

Preparação e avaliação eletroquímica de filmes de hexacianoferrato de cobre depositados quimicamente sobre eletrodos de SiO₂/TiO₂/C.

Camila Marchetti Maroneze* (PG), Alzira M. S. Lucho (PQ), Yoshitaka Gushikem (PQ).

* camilamm@iqm.unicamp.br

1- Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária "Zeferino Vaz", CEP 13086-970, CP 6154

Palavras Chave: impedância eletroquímica, hexacianoferrato de cobre, filmes finos.

Introdução

Os hexacianoferratos de metais de transição (MHCF) são uma importante classe de compostos de valência mista com interessantes propriedades de oxidação-redução. Desta forma, quando depositados na superfície de eletrodos sob a forma de filmes finos, atuam como mediadores redox que facilitam processos de transferência de elétrons. Estes eletrodos modificados têm encontrado aplicação em diversas áreas como eletroanálise, eletrocatalise, estudos de troca iônica e transferência de elétrons [1]. Apesar dos vários mediadores redox utilizados para modificação de eletrodos [1], os MHCF sólidos tem atraído uma atenção especial, uma vez que as reações redox podem ocorrer sem a dissolução do composto sólido adsorvido ao eletrodo. Dependendo das condições de síntese, são obtidos filmes com diferentes espessuras. Na literatura não são encontradas informações a respeito do efeito desta espessura na resposta eletroquímica do eletrodo. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo inicial depositar quimicamente filmes de hexacianoferrato de cobre (CuHCF) de diferentes espessuras sobre eletrodos carbono cerâmicos de SiO₂/TiO₂/C. Em seguida, avaliações eletroquímicas baseadas em medidas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas com intuito de caracterizar os processos de transferência de elétrons nos diferentes filmes [2], uma vez que estes são essenciais para uma maior eficiência na aplicação destes eletrodos.

Resultados e Discussão

A obtenção de filmes de CuHCF com diferentes espessuras foi comprovada com os dados de VC. Observou-se um aumento na intensidade do pