

Diamante sintético en la electroquímica

Marco Antonio Quiroz Alfaro,¹ Uriel Alejandro Martínez-Huitile² and Carlos Alberto Martínez-Huitile³

Abstract (*Synthetic diamond on the electrochemistry*)

Diamond is an extremely hard crystalline form of carbon and it is considered an excellent material for many applications due to unusual physical and chemical properties. For this reason it has long attracted the attention of scientists and the public. Interest in diamond has been further increased by the discovery of the possibility to produce polycrystalline diamond films with mechanical and electronic properties comparable with natural diamond. Diamond films have been the subject of applications and fundamental research in electrochemistry, opening up a new branch known as the electrochemistry of diamond electrodes. Here, we present, as a brief history, the process of diamond film synthesis and some examples of the electrochemistry application of this materials.

Introducción. Breve historia

El carbono se encuentra entre los elementos de más interés de la tabla periódica. Pronto fueron descubiertas sus dos formas alotrópicas más conocidas: grafito y diamante. Sabemos que ambas cuentan con distintas características y propiedades físicas que pueden explicarse al comparar los distintos arreglos espaciales de los átomos de carbono en uno y otro. Mientras el diamante es la sustancia más dura que se conoce y es de notable transparencia, el grafito es negro, opaco y blando (Silva, 2001). Debido a estas propiedades y sus diferencias de costos, los investi-

gadores se dieron a la tarea de conseguir la obtención de diamantes; es decir, a la síntesis de este material.

Sin embargo, no era fácil sintetizarlo ya que se debían reunir diferentes condiciones experimentales, tanto físicas como químicas. Hannay en 1880 obtiene los primeros diamantes sintéticos. Posteriormente el éxito que obtuvo Hannay fue comprobado por Lonsdale y Bannister en 1943 al examinar dichos cristales aplicando una nueva técnica de rayos X. Pero éstos no fueron los únicos intentos de sintetizarlos, por lo que encontramos a personajes como Henry Moissan, Charles A. Parsons (1888), Burton (1905), Sebba & Sugarman (1985) hasta que esa técnica se publicó y posteriormente se patentó por investigadores del Instituto de General Electric Company (Bundy, 1955; Hall, 1960; Ferro, 2002).

De esta manera, varios científicos en el mundo continúan buscando las condiciones ideales y técnicas alternativas para la síntesis de tan preciosos materiales.

Síntesis de películas delgadas de diamante mediante la técnica de depósito químico a vapor por filamento caliente

En el mismo periodo en la cual se obtuvo la síntesis de diamantes por la General Electric, algunos investigadores produjeron diamantes en condiciones meta-estables.* En estas condiciones, la participación del hidrógeno como reductor fue enfatizada y la síntesis del diamante fue enfocada en el método de depósito de vapor químico. En 1974 Matsumoto y sus colaboradores perfeccionaron las primeras de-positaciones en fase vapor a partir de una mezcla de gas CH_4/H_2 (Matsumoto, 1982).

¹ Departamento de Química y Biología, Fundación Universidad de las Américas-Puebla.

Sta. Catarina Martir s/n, Cholula 72820, Puebla, México.

² Departamento de Física y Matemáticas, Fundación Universidad de las Américas-Puebla.

Sta. Catarina Martir s/n, Cholula 72820, Puebla, México.

³ Department of Chemistry, University of Ferrara, via L. Borsari 46, I - 44100 Ferrara, Italy. **Correo electrónico:** mhuitile@hotmail.com; **Teléfono:** +390532 291 124

Recibido: 4 de noviembre de 2004; **aceptado:** 5 de septiembre de 2005.

* Metastabilidad es la capacidad de un estado de desequilibrio de persistir por un período de tiempo largo. La metastabilidad es generalmente debida a una transformación relativamente lenta de una fase. Por ejemplo, a temperatura ambiente los diamantes son metastables porque la transformación de la fase a la forma estable del grafito es extremadamente lenta. Sin embargo, a temperaturas más altas el índice de la transformación de la fase se aumenta y el diamante se transformará en grafito.

La técnica de fabricación de películas delgadas mediante depósito de vapor químico (conocida en inglés como Chemical Vapor Deposition, (CVD)), desarrollada originalmente a finales de los años cincuenta y perfeccionada durante los sesenta, permite la descomposición térmica de gases que contienen carbón en una atmósfera reducida para posteriormente depositarse en la forma de diamante en un sustrato adecuado. Los métodos de calentamiento del gas se realizan mediante calor generado por una resistencia o bien mediante radiofrecuencia o microondas. Cada una de las técnicas utilizadas para lograr la reacción química necesaria para la separación y la eventual nucleación del diamante en el sustrato determina y clasifica el tipo especial de crecimiento.

