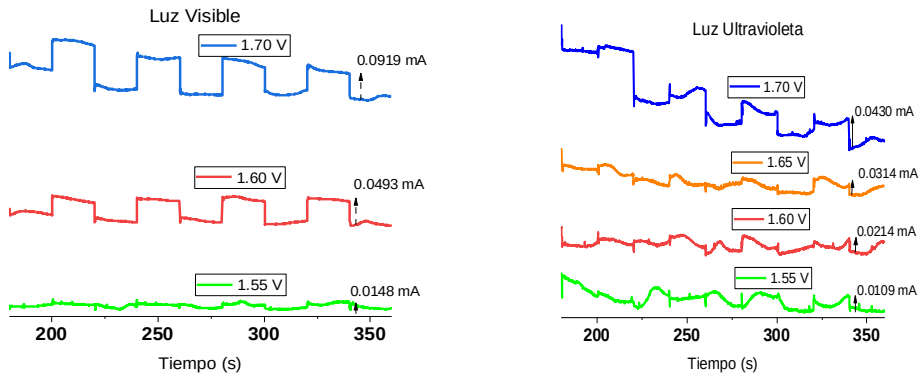


Figura 4. Respuesta electroquímica mediante fotocorriente transitoria del BDD en presencia de luz visible y ultravioleta en solución de Na_3PO_4 0,1 mol L-1

3.2.3. Fotocorriente transitoria del BDD en carbonato de sodio

Como se muestra en la figura 5, la respuesta electroquímica del Na_2CO_3 en fotocorriente fue más estable en el potencial de 1,20 V con una corriente de 0,1795 mA en luz visible y 0,3030 mA en luz ultravioleta. A diferencia de otros potenciales, la fotocorriente es baja e inestable porque las especies de carbonato pueden reaccionar directamente con la superficie del electrodo de BDD sin generar procesos electroquímicos activos, que conlleva a una generación de corriente fotoelectroquímica baja (Ganiyu & Gamal El-Din, 2020). Cabe recalcar que, entre todos los ensayos realizados, este fue uno de los potenciales mas bajos escogidos, incluso presentaron las fotocorrientes transitorias mas estables, en comparación con los otros electrolitos soporte. Cuando se aplicó condiciones de luz, se excitó especies presentes en el sistema fotoelectroquímico, como iones carbonato (CO_3^{2-}) lo que conduce a un considerable aumento de fotocorriente y generación de oxidantes más fuertes como percarbonato ($C_2O_6^{2-}$), que son parte fundamental en la electroquímica en los procesos de oxidación de agua (Y. Han et al., 2011; Patra et al., 2020). Sin embargo, el potencial redox de $(CO_3^{2-})/(CO_3^{\cdot-})$ y $(CO_3^{\cdot-} + H^+)/HCO_3^-$) son considerablemente más bajos que el de $^{\bullet}OH$, por lo que se considera que actúan como cocatalizadores en la oxidación del agua (Patra et al., 2020).

En la ecuación 7 y 8 se presenta el posible mecanismo para la generación de radicales a partir de medios carbonatados, en el que CO_3^{2-} posee una naturaleza altamente selectiva para la formación de radicales $^{\bullet}OH$, que aumenta la eficiencia y rapidez en degradación de una variedad de contaminantes (Rayaroth et al., 2023).

$$BDD + hv \rightarrow {}^{\bullet}OH + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\cdot -} \quad (7)$$

$$OH^{\cdot} + HCO_3^- \rightarrow OH^- + HCO_3^{\cdot} \quad (8)$$

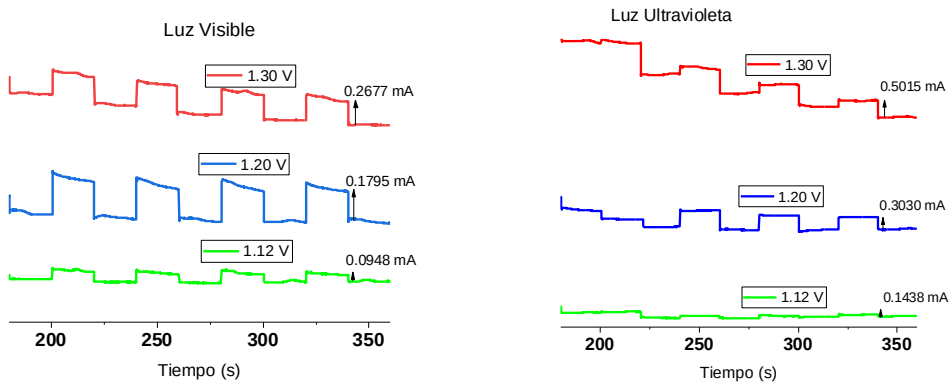


Figura 5. Respuesta electroquímica mediante fotocorriente transitoria del BDD en presencia de luz visible y ultravioleta en solución de Na_2CO_3 0,1 mol L^{-1}.

