

Estudio Comparativo de los Parámetros Cinéticos del Sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en Carbón Vítreo y Diamante Dopado con Boro, Mediante Voltamperometría de Corriente Muestrada y Disco Rotatorio

PATRICIO J. ESPINOZA-MONTERO^{a*}, BERNARDO A. FRONTANA-URIBE^a

^a Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Laboratorio de Electroquímica, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM (CCIQS-UAEMéx-UNAM), Carretera Toluca-Atzacmulco Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca-Estado de México, México. Tel: +(52) (722) 2766610 ext 7728.

*Correspondencia: patoespinozamon@hotmail.com

Recibido: 18 de mayo del 2012 / Aceptado: 06 de octubre de 2013

Resumen

Se llevó a cabo un estudio comparativo de los parámetros cinéticos tanto para la oxidación como para la reducción del sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en un electrodo de disco rotatorio de diamante dopado con boro (RDE-BDD, por siglas en inglés) y un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (RDE-VC, por sus siglas en inglés) mediante voltamperometría lineal y voltamperometría de corriente muestrada, y se compararon ambas técnicas. Los resultados encontrados muestran que las dos técnicas son complementarias para sistemas cuasi-reversibles. Además, los resultados obtenidos sobre un electrodo de BDD se compararon con datos informados en la literatura reportados mediante voltamperometría cíclica en régimen estacionario. Se demostró la importancia del control de transferencia de masa durante los experimentos de estudio cinético del sistema en estudio.

Palabras clave: BDD, parámetros cinéticos, electrodo de disco rotatorio, voltamperometría de corriente muestrada.

Comparative Kinetic Study of Redox System $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ on Glassy Carbon and Boron-Doped Diamond, by Sampled-Current Voltammetry and Rotating Disk Voltammetry

Abstract

Kinetic parameters of the redox system $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ were determined for oxidation and reduction processes on a rotating disk electrode of boron-doped diamond (RDE-BDD) and a rotating disk electrode of vitreous carbon (RDE-VC) by linear voltammetry. The sampled-current voltammetry was obtained from a chronoamperometric experiment and the kinetic parameters determined by this technique were compared with those from RDE. The results obtained show that the two techniques are complementary and a final comparison with results by cyclic voltammetry at stationary electrode system was done. It was demonstrated the importance of the mass transfer control during the kinetic study experiments of the system.

Key words: BDD, kinetic parameters, rotating disk electrode, sampled-current voltammetry.

1. Introducción

En la actualidad el electrodo de BDD es conocido por sus propiedades particulares tanto químicas como físicas, y su gama de aplicaciones en diferentes ámbitos. Las propiedades relevantes que presenta este electrodo son: elevada dureza ($1 \times 10^4 \text{ kg mm}^{-2}$), alta movilidad

de cargas ($2200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), alta conductividad térmica ($2600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), movilidad de huecos ($1600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), entre otras [1,2]. Los electrodos de BDD actualmente ha incursionado en potenciales aplicaciones como: la química analítica a microescala [3], producción de

oxidantes fuertes [4], tratamiento de aguas residuales [5], entre otras. Dentro de todas estas aplicaciones el estudio de los parámetros cinéticos de cada reacción sobre este material de electrodo es motivo de varios estudios, con el fin de proponer los posibles mecanismos con que operan las reacciones electroquímicas en este electrodo (BDD). En la actualidad existen dos artículos donde se estudian los parámetros cinéticos del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre BDD con distintos niveles de dopados, estos estudios se han realizado mediante voltamperometría cíclica sin control de la transferencia de masa [6,7]. En el presente trabajo se muestra un estudio de los parámetros cinéticos del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ mediante voltamperometría lineal acoplada a un electrodo de disco rotatorio (VL-RDE) y voltamperometría de corriente muestreada, utilizando como electrodos de trabajo un electrodo BDD-RDE y un VC-RDE.