El depósito de vapor químico (DVQ), como su nombre lo indica, consiste en lograr una reacción química de la fase gaseosa sobre un sustrato determinado, con el objeto de causar el depósito de algunos de los componentes del gas en el sustrato. El sistema en su conjunto consiste de una cámara al vacío con entrada para alimentación de gas reactante o precursor, un dispositivo para calentamiento del mismo gas y un porta-sustrato con dispositivo de calentamiento. El calentamiento en un sistema de DVQ es mediante corriente eléctrica a través de un alambre y se conoce como el método de depósito de vapor químico por filamento caliente (DVQFC), conocido en inglés como "hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) system". Típicamente, un sistema de DVQFC utiliza un filamento metálico de tungsteno o tantalio y puede alcanzar temperaturas de 1000-2200°C. El sustrato en la forma de placa de Si o M se calienta a temperaturas del orden de 700-900°C y se aloja a unos milímetros separado del filamento. La cámara de vacío se mantiene a una presión de 20-30 Torr y se alimenta de un gas precursor conteniendo principalmente metano e hidrógeno en una concentración de alrededor de 1% de metano. El sistema de DVQFC permite obtener películas de diamante policristalino de relativamente buena calidad de manera económica y tasas de crecimiento de 1-10 $\mu\text{m h}^{-1}$, dependiendo de las condiciones y parámetros particulares del sistema. Existen algunas desventajas asociadas con esta forma de producción de películas delgadas policristalinas; entre ellas se puede mencionar la posibilidad de contaminación de las películas debido a impurezas metálicas introducidas por el filamento y que estarán presentes en las películas de diamante contaminándolas. Eventualmente

el filamento puede reaccionar con los gases logrando carbonizarse reduciendo su vida útil de funcionamiento.

En efecto, la eliminación de contaminantes debida al filamento puede evitarse utilizando microondas o radiofrecuencias para el calentamiento del gas precursor, dando lugar a los métodos de depósito de vapor químico mediante microondas (DVQMO) y radiofrecuencias (DVQRF), respectivamente.

Los procesos físicos y químicos involucrados durante el crecimiento de una película delgada por el método de DVQ incluyen inicialmente la mezcla de los gases precursores (típicamente 1-3% de CH_4 en H_2) y posteriormente el de difusión hacia el sustrato. En el transcurso del proceso de difusión, existe la etapa de activación en la cual el gas absorbe energía, producida por un filamento caliente o microondas, formándose la fragmentación de las moléculas del gas conjuntamente con radicales reactivos, átomos, electrones y iones (H , H_2 , CH , CH_2 , CH_3). Por supuesto, en la etapa de activación, existe también un efecto de calentamiento del gas precursor logrando alcanzar temperaturas por arriba de los 727°C. Posterior a la etapa de activación, los fragmentos reactivos continúan mezclándose al mismo tiempo que ocurren complejos procesos o reacciones químicas hasta que alcanzan a interactuar con la superficie del sustrato. En el instante de interacción del sustrato con el gas reactante, es posible que alguna especie interaccione y se absorba por el sustrato; o después de interactuar regrese a formar parte del gas y se difunda hasta que existan de nuevo las condiciones para que sea absorbido por el sustrato. En el mejor de los casos ocurre una reacción con la superficie del sustrato generando diamante. Este proceso es descrito en la figura 1.

Existe evidencia de que el hidrógeno atómico juega un papel crítico durante el proceso de formación de diamante y de hecho es el factor principal del proceso. El hidrógeno atómico evita el crecimiento de macromoléculas, compuestos poliméricos, y permite la eliminación de grafito en la superficie; además, actúa como un excelente fragmentador de especies de hidrocarburos y reacciona con especies neutras tales como el CH_4 , creando radicales libres en la forma de CH_3 los cuales se adhieren fácilmente a la superficie del sustrato.