3.2.4. Fotocorriente transitoria del BDD en cloruro de sodio

Como se muestra en la Figura 6, la respuesta electroquímica del BDD en presencia de luz visible de NaCl 0,1 mol L^{-1} es más estable a un potencial 1,70 V con una corriente de 0,4323 mA, por lo que presenta una mayor fotocorriente indicando y mejor eficiencia de conversión (Hunge, Uchida, et al., 2021). Aunque no hay una señal estable para ninguno de los potenciales seleccionados con luz UV, Watts y Linden demostraron que el cloro presente en el sistema es activado por la luz UV por lo que es más efectiva la generación de especies reactivas de cloro (RCS, del inglés "reactive chlorine species") como el radical $^{\cdot}Cl$, producto de una fotólisis directa que es más eficaz que el $^{\bullet}OH$ (Watts & Linden, 2007).

En un medio de cloruros, las RCS se generan independientemente del material de electrodo, por lo en este caso, es probable que se oxidó eficazmente a Cl_2 con BDD, aunque se limitó la producción de especies de cloro activo (Ganiyu et al., 2021). Es importante enfatizar que las RCS participan activamente en la oxidación de contaminantes orgánicos y generalmente se encuentran en competencia con las especies reactivas de oxígeno (ROS, del inglés "reactive oxygen species") durante el tratamiento (Cho & Hoffmann, 2014).

Su reacción con Cl^- puede prevalecer a altas concentraciones donde se oxida a ClO^- por la presencia de $^{\bullet}OH$, después el ClO^- tiene la capacidad de reaccionar nuevamente para formar diferentes RCS, como se describe en las Ecuaciones de 9-12 (Cho & Hoffmann, 2014; Koo et al., 2019).

$$BDD + hv + Cl^- + {}^{\cdot}OH \rightarrow ClO^- + H^+ + e^- \quad (9)$$

$$ClO^- + {}^{\cdot}OH \rightarrow ClO_2^- + H^+ + e^- \quad (10)$$

$$ClO_2^- + {}^{\cdot}OH \rightarrow ClO_3^- + H^+ + e^- \quad (11)$$

$$ClO_3^- + {}^{\cdot}OH \rightarrow ClO_4^- + H^+ + e^- \quad (12)$$

En general, las RCS son Cl_2, HClO/ClO^-, $Cl^{\bullet}$ y $ClO_2^{\bullet}$, que mediante los estudios realizador y las respuestas obtenidas, el uso de luz visible y UV produce mayores procesos fotoelectroquímicos específicos que ocurren en este sistema con una mayor producción de radicales $^{\bullet}OH$ (Cho & Hoffmann, 2014; Koo et al., 2019).

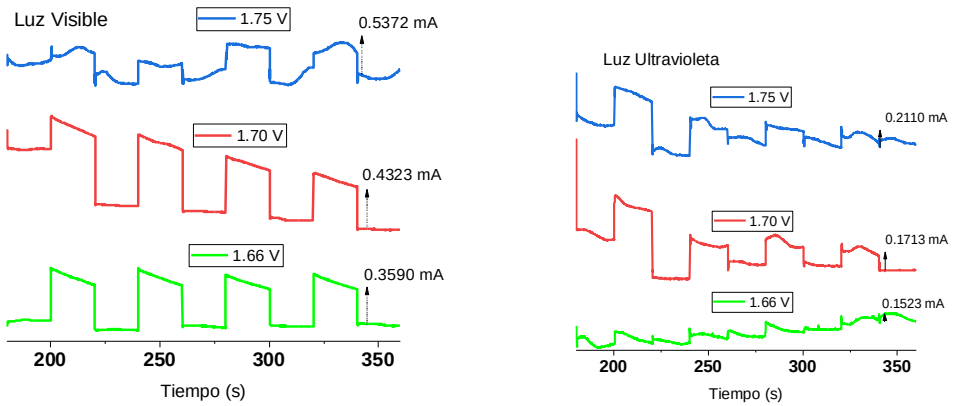


Figura 6. Respuesta electroquímica mediante fotocorriente transitoria del BDD en presencia de luz visible y ultravioleta en solución de NaCl 0,1 mol L^{-1}

En resumen, en la figura 4 y 6 con luz UV no hay señales estables de corriente en el electrodo BDD, esto puede indicar que el material no está generando energía eléctrica a partir de la luz que incide sobre él, o que la eficiencia de conversión de luz a energía eléctrica es muy baja. Hay varias razones por las que no se puede observar una señal de corriente transitoria en un electrodo BDD, como la falta de iluminación adecuada, la ausencia de portadores de carga o una movilidad insuficiente de los portadores de carga (Hunge, Yadav, et al., 2021). Por otra parte, si los portadores de carga no están presentes en el material, se puede deber a una deficiencia en el dopaje, por lo que la construcción del electrodo influye mucho en las respuestas de fotocorriente transitoria (Espinola-Portilla et al., 2017).