2. Parte experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un potencios-tato AUTOLAB PG-30 acoplado a una computadora y controlado por un software GPES versión 4.9. Se utilizó una celda de tres electrodos temostastada y se controló la temperatura a $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ para todos los experimentos. Se utilizó como electrodos de trabajo un BDD-RDE (0.73 cm^2) (METAKEM GmbH) y un VC-RDE (1.2 cm^2), como contra electrodo (CE) se utilizó un alambre de Pt y como electrodo de referencia (ER) un electrodo de calomel saturado (SCE) (todos los valores de potencial en este trabajo están referidos a este electrodo). En todos los experimentos se utilizaron concentraciones iguales $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ del par redox $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ preparado en una solución que contiene 1.0 M de KCl como electrólito soporte, todas las disoluciones fueron preparadas en agua desionizada ($18 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$). Antes de cada medición se burbujeó por 15 min con $\text{N}_{2(\text{g})}$ 99.99990% de pureza para eliminar el $\text{O}_{2(\text{g})}$ disuelto en el medio, además se mantuvo en atmósfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$ la celda durante el experimento. La caída óhmica fue compensada utilizando el mismo software del equipo mediante compensación por retroalimentación positiva (IR-compensation by Positive feedback) (antes de cada medición ($\sim 90 \text{ ohms}$ para el electrodo de BDD y $\sim 5 \text{ ohms}$ para el electrodo de VC).

2.1. Determinación del área electroactiva del electrodo de BDD y del electrodo de VC

Aplicando la ecuación de Levich (ecuación 1)[8] a los datos colectados mediante VL-DR, se determinó el área electroactiva del BDD-RDE y del VC-RDE, el intervalo de velocidades angulares (ω) que se utilizó fue de 400 rpm a 3000 rpm . En todos los experimentos la concentración del par redox $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ fueron iguales ($4 \times 10^{-3} \text{ M}$).

$$I_l = 0.620nFAcD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones que intervienen en la reacción ($n = 1$), F es la constante de Faraday (96485 C/mol), A es el área electroactiva de electrodo, c es la concentración de la especie electroactiva ($4 \times 10^{-3} \text{ M}$), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva ($DK_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) y $DK_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 6.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) que se asumen constantes [8], ν es la viscosidad cinemática que para el caso de soluciones ideales es de $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$, ω ($\omega = 2\pi N/60$ donde N es el número de revoluciones por minuto) es la velocidad angular del electrodo de disco rotatorio en rad/s .

2.2. Método de Iwasita para el cálculo de los parámetros cinéticos

Para el uso de esta metodología [9], 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:

$$I_{rev} = \frac{I_{lim^a} [1 - \exp(-nF\eta/RT)]}{1 + (I_{lim^a}/I_{lim^c}) \exp(-nF\eta/RT)} \quad (2)$$

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

$$u^a = \frac{I_{rev}}{I} - 1 \quad (3)$$

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

$$u^a = \frac{I_{lim^a}/A}{[j_0 \exp(anF\eta/RT)] \left[1 + \frac{I_{lim^a}}{I_{lim^c}} \exp(anf\eta/RT) \right]} \quad (4)$$

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

La corriente reversible y el parámetro u 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 [10]:

$$-\ln u^a = -\ln \frac{I_{lim}^a}{Aj_0} + \frac{\alpha nF\eta}{RT} \quad \text{para } \eta \gg \frac{RT}{F} \quad (5)$$

y

$$-\ln u^c = -\ln \frac{I_{lim}^c}{Aj_0} + \frac{\beta nF\eta}{RT} \quad \text{para } \eta \ll -\frac{RT}{F} \quad (6)$$

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.

2.3. Determinación de los parámetros cinéticos mediante voltamperometría de corriente muestrada

Utilizando cronoamperometría de doble pulso, se construyó voltamperogramas de corriente muestrada [8] para la oxidación y reacción del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en las mismas condiciones anteriores, de las curvas obtenidas se encontraron los parámetros cinéticos tanto para la oxidación como la reducción utilizando la ecuación de Tafel.

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta ;$$

Ecuación para un proceso catódico (7)

$$\ln j = \ln j_0 + \frac{\beta nF}{2.3RT} \eta ;$$

Ecuación para un proceso anódico (8)

Los coeficientes de transferencia de carga α y β se obtuvieron a partir de las pendientes tanto para la rama catódica como para la rama anódica y los valores de j_0 , se obtuvieron de las intersecciones de las curvas con el sobrepotencial cero de acuerdo a la ecuaciones 7 y 8.