El material que se utiliza como sustrato se selecciona de acuerdo con las características del reactor. Debe tener un punto de fusión superior a la temperatura requerida para el crecimiento del diamante en

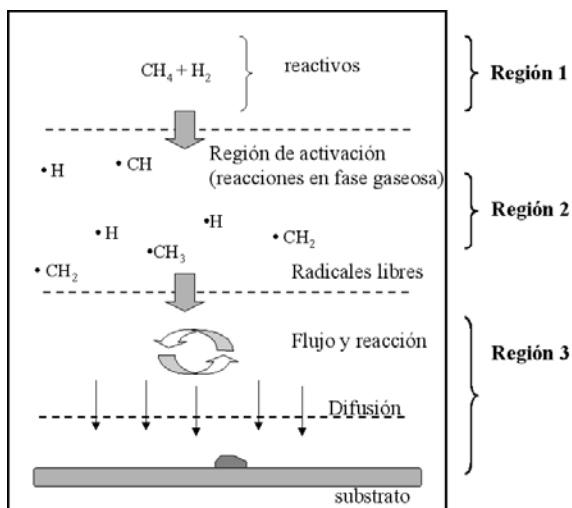


Figura 1. Los gases se inyectan en el reactor, en la etapa representada por la región 1. Después pasan para la región de activación, región 2, donde se forman inicialmente, el hidrógeno activo y el radical metilo, que se considera el precursor principal del CVD en el crecimiento del diamante. Otros radicales también se forman, pero tienen participación secundaria en el proceso. En la difusión, región 3, el hidrógeno activo y el radical metilo llegan al sustrato, que se coloca a una distancia definida previamente de la región de activación. De esta forma, se dará inicio al proceso de nucleación, con la unión y el crecimiento de los granos de la película del diamante policristalino.

un reactor determinado; además, debe poseer un coeficiente de expansión térmica comparable al del diamante para evitar efectos de deformación o rompimiento de la película de diamante al enfriarse. Otra característica importante del sustrato es la ca-

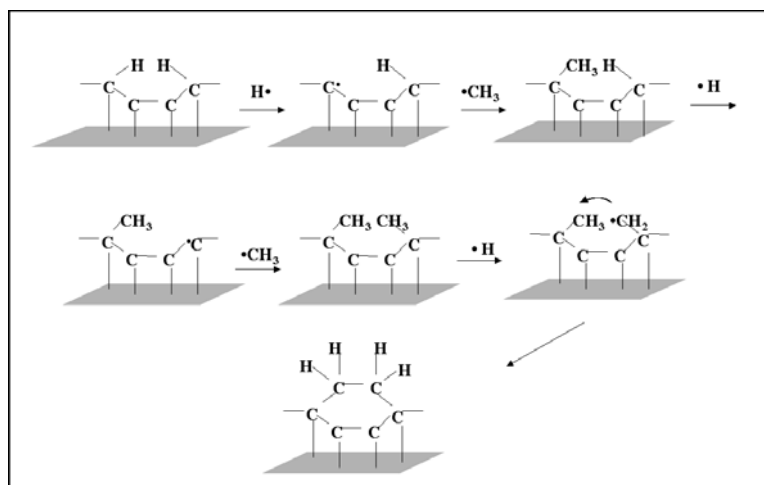


Figura 2. Esquema simplificado del mecanismo de crecimiento del diamante en el sustrato.

pacidad de formar una capa de carburo con las propiedades de actuar como un adherente o aglutinante de la película de diamante, al mismo tiempo que favorece su crecimiento. Por lo anterior, el Si es el material preferido para el crecimiento de películas delgadas de diamante ya que posee un alto punto de fusión (1410°C), logra formar capas interfaciales localizadas de carburo del orden de nanómetros y tiene además un relativamente bajo coeficiente de expansión térmica.

El crecimiento del diamante en un proceso de DVQ inicia cuando se logra nuclear un átomo de carbón sobre la superficie del sustrato creando la fase inicial de una red tetraédrica sp^3 . El proceso de nucleación puede darse de manera homoepitaxial o heteroepitaxial, dependiendo si el sustrato contiene o no diamante natural. En el primer caso la red de diamante se forma átomo por átomo a lo largo del período de depositación. En el caso heteroepitaxial, al no existir una “semilla” o sitio de nucleación para los átomos de carbón, éstos regresan a formar parte del gas precursor al reaccionar con el hidrógeno atómico (figura 2). Una vez que los pequeños cristales de diamante se han nucleado en la superficie, el crecimiento continúa de manera tridimensional hasta que se forman cristales, a partir de los cuales se forma una película con posibilidades de seguir creciendo de manera continua hacia arriba sobre el sustrato. Sin duda este proceso es muy interesante y es muy extenso debido a cada uno de los procesos que se llevan a cabo, así como las condiciones a las cuales son efectuados. Ferro (2002) da a conocer en su artículo de revisión, cómo la historia y el interés demostrado por los investigadores por obtener diamantes sintetizados ha cambiado con el transcurso de los años; así como las diferentes técnicas empleadas hasta la fecha para su elaboración, síntesis y caracterización.

