

Estudo do comportamento das propriedades elétricas de um eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente usando baixas correntes

Adriana E. Carvalho¹ (PG)*, Romeu C. Rocha-Filho¹ (PQ), Luis A. Avaca² (PQ), Nerilso Bocchi¹ (PQ) e Sonia R. Biaggio¹ (PQ) *adriana_evaristo@yahoo.com.br

¹ LaPE, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, 13560-970 São Carlos – SP

² GME – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 780, 13560-970 São Carlos – SP

Palavras Chave: Eletrodo de diamante, pré-tratamento da superfície, impedância eletroquímica.

Introdução

Filmes finos de diamante dopado com boro (DDB) possuem um importante número de propriedades eletroquímicas distinguíveis das de outras formas de carbono ligadas via sp^2 comumente usadas como eletrodos [1]. Recentemente, estudos realizados em nossos laboratórios demonstraram que as propriedades eletroquímica, eletro-analítica e elétrica de eletrodos de DDB são extremamente afetadas pelo tipo de pré-tratamento aplicado à sua superfície [2]. Este trabalho teve como objetivos investigar, por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), a influência da magnitude da corrente aplicada à superfície do eletrodo de DDB (800 ppm) durante os pré-tratamentos eletroquímicos de eletrodos de DDB. Os experimentos foram realizados em célula eletroquímica convencional de três eletrodos: uma folha de Pt ($\approx 2 \text{ cm}^2$) como eletrodo auxiliar, eletrodo normal de hidrogênio na mesma solução (EHMS) como eletrodo de referência e filme de DDB (dopagem da ordem de 800 ppm) como eletrodo de trabalho. Os pré-tratamentos superficiais anódicos e catódicos foram realizados em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} galvanostaticamente ($|i| = 0,1, 0,5$ e $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$), passando-se uma carga elétrica total fixa $|Q| = 10 \text{ mC cm}^{-2}$. Os espectros de EIE ($E = 0,7 \text{ V vs. EHMS}$) foram obtidos em $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol $\text{L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol L^{-1} .

Resultados e Discussão

À medida que se aumenta a corrente aplicada durante os pré-tratamentos catódicos do eletrodo de DDB, observa-se uma acentuada diminuição de $|Z|$ na região de menores frequências dos diagramas de Bode (Figura 1), com crescente contribuição de processo difusional. Esta diminuição de $|Z|$ está associada ao decréscimo de um bloqueio parcial da superfície do eletrodo, relatado anteriormente por Becker e Jüttner [3], Ferro e De Battisti [4] e por nossos laboratórios [2]. Conforme já relatado [2], este bloqueio decresce com pré-tratamentos catódicos, sendo que os resultados aqui apresentados indicam que a magnitude da corrente utilizada durante estes pré-tratamentos tem influência significativa. Aos dados experimentais foi ajustada a resposta de um circuito elétrico equivalente (Figura 2), por meio do programa computacional desenvolvido por Boukamp [5], sendo que a Tabela 1 contém os resultados obtidos.

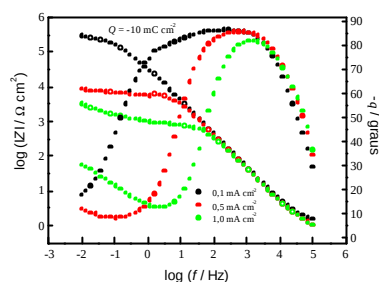


Figura 1. Espectros de Bode para o eletrodo de DDB em $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol $\text{L}^{-1}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol L^{-1} , após diferentes pré-tratamentos catódicos.

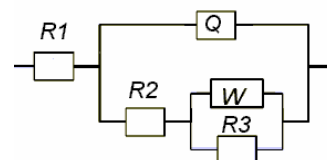


Figura 2. Circuito equivalente proposto para a resposta do eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente.

Tabela 1. Valores obtidos para os elementos do circuito equivalente (Figura 2) pelo ajuste da sua resposta aos dados experimentais usando o método não linear de mínimos quadrados (programa desenvolvido por Boukamp [5]).

$i / \text{mA cm}^{-2}$	-0,1	-0,5	-1,0
$R1 / \text{W cm}^2$	1,29	0,85	0,77
$R2 / \text{kW cm}^2$	91,7	5,50	0,75
$Q / \text{m F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	4,64	4,90	6,00
n	0,95	0,96	0,94
$R3 / \text{kW cm}^2$	275	7,75	12,2
$W / \text{F cm}^{-2}$	$6,31 \times 10^{-6}$	$8,49 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-3}$
Qui-quadrado	$1,04 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$	$4,94 \times 10^{-4}$

O circuito equivalente adotado consiste na associação em série da resistência do eletrólito ($R1$) e de parâmetros associados a processos eletroquímicos na superfície do eletrodo dependentes do pré-tratamento: resistências (R), elementos difusional (W) e de fase constante (Q), respectivamente.

Conclusões

Tendo por base os resultados obtidos, pode-se concluir que, usando-se pré-tratamento catódico a baixas densidades de correntes, o bloqueio parcial da superfície do eletrodo torna-se menos significativo com o aumento da densidade de corrente. Comportamentos similares foram obtidos para outras densidades de cargas investigadas.

Agradecimentos

Ao CNPq.

¹ Hupert, M., Muck, A., Wang, J., Stotter, J., Cvakova, Z., Haymond, S., Show, Y., Swain, G M. *Diamond Relat. Mater.* 12: 1940-1949, 2003.

² Suffredini, H. B., Pedrosa, V. A., Codognoto, L., Machado, S. A. S., Rocha-Filho, R. C., Avaca, L. A. *Electroch. Acta* **49**: 4021-4026, 2004.

³ D. Becker, K. Jüttner, *Electrochim. Acta*, **49**; 29, 2003.

⁴ Ferro, S., De Battisti A., *Electrochim. Acta*, **47**; 1641, 2002.

⁵ Boucamp, B. A. *Solid State Ionics* **1986**, 136, 18.