3. Resultados y discusiones

Las curvas obtenidas mediante VL-RDE (figura 1 y 2) nos muestran que en valores de sobrepotenciales bajos, las formas de las curvas están dadas por la cinética de electrotransferencia y son descritos por la ecuación de Tafel (ecuaciones 7 y 8). A elevados sobrepotenciales la transferencia electrónica es muy rápida y el flujo de carga es limitado por la difusión de las especies electroactivas hacia el electrodo. El transporte de masa se puede modificar incrementando ω , al aumentar ω estamos llevando una mayor cantidad de especie electroactiva a la superficie del electrodo y por lo tanto la electrotransformación ocurre a una mayor velocidad donde la corriente comienza a ser constante, la cual se le conoce como la corriente límite, que se manifiesta por su independencia con el potencial impuesto y está relacionada mediante la ecuación de Levich (ecuación 1). Utilizando los datos obtenidos de corriente límite tanto catódico como anódico, se determinó el área electroactiva para los dos electrodos de trabajo (Tabla 1). Esto fue posible debido a que un ajuste lineal j_{lim} vs. $\omega^{1/2}$ cumple con la ecuación de Levich (insertos de la figura 1 y 2).

Tabla 1. Área geométrica y electroactiva obtenidas de acuerdo a la ecuación de Levich para el electrodo de disco rotatorio de BDD y de CV (BDD-RDE y GC-RDE).

Electrodo	Área Geom. / cm ²	Área Electroac. / cm ²
BDD-RDE	0.11	0.73
GC-RDE	0.13	1.18

El coeficiente de transferencia de carga α es una medida de la fracción de potencial aplicado al electrodo, que se utiliza para aumentar la energía libre de los electrones de la especie electroactiva, hasta que forme un complejo activado que sea capaz de transferir un electrón a la especie oxidada y de esta manera obtener el producto reducido. Mientras que β es la fracción de energía análoga para la barrera de oxidación. En el caso de una reacción en un solo paso, o cuando el paso inicial es una transferencia de carga y al mismo tiempo es el paso limitante, y sin complicaciones por transferencia de masa, entonces β es igual a α y la sumas $\alpha + \beta$ puede ser igual a 1 (caso hipotético). Cuando $\alpha + \beta$ es diferente de 1 es decir $\alpha \neq \beta \neq 0.5$, esto nos indica que la electrotransferencia se lleva

cabo de una manera complicada y que el potencial aplicado no solo es utilizado para la activación de la especie electroactiva, sino que está siendo utilizado para otros procesos tales como: adsorción, desorción o modificación de la esfera de coordinación que son procesos que están involucrados en la transferencia de carga heterogénea. Como consecuencia un sistema con valor de α grande (mayores a 0.5) necesita pequeños sobrepotenciales para que la reacción se realice y un sistema con un α pequeño (menores a 0.5) necesita sobrepotenciales mayores para que la reacción se lleve a cabo. Los resultados obtenidos en los dos electrodos de trabajo (BDD y VC) se muestran en la Tabla 2, donde los valores de α y β obtenidos mediante las técnicas de voltamperometría de corriente muestreada y voltamperometría lineal acoplada a un RDE difieren muy poco entre sí, en un mismo material de electrodo. Este tendencia también se puede observar si se cambia el material de electrodo, lo que nos lleva a proponer a la voltamperometría de corriente muestreada como técnica complementaria a la de disco rotatorio para la determinación de los parámetros cinéticos de una reacción electroquímica. De acuerdo a los valores de α , β , j_0 y k° (Tabla 1) la reacción de reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ es más lenta cuando se lleva a cabo en un electrodo de BDD, mientras que el proceso de oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es ligeramente más rápido en un electrodo de BDD comparado con VC, lo cual se puede constatar plenamente en la Figura 4.