Propiedades electroquímicas de las películas delgadas de diamante sintético

Las películas delgadas de diamante sintético exhiben propiedades que son interesantes para la electroquímica. Estas propiedades y sus diferentes aplicaciones electroquímicas son actualmente estudiadas en muchos laboratorios del mundo. Los primeros estudios fueron realizados hace unos 15 años por algunos grupos de investigación (Hashimoto, 1995; Pleskov, 1987; Tenne, 1993). Posteriormente el comportamiento del diamante como electrodo fue investigado extensivamente por diferentes técnicas electroquí-

micas tratando de determinar su comportamiento y propiedades físico-químicas al ponerlo en contacto con soluciones acuosas pasándole una determinada corriente eléctrica (Pleskov, 1999; Codognoto, 2002; Ferro, 2002).

Comparado con otros materiales electródicos, como el grafito y el carbón vítreo (*glassy carbon* en inglés) que son los más parecidos a la superficie del diamante, las películas delgadas de diamante son más resistentes en condiciones de corrosión, las cuales son muy usadas en estudios electroquímicos para la construcción de baterías, celdas de combustible, sensores, etc. Es necesario mencionar que el diamante por sí solo no es un conductor; sin embargo, para que éste conduzca es necesario drogarse** la superficie con boro, fluor o nitrógeno. Así, dependiendo de la cantidad de estos elementos presentes en el electrodo de diamante, su comportamiento aislante cambia desde semi-conductor hasta un comportamiento metálico. El elemento típicamente usado para drogar las películas delgadas de diamante es el boro, en un intervalo de concentraciones de 500 a 8000 ppm. De esta manera, estas películas de diamante con cantidades conocidas de boro en su interno se transforman en electrodos de alta tecnología y grandes aplicaciones tanto electroquímicas como químicas.

El electrodo de diamante sintético con boro es más conocido en el ámbito científico por su nombre y siglas en inglés: Boron-Doped Diamond electrode (BDD electrode). La morfología de este electrodo es policristalina, rugosa, con gránulos y pequeños volúmenes de impurezas de carbon clasificadas como no-diamante (figura 3). La figura 3 es una foto obtenida con técnicas que nos permiten obtener imágenes con alta definición de la superficie y es posible conocer más acerca del crecimiento de los cristales en los sustratos, así como de la estructura de la superficie del electrodo. Algunas de estas técnicas avanzadas son: espectroscopía del electrón para el análisis químico (conocida en inglés como ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis) actualmente conocida como espectroscopía de fotoemi-

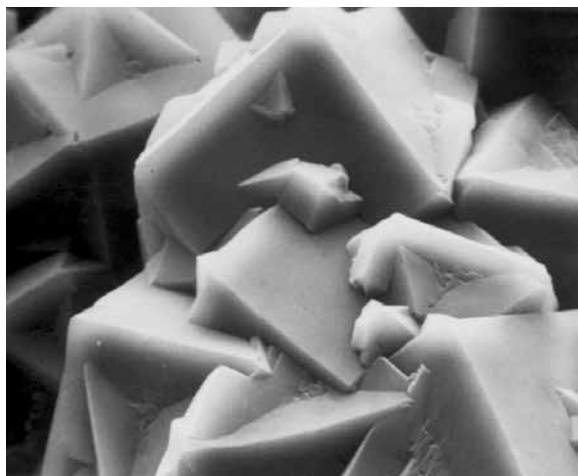


Figura 3. Morfología de la superficie del BDD.

sión de rayos X (XPS, X-ray photoemission spectroscopy), espectroscopía Raman y difracción o microscopía, con las que se pueden realizar análisis de la superficie y obtener información detallada.

En el ámbito de la electroquímica, cada material tiene una “ventana de potencial” (VP) determinada y, en muchos de los casos, los investigadores desean que esta ventana sea muy amplia. La denominada VP se puede considerar como la capacidad de un electrodo de resistir la aplicación de potenciales dentro de un amplio intervalo. Esta definición puede entenderse mejor a partir de la observación de la figura 4, donde el diamante es comparado con el platino cuando se les aplica un potencial y es obtenido su perfil electroquímico. El platino tiene una

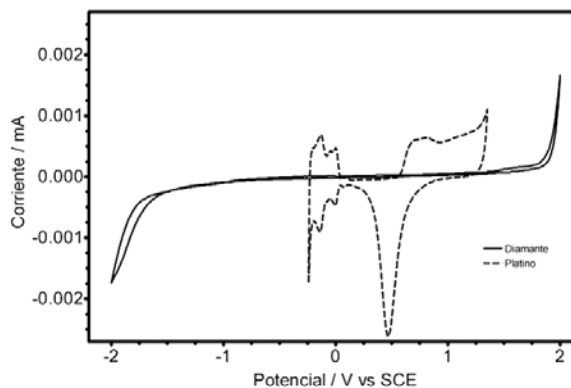


Figura 4. Ventana de potencial para el electrodo de platino y Diamante. En “y” son expresados los valores de corriente, mientras que en “x” los de potencial.