En general, las diversas respuestas que se obtuvo en la fotocorriente transitoria se deben a la naturaleza del electrolito y la interacción que tienen los iones del electrolito con la superficie del electrodo, porque

de esto dependerá su cinética y estabilidad de los estados excitados por su participación como mediadores en las reacciones redox. Por lo que es importante el estudio y comprensión del rol de los iones presentes en los sistemas fotoelectroquímicos, ya que existen especies reactivas que se pueden generar de una forma más eficaz con luz, que por la reacción del $^{\bullet}OH$, como es el ejemplo del NaCl y Na_2SO_4.

Además, la respuesta de fotocorriente transitoria también proporciona información sobre la movilidad de los portadores de carga en el electrodo BDD, por lo que, si se obtiene una fotocorriente alta, indica una alta movilidad de los portadores de carga y mayor eficiencia en la generación de energía eléctrica, que permite fluidez a través del material y al mismo tiempo, no haya resistencia eléctrica (Hunge, Yadav, et al., 2021). Sin embargo, se necesita mayores estudios, que permitan identificar las especies reactivas que se generan en el medio, como puede influir en presencia de luz visible y UV, y su participación en la degradación de contaminantes orgánicos.

Conclusión

En el presente trabajo se estudió el comportamiento fotoelectroquímico del electrodo de Diamante Dopado con Boro (BDD) mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría con mediciones de fotocorriente en condiciones de luz visible y UV en diferentes electrolitos soporte. Los resultados de la fotocorriente transitoria del electrodo BDD a diferentes potenciales de oxidación demostraron que en el Na_2CO_3 se generó una mínima respuesta de fotocorriente de 0,2677 mA en condiciones de luz visible y una máxima respuesta de fotocorriente de 0,5372 mA para NaCl.

No obstante, este estudio puede ser aplicado en tecnologías como la fotoelectrocatálisis que permite la degradación de compuestos orgánicos y que este no solo sea manejado por la producción de $^{\bullet}OH$, sino por otras especies reactivas que se pueden generar en el medio por efecto de la luz. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta los siguientes factores como: intensidad de la luz o falta de iluminación adecuada, potenciales aplicados, electrolito y/o la ausencia de portadores de carga o una movilidad insuficiente de los portadores de carga.

Por lo tanto, este estudio servirá para futuras investigaciones en las que se podría seleccionar el electrolito, potencial óptimo y luz que beneficie a la degradación de compuestos orgánicos como alternativa híbrida en que se aprovechen energías renovables.

Agradecimiento

Los autores de esta investigación agradecen a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE)-Escuela de Ciencias Químicas y al Grupo de Electroquímica Fundamental y Aplicada.

4. Referencias

Alulema-Pullupaxi, P., Fernández, L., Debut, A., Santacruz, C. P., Villacis, W., Fierro, C., & Espinoza-Montero, P. J. (2021). Photoelectrocatalytic degradation of glyphosate on titanium dioxide synthesized by sol-gel/spin-coating on boron doped diamond (TiO2/BDD) as a photoanode. *Chemosphere*, *278*, 130488. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130488

An, S. J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S., & Wood, D. L. (2016). The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. In *Carbon* (Vol. 105, pp. 52–76). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008

Bard, A., Faulkner, L., & White, H. (2022). *Electrochemical Methods*.

Cai, J., Niu, T., Shi, P., & Zhao, G. (2019). Boron-Doped Diamond for Hydroxyl Radical and Sulfate Radical Anion Electrogeneration, Transformation, and Voltage-Free Sustainable Oxidation. *Small*, *15*(48). https://doi.org/10.1002/smll.201900153

Cai, J., Zhou, M., Liu, Y., Savall, A., & Groenen Serrano, K. (2018). Indirect electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate. *Chemosphere*, *204*, 163–169. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.004

Chen, P., Mu, Y., Chen, Y., Tian, L., Jiang, X. H., Zou, J. P., & Luo, S. L. (2022). Shifts of surface-bound •OH to homogeneous •OH in BDD electrochemical system via UV irradiation for enhanced degradation of hydrophilic aromatic compounds. *Chemosphere*, *291*, 132817. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132817