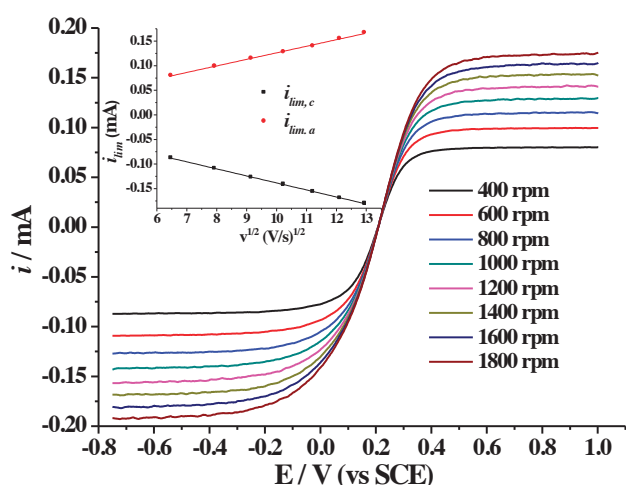


Figura 1. Voltamperograma del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ obtenido mediante VL-RDE, ET = BDD, CE = Pt, $v = 5 \text{ mV/s}$, KCl 1.0 M.

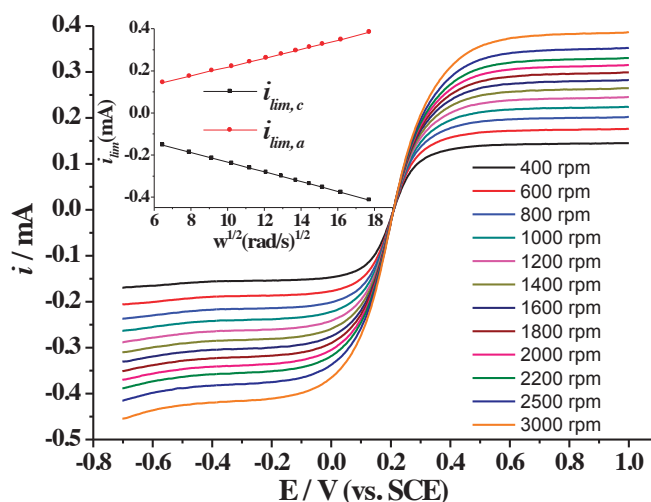


Figura 2. Voltamperograma del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ obtenido mediante VL-RDE, ET = CV, CE = Pt, $v = 5 \text{ mV/s}$, KCl 1.0 M.

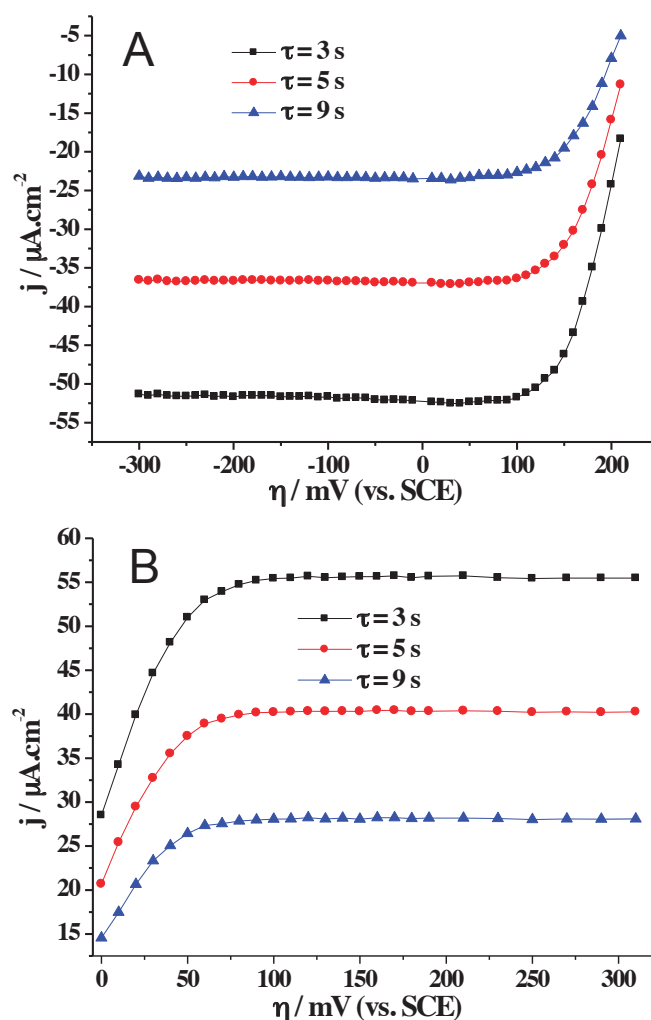


Figura 3. Voltamperogramas de corriente muestreada para reducción (A) y oxidación (B) del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ obtenidos mediante cronopotenciometría, ET = BDD, CE = Pt, tiempo de duración del pulso 10 s, tiempo de muestreo 3 s, KCl 1.0 M