** La Real Academia Española de la lengua (RAE) acepta el uso del término “drogar” para sustituir a anglicismos como “dopado”. En la producción de semiconductores, drogar se refiere al proceso intencional de introducir impurezas en un sustrato puro del semiconductor, para cambiar sus características eléctricas. También este término puede ser considerado como una contaminación de un sustrato determinado con algunos elementos.

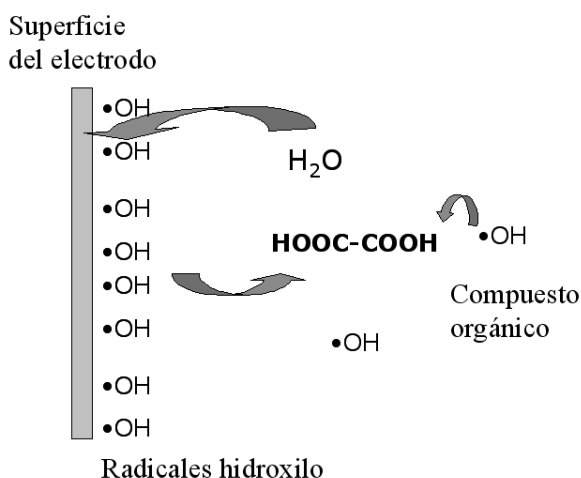
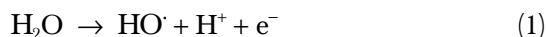


Figura 5. Formación de los radicales hidroxilo en la superficie del electrodo de diamante y la reacción de éstos con los compuestos orgánicos en disolución.

VP que inicia en un valor de -0.25 y termina en $+1.35$ voltios, mientras que para el diamante esta ventana se extiende desde -2.0 a $+2.0$ voltios. Si la VP de un material electródico determinado fuera superada, se alterarían ciertamente sus características superficiales e incluso podría destruirlo. El potencial aplicado al electrodo es fuertemente dependiente del tipo material de éste y el pH de la disolución. Así, cuando los investigadores en electroquímica desean estudiar sistemas de reducción/oxidación de valores muy positivos (Ce^{+4}/Ce^{+3} con un potencial de $+1.35$ voltios) o de valores muy negativos (Eu^{+3}/Eu^{+2} con un potencial de -0.75 voltios) no podrían utilizar un material como el platino pero podrían aprovechar las ventajas ofrecidas por la amplia ventana de potencial del diamante.

Algunas aplicaciones

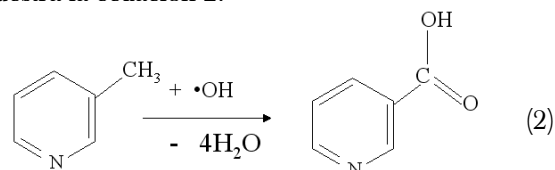
Las propiedades del BDD como: la alta estabilidad en medios acuosos fuertemente ácidos, el efectuar la formación de oxígeno a un alto potencial ($+2.0$ voltios) y la formación de radicales hidroxilo durante la descomposición del agua (ecuación 1), permiten que este material pueda ser utilizado en la producción de especies fuertemente oxidantes, para el tratamiento de aguas residuales y la síntesis electro-orgánica como algunas de las principales aplicaciones de este material.



La peculiaridad de este material es la producción de radicales hidroxilo que son especies muy reactivas y participan en la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en la disolución. Los OH radicales son producidos a partir del mecanismo de descomposición del agua cuando al electrodo de diamante se le aplica una corriente eléctrica y éste se encuentra en una disolución acuosa. Estos radicales no son adsorbidos químicamente en la superficie del electrodo, sino que forman una película en su superficie como es ejemplificado en la figura 5.