Cho, K., & Hoffmann, M. R. (2014). Urea degradation by electrochemically generated reactive chlorine species: Products and reaction pathways. *Environmental Science and Technology*, *48*(19), 11504–11511. https://doi.org/10.1021/es5025405

Espinola-Portilla, F., Navarro-Mendoza, R., Gutiérrez-Granados, S., Morales-Muñoz, U., Brillas-Coso, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2017). A simple process for the deposition of TiO2 onto BDD by electrophoresis and its application to the photoelectrocatalysis of Acid Blue 80 dye. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *802*, 57–63. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.041

Espinoza-Montero, P. J., Alulema-Pullupaxi, P., Frontana-Uribe, B. A., & Barrera-Diaz, C. E. (2022). Electrochemical production of hydrogen peroxide on Boron-Doped diamond (BDD) electrode. In *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (Vol. 26, Issue 3). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.100988

Fecko, C., & Roizen, J. (2022). *Forty-Third DOE Solar Photochemistry P.I. Meeting.*

Ficek, M., Sobaszek, M., Gnyba, M., Ryl, J., Gołuński, Smietana, M., Jasiński, J., Caban, P., & Bogdanowicz, R. (2016). Optical and electrical properties of boron doped diamond thin conductive films deposited on fused silica glass substrates. *Applied Surface Science*, *387*, 846–856. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.165

Ganiyu, S. O., & Gamal El-Din, M. (2020). Insight into in-situ radical and non-radical oxidative degradation of organic compounds in complex real matrix during electrooxidation with boron doped diamond electrode: A case study of oil sands process water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, *279*. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119366

Ganiyu, S. O., & Martínez-Huitle, C. A. (2019). Nature, Mechanisms and Reactivity of Electrogenerated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment. In *ChemElectroChem* (Vol. 6, Issue 9, pp. 2379–2392). Wiley-VCH Verlag. https://doi.org/10.1002/celc.201900159

Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. In *Current Opinion in Electrochemistry* (Vol. 27). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678

Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic

pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *31*, 1–35. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2017.01.005

Green, S. J., Mahe, L. S. A., Rosseinsky, D. R., & Winlove, C. P. (2013). Potential and ph dependence of photocurrent transients for boron-doped diamond electrodes in aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, *107*, 111–119. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.153

Han, M., & Jia, J. (2016). 3D Bi2S3/TiO2 cross-linked heterostructure: An efficient strategy to improve charge transport and separation for high photoelectrochemical performance. *Journal of Power Sources*, *329*, 23–30. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.069

Han, Y., Qiu, J., Miao, Y., Han, J., Zhang, S., Zhang, H., & Zhao, H. (2011). Robust TiO2/BDD heterojunction photoanodes for determination of chemical oxygen demand in wastewaters. *Analytical Methods*, *3*(9), 2003–2009. https://doi.org/10.1039/c1ay05193h

Huang, J., Meng, A., Zhang, Z., Ma, G., Long, Y., Li, X., Han, P., & He, B. (2022). Porous BiVO4/Boron-Doped Diamond Heterojunction Photoanode with Enhanced Photoelectrochemical Activity. *Molecules*, *27*(16). https://doi.org/10.3390/molecules27165218

Hunge, Y. M., Uchida, A., Tominaga, Y., Fujii, Y., Yadav, A. A., Kang, S. W., Suzuki, N., Shitanda, I., Kondo, T., Itagaki, M., Yuasa, M., Gosavi, S., Fujishima, A., & Terashima, C. (2021). Visible light-assisted photocatalysis using spherical-shaped bivo4 photocatalyst. *Catalysts*, *11*(4). https://doi.org/10.3390/catal11040460

Hunge, Y. M., Yadav, A. A., Khan, S., Takagi, K., Suzuki, N., Teshima, K., Terashima, C., & Fujishima, A. (2021). Photocatalytic degradation of bisphenol A using titanium dioxide@nanodiamond composites under UV light illumination. *Journal of Colloid and Interface Science*, *582*, 1058–1066. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.102

Koo, M. S., Chen, X., Cho, K., An, T., & Choi, W. (2019). In Situ Photoelectrochemical Chloride Activation Using a WO3 Electrode for Oxidative Treatment with Simultaneous H2 Evolution under Visible Light. *Environmental Science and Technology*, *53*(16), 9926–9936. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02401

Liu, Z. C., Liu, D. X., Luo, S. T., Wang, W. T., Liu, Z. J., Yang, A. J., Rong, M. Z., Chen, H. L., & Kong, M. G. (2019). The effect of pH on the aqueous reactive species in sodium phosphate buffers induced by surface air discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *52*(41). https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab2f07

Macpherson, J. V. (2015). A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*(5), 2935–2949. https://doi.org/10.1039/c4cp04022h

McCreery, R. L. (2008). Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. In *Chemical Reviews* (Vol. 108, Issue 7, pp. 2646–2687). https://doi.org/10.1021/cr068076m

Patel, K., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (1992). Photoelectrochemical investigations on boron-doped chemically vapour-deposited diamond electrodes. In *J-Photochem. PhotobioL A : Chem* (Vol. 65).