La densidad de corriente de intercambio j_0 ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) es la velocidad de intercambio de electrones en el equilibrio, el equilibrio significa el momento en el que la oxidación y la reducción proceden a una misma velocidad, j_0 es característica de una reacción electroquímica dada, donde participan tres elementos fundamentales: la especie electroactiva, el solvente y el electrodo, es decir j_0 se puede modificar para una misma reacción cuando cambiamos la naturaleza del electrodo o cuando alteramos la esfera de coordinación (cambiando el pH) en una reacción de esfera interna. Cuando tenemos valores parecidos de j_0 en diferentes materiales de electrodo podemos decir que esta reacción es independiente del material de electrodo. En este trabajo j_0 siempre fue ligeramente mayor para el VC como podemos ver en la tabla 2, lo que nos indica que la velocidad de la reacción en el VC es mayor con respecto al BDD.

Tabla 2. Parámetros cinéticos mediante voltamperometría de corriente muestrada (SCV) y mediante electrodo de disco rotatorio RDE, en diamante dopado con boro (BDD) y carbón vítreo (VC) utilizando el área ^aelectroactiva y el área ^bgeométrica

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	α	β	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$	$k^\circ / \text{cm s}^{-1}$
BDD-RDE	0.40	0.60	^a 4.90×10^{-4}	^a 0.014
			^b 7.28×10^{-5}	^b 0.002
BDD-SCV	0.38	0.62	^a 7.56×10^{-4}	^a 0.022
			^b 8.05×10^{-5}	^b 0.002
GC-RDE	0.45	0.55	^a 8.41×10^{-3}	0.190
			^b 7.45×10^{-4}	0.020
GC-SCV	0.44	0.56	^a 5.74×10^{-5}	0.002
			^b 5.76×10^{-4}	0.015

El valor obtenido para los coeficientes α y β nos indica que no toda la energía que se aplica a través de la diferencia de potencial, está siendo utilizado para llevar a cabo la reacción.

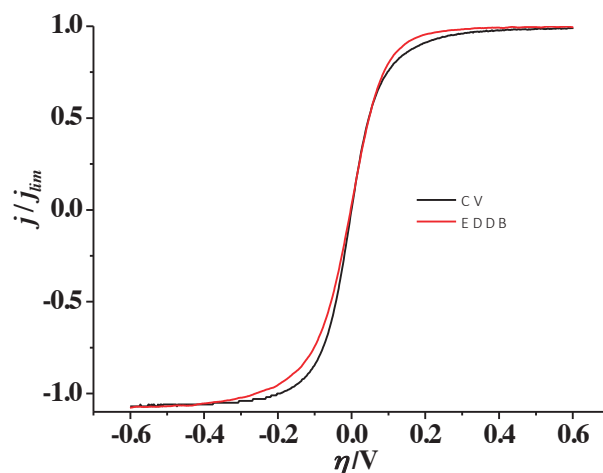


Figura 4. Voltamperograma del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-6} M en VC y en BDD a 400 rpm

La constante heterogénea de transferencia de carga k° es ligeramente mayor en el VC, lo cual es de esperarse ya que k° está ligado a la j_0 . El área de la superficie catalítica del electrodo influye significativamente el momento de calcular los parámetros cinético, como se pudo demostrar (ver Tabla 2) el área geométrica medida manualmente no es igual al área electroactiva obtenida mediante la ecuación de Levich, siendo este un tema de varia discusiones previamente reportadas, la reproducibilidad de dichos parámetros cinéticos al ser función del área del electrodo, esta a su vez en los materiales carbonosos automáticamente es función de del tipo de limpieza de la superficie del electrodo, de la terminaciones superficiales (hidrógeno u oxígeno), del tamaño del cristal en la superficie (nanocristalina, microcristalina, ultramicrocristalina), de la forma cristalina, del tipo de grupos funcionales en la superficial (C-O-C, C=O, C-OH, COOH, etc.) [11].