Síntesis electro-orgánica

La versatilidad de la síntesis electro-orgánica ha sido estudiada con diferentes compuestos como la oxidación del 3-metilpiridina (3-MP) a ácido nicotínico (Haenni, 2004; Iniesta, 2001). En este caso, la oxidación parcial del 3-MP a ácido nicotínico se observa a partir de los resultados experimentales obtenidos mediante la técnica de carbono orgánico total, en el que los valores permanecen constantes durante todo el proceso de electrólisis. Mientras tanto la concentración del 3-MP disminuye y los radicales hidroxilos formados por la descomposición del agua en la superficie del electrodo BDD ciertamente participan en la oxidación del 3-MP a ácido nicotínico como lo muestra la ecuación 2.

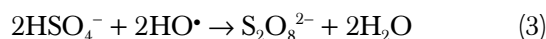


Especies fuertemente oxidantes

La producción de oxidantes puede ser llevada a cabo por una rápida y directa reacción envolviendo la transferencia de un electrón o por un mecanismo indirecto asistido por intermedios electrogenerados como los radicales hidroxilos. La primera reacción puede permitir la formación de fuertes oxidantes como: $Ag(II)/Ag(I)$, $Ce(IV)/Ce(III)$, o $Co(III)/Co(II)$. Comninellis y colaboradores (2002) estudiaron la formación de especies oxidantes con el electrodo BDD como $Ag(II)$ a $Ag(I)$, obteniendo resultados muy interesantes que fueron extendidos para otras especies como $Ce(IV)/Ce(III)$.

Otro proceso indirecto puede ser ilustrado por la formación de peroxodisulfato, que es el agente oxidante más fuerte conocido. La producción de este agente oxidante es usualmente llevada a cabo con

un electrodo de platino; sin embargo, el proceso encuentra algunos problemas como la alta velocidad de corrosión del electrodo y la dificultad de limpieza del electrodo de los productos de la corrosión y aditivos (tiocianatos) en la superficie. Pero el electrodo BDD mostró grandes ventajas para efectuar este proceso ya que no presentaba los mismos problemas que el de platino. De esta manera se pudieron determinar las condiciones óptimas de temperatura y concentración de ácido sulfúrico para la producción de peroxodisulfato usando el electrodo de diamante (Michaud, 2000). La reacción se lleva a cabo indirectamente por la participación de los radicales hidroxilos producidos en la superficie del electrodo BDD como lo indica la ecuación 3.



Tratamiento de aguas residuales

La remediación de las aguas residuales industriales que contienen agentes orgánicos contaminantes se puede realizar por diversos métodos, incluyendo incineración, adsorción, tratamientos biológicos, químicos, fotoquímicos y oxidación electroquímica. Ciertamente el tratamiento biológico es el proceso más económico para el tratamiento de aguas residuales, pero éste no es aplicable para los compuestos bio-refractarios que son aquellos que muestran una alta persistencia en los medios acuosos. Por lo anterior, el proceso de oxidación electroquímica se convierte en una atractiva alternativa porque es un método versátil, con compatibilidad ambiental y rentabilidad para la degradación de diversos agentes orgánicos contaminantes. La oxidación electroquímica de algunos contaminantes orgánicos en agua usando el electrodo de diamante fue investigada por Comninellis, siendo el primer grupo de investigación en darle esta aplicación a estos materiales. Como se mencionó anteriormente, este electrodo sigue un mecanismo de descomposición del agua muy específico electrogenerando los radicales hidroxilo que participan en la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en la disolución (figura 5). Los radicales hidroxilo que son electrogenerados participan de dos formas en el proceso de oxidación: 1) los compuestos orgánicos se aproximan a la superficie del electrodo para ser oxidados por los radicales hidroxilo que se encuentran formando una película sobre la superficie y/o 2) estos radicales hidroxilo van en el ambiente acuoso y reaccionan con los compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos estudiados pueden ser clasificados en dos grandes grupos: simples ácidos carboxílicos y compuestos derivados del fenol. Los primeros son oxidados mediante la participación radicales hidroxilo electrogenerados, confirmando un mecanismo indirecto de oxidación (Gandini, 2000). En lo que concierne a la oxidación de los compuestos derivados del fenol el mecanismo es diferente, ya que pudo ser identificada mediante técnicas electroquímicas la formación del radical fenoxi (Gherardini, 2000), y consecuentemente el resultado de una polimerización entre ellos. El polímero formado bloquea la superficie anódica y ocasiona la desactivación del electrodo, pero con un tratamiento electroquímico es permitida nuevamente la reactivación de la superficie. Desde 1975 hasta nuestros días se han realizado innumerables investigaciones acerca del tratamiento de aguas residuales con la aplicación de métodos electroquímicos; sin embargo, el diamante se comenzó a utilizar desde mitad de los noventa con buen éxito. En resumen, la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos con el electrodo de diamante, con la participación de los radicales hidroxilo, ha sido llevada a cabo con un largo número de compuestos y todas estas oxidaciones han dado como resultado altos rendimientos en la eliminación de dichos compuestos. Por lo anterior, el electrodo de diamante se convierte en un material de potencial aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