Patra, S. G., Mizrahi, A., & Meyerstein, D. (2020). The Role of Carbonate in Catalytic Oxidations. *Accounts of Chemical Research*, *53*(10), 2189–2200. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00344

Pleskov, Y. V, Akharova, A. Y. S., Krotova, M. D., Bouilov, L. L., & Spitsyn, B. V. (1987). *PHOTOELECFROCHEMICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR DIAMOND* * (Vol. 228). Elsevier Sequoia S.A.

Rayaroth, M. P., Boczkaj, G., Aubry, O., Aravind, U. K., & Aravindakumar, C. T. (2023). Advanced Oxidation Processes for Degradation of Water Pollutants—Ambivalent Impact of Carbonate Species: A Review. In *Water (Switzerland)* (Vol. 15, Issue 8). MDPI. https://doi.org/10.3390/w15081615

Schalenbach, M., Durmus, Y. E., Tempel, H., Kungl, H., & Eichel, R. A. (2022). Ion transport and limited currents in supporting electrolytes and ionic liquids. *Scientific Reports*, *12*(1). https://doi.org/10.1038/s41598-022-10183-2

Sharma, P., Jha, A. B., Dubey, R. S., & Pessarakli, M. (2012). Reactive Oxygen Species, Oxidative

Damage, and Antioxidative Defense Mechanism in Plants under Stressful Conditions. *Journal of Botany*, *2012*, 1–26. https://doi.org/10.1155/2012/217037

Sigcha-Pallo, C., Peralta-Hernández, J. M., Alulema-Pullupaxi, P., Carrera, P., Fernández, L., Pozo, P., & Espinoza-Montero, P. J. (2022). Photoelectrocatalytic degradation of diclofenac with a boron-doped diamond electrode modified with titanium dioxide as a photoanode. *Environmental Research*, *212*. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113362

Terashima, C., Hishinuma, R., Roy, N., Sugiyama, Y., Latthe, S. S., Nakata, K., Kondo, T., Yuasa, M., & Fujishima, A. (2016). Charge Separation in TiO2/BDD Heterojunction Thin Film for Enhanced Photoelectrochemical Performance. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *8*(3), 1583–1588. https://doi.org/10.1021/acsami.5b10993

Tian, H. K., Jalem, R., Gao, B., Yamamoto, Y., Muto, S., Sakakura, M., Iriyama, Y., & Tateyama, Y. (2020). Electron and Ion Transfer across Interfaces of the NASICON-Type LATP Solid Electrolyte with Electrodes in All-Solid-State Batteries: A Density Functional Theory Study via an Explicit Interface Model. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *12*(49), 54752–54762. https://doi.org/10.1021/acsami.0c16463

Wang, J., & Wang, S. (2020). Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 401). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158

Watts, M. J., & Linden, K. G. (2007). Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water. *Water Research*, *41*(13), 2871–2878. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.03.032

Yang, X., & Wang, D. (2018). Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. In *ACS Applied Energy Materials* (Vol. 1, Issue 12, pp. 6657–6693). American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345

Zhang, F., Sun, Z., & Cui, J. (2020). Research on the mechanism and reaction conditions of electrochemical preparation of persulfate in a split-cell reactor using BDD anode. *RSC Advances*, *10*(56), 33928–33936. https://doi.org/10.1039/d0ra04669h

Zhang, K., Zhang, K., Ma, Y., Wang, H., Shao, J., Li, M., Shao, G., Fan, B., Lu, H., Xu, H., Zhang, R., & Shi, H. (2023). Construction of Z-Scheme TiO2/Au/BDD Electrodes for an Enhanced Electrocatalytic Performance. *Materials*, *16*(2). https://doi.org/10.3390/ma16020868

Zhao, L., Wei, J., Li, Y., Han, C., Pan, L., & Liu, Z. (2019). Photoelectrochemical performance of W-doped BiVO4 photoanode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*(24), 21425–21434. https://doi.org/10.1007/s10854-019-02521-4