4. Conclusiones

En el presente trabajo se determinaron los parámetros cinéticos del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ para el electrodo de BDD y para el VC mediante voltamperometría de co-

riente muestreada y electrodo de disco rotatorio, de acuerdo los resultados obtenidos estas dos técnicas se pueden considerar complementarias en la determinación de dichos parámetros. Sin embargo, para un laboratorio que no tenga la instrumentación necesaria para la técnica de RDE, se puede tener una buena aproximación con voltamperometría de corriente muestreada. Mediante las dos metodologías se demostró que la velocidad de reducción es ligeramente más lenta en el electrodo de BDD con respecto al VC mientras que para el proceso de oxidación la reacción es ligeramente más lenta en VC que en BDD. De acuerdo a lo informado en la literatura para el electrodo de BDD en régimen de difusión no controlado los valores de α y β son menores a 0.2, mientras que en nuestro caso en régimen de

difusión controlada estos valores son mayores o iguales a 0.35, esto nos indica que en régimen de difusión no controlada existen mayores complicaciones en los procesos redox. El área de la superficie que interviene en los procesos electroquímicos, es un variable que se debe tener muy en cuenta el momento de calcular los parámetros cinéticos, ya que ésta, tiene una influencia significativa si no está muy bien determinada, y los valores reportados pueden ser erróneos.

Agradecimientos

Los autores extendemos el reconocimiento al CONACYT por la beca y a la UNAM por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación con el proyecto PAPIIT-IN202011

Referencias

- [1] Kraft, A. (2007) Doped Diamond: A Compact Review on a New Versatile Electrode Material, *International Journal of Electrochemical Science* 2: 355-385.
- [2] Panizza, M., Cerisola, G. (2005) Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochimica Acta* 51: 191-199.
- [3] Hu, J., Holt, K.B., Foord, J.S. (2009) Focused Ion Beam Fabrication of Boron-Doped Diamond Ultramicroelectrodes, *Analytical Chemistry* 81: 5663-5670.
- [4] Joowook, L., Yasuaki, E., Akira, F., Su-Moon, P. (2004) Electrochemical Oxidation of Mn²⁺ on Boron-Doped Diamond Electrodes with Bi³⁺ Used as an Electron Transfer Mediator, *Journal of The Electrochemical Society* 151: E265-E270.
- [5] Comninellis, M.P.E.B.C. (2008) Application of Boron-Doped Diamond Electrodes for Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Engineering and Management* 18: 139-153
- [6] Pleskov, Y.V., Evstefeeva, Y.E., Krotova, M.D., Laptev, A.V. (1999) Synthetic semiconductor diamond electrodes: a study of electrochemical behavior of boron-doped single crystals grown at a high temperature and high pressure, *Electrochimica Acta* 44: 3361-3366.
- [7] Modestov, A.D., Evstefeeva, Y.E., Pleskov, Y.V., Mazin, V.M., Varnin, V.P., Teremetskaya, I.G. (1997) Synthetic semiconductor diamond electrodes: kinetics of some redox reactions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 431: 211-218.
- [8] Bard, A.J., Faulkner, L.R. (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- [9] Iwasita, T., Schmickler, W., Herrmann, J., Vogel, U. (1983) The Kinetic Parameters of the Fe(CN)₆^{3-/4-} Redox System, *Journal of The Electrochemical Society* 130: 2026-2032.
- [10] Gil, A.F., Galicia, L., González, I. (1996) Diffusion coefficients and electrode kinetic parameters of different Fe(III)-sulfate complexes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 417: 129-134.
- [11] Wang, M., Simon, N., Decorse-Pascanut, C., Bouttemmy, M., Etcheberry, A, Li, M., Boukherroub, R., Szunerits, S. (2009) Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes, *Electrochimica Acta* 54: 5818-5824.