Expectativas

El descubrimiento sobre la posibilidad de producir películas de diamante policristalino con propiedades mecánicas y electrónicas comparables con el diamante natural han dado la oportunidad de obtener grandes aportaciones científicas y numerosas aplicaciones de dichos materiales. Estas películas de diamante han sido objeto de aplicaciones e investigaciones científicas en electroquímica, abriendo una nueva rama de conocimiento como la electroquímica de los electrodos de diamante. Sin duda los resultados obtenidos para poder producir especies fuertemente oxidantes, la aplicación en síntesis electro-orgánica y su uso en el tratamiento de aguas residuales son prometedores y abren la posibilidad de realización de más estudios con estos materiales para su posible aplicación industrial. También abre la posibilidad de estudiar la síntesis o elaboración de nuevos materiales, como son las nuevas generaciones de diamante: superficie medianamente o fuerte-

mente oxidada del electrodo de diamante, o su más reciente modificación de su superficie: F-BDD-Diamante con flúor (Ferro *et al.* 2002; 2003; 2002; 2003).

Grupos de investigación

Es importante mencionar que existen diferentes grupos de investigación en el mundo que realizan la electroquímica del diamante. Pero es indudable puntualizar la numerosa aportación científica en todos los aspectos electroquímicos que ha realizado el grupo de Comninellis (Gandini, 2000; Gherardini, 2001; Haenni, 2004). Asimismo, de De Battisti y Ferro (2002 y 2003), siendo este último uno de los jóvenes investigadores que han dado grandes aportaciones científicas en todas las modalidades de superficie del electrodo de diamante. Cabe hacer mención que en México son pocos los grupos de investigación que utilizan los electrodos de diamante. Pero éstos ya fueron objeto de estudio de investigación desde hace varios años (Martínez-Huitle, 2000; Davila, 2000), incrementándose este estudio en los últimos años (Martínez-Huitle *et al.*, 2004).

Conclusiones

Gracias a la inquietud de los investigadores fue posible la síntesis de películas delgadas de diamante y éstas encontraron con el transcurso del tiempo diferentes aplicaciones como en la electroquímica para la síntesis orgánica, tratamiento de aguas y producción de especies fuertemente oxidantes.

Con las grandes propiedades electroquímicas y las numerosas aplicaciones, el electrodo de diamante se puede considerar como un material promisorio para la electroquímica y otros campos científicos. Los radicales hidroxilo que son generados electroquímicamente en la superficie del electrodo juegan un papel muy importante en el proceso de oxidación de los compuestos orgánicos presentes en las aguas. Y éstos han permitido el poder producir electrodos de diamante más grandes y probar su eficacia en condiciones reales de tratamiento de aguas. La diferente reactividad y tipo de generación de los radicales hidroxilos (química y electroquímica) podría ser aplicada para la síntesis de compuestos orgánicos como el ácido salicílico, nicotínico entre otros. El creciente aumento de la cantidad de líneas de investigación que se han abierto para conocer más acerca de la manufactura (soporte, técnica o depósito), el pre-tratamiento de la superficie y el uso de BDD como sustrato para la dispersión de partículas ha permitido obtener mejores resultados y mayores aplicaciones. ▀

Agradecimientos

UAMH y CAMH están en deuda con el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el financiamiento para la realización de sus estudios de licenciatura y doctorado respectivamente.

Carlos Alberto Martínez Huitle desea agradecer a los profesores Christos Comninellis y Achille De Battisti, así como al Dr. Sergio Ferro por sus grandes consejos y motivación. ▀

Referencias

- Bundy, F. P.; Hall, H. T.; Strong H. M.; Wentorf, R. H., Man-made diamonds *Nature*, **176**, 51 (1955).
- Burton, C. V., Artificial Diamonds, *Nature*, **72**, 397 (1905).
- Codognoto, L.; Machado, S.A. S.; Avaca, L. A., Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations, *Diam. Relat. Mat.*, **11**, 1670 (2002),
- Davila-Jimenez M.M.; Elizalde-Gonzalez M. P.; Gutierrez-Gonzalez A.; Pelaez-Cid A.A., Electrochemical treatment of textile dyes and their analysis by high-performance liquid chromatography with diode array detection, *Journal of Chromatography A*, **889** (1-2), 253 (2000-Aug 11).
- Ferro, S., Synthesis of diamond, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2843 (2002).
- Ferro, S.; De Battisti, A., Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes, *Electrochem. Acta.*, **47**, 1641 (2002).
- Ferro, S.; De Battisti, A., The 5-V Window of polarizability of fluorinated diamond electrodes in aqueous solutions, *Anal. Chem.*, **75**, 7040 (2003).
- Ferro, S.; De Battisti, A., Electrocatalysis and chlorine evolution reaction at ruthenium dioxide deposited on conductive diamond, *J. Physical Chem. B.*, **106**, 2249 (2002).
- Ferro, S.; De Battisti, A., Physicochemical properties of fluorinated diamond electrodes, *J. Physical Chem. B.*, **107**, 7567 (2003).
- Gandini, D.; Mahe, E.; Michaud, P.-A.; Haenni, W.; Perret, A.; Comninellis, Ch., Oxidation of carboxylic acid at boron-doped diamond electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 1345 (2000).
- Gherardini, L.; Michaud, P.-A.; Panizza, M.; Comninellis, Ch.; Vatisas, N., Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. Definition of normalized current efficiency, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, D78 (2001).
- Haenni, W.; Rychen, P.; Fryda, M.; Comninellis, Ch., Industrial applications of diamond electro-

- des, Ch. Nebel, Editor, Academic Press, Semiconductors and Semimetals series, Elsevier, *Thin Diamond Film Part B*, 149-196 (2004).
- Hall, H. T.; *US Pat.*, 2 947 608, 1960.
- Hannay, J. B., Laboratory Diamonds, *Nature*, **22**, 255 (1880).
- Hannay, J. B., Laboratory Diamonds, *Proc. R. Soc. London*, **30**, 188 (1880).
- Hashimoto, K.; Muraki, Y.; Baba, R.; Fujishima, A., Structural analysis of a diamond film grown on a photoelectrochemically etched silicon substrate by micro-Raman spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 339 (1995).
- Iniesta, J.; Michaud, P.-A.; Panizza, M.; Comninellis, Ch., Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron-doped diamond electrode: Application to electroorganic synthesis and wastewater treatment, *Electrochem. Commun.*, **3**, 346 (2001).
- Lonsdale, K.; Bannister, F. A., Laboratory synthesis of Diamond, *Nature*, **151**, 334 (1943).
- Martínez-Huitle, C. A.; Análisis comparativo de la eliminación de ácido cloránico con electrodos de PbO₂/Pb, IrO₂/Ti y Diamante/Si en una celda electroquímica de flujo continuo, *Thesis*, UDLAP, Puebla, México (Spring-2000).
- Martínez-Huitle, C. A.; Quiroz Alfaro, M. A.; Comninellis, Ch.; Ferro, S.; De Battisti, A., Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes, *Electrochimica Acta.*, **50**, 949, (2004).
- Matsumoto, S.; Sato, Y.; Tsutsunumi, T.; Setaka, N., Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas, *J. Mat. Sci.*, **17**, 3106 (1982).
- Michaud, P.-A.; Mahe, E.; Haenni, W.; Perret, A.; Comninellis, Ch., Electrochem. Preparation of peroxodisulfuric acid using boron-doped diamond thin film electrodes, *Solid-State Lett.*, **3**, 77 (2000).
- Panizza, M.; Duo, I.; Michaud, P.-A.; Cerisola, G.; Comninellis, Ch., Electrochem. Electrochemical generation of silver(II) at Boron-Doped Diamond electrodes, *Solid-State Lett.*, **3**, 550 (2000).
- Parsons, C. A., Experiments on Carbon at high temperatures and under great Pressures and in contact with other substances, *Proc. R. Soc. London*, **44**, 320 (1888).
- Pleskov, Y. V., Synthetic diamond in electrochemistry, *Russ. Chem. Rev.*, **68**, 381 (1999).
- Pleskov, Y. V.; Sakharova, A.; Krotova, M. D.; Bouilov L. L.; Spitsyn, B. V., Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond, *J. Electroanal. Chem.*, **228**, 19 (1987).
- Sebba, F.; Sugarman, N., Did Burton synthesize diamonds in 1905?, *Nature*, **316**, 220 (1985).
- Silva, L. G., Carbono. Diamantes sintéticos, *Educación Química*, **12**, 111 (2001).
- Tenne, R.; Patel, K.; Hashimoto K.; Fujishima, A., Efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia using conductive diamond film electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 409 (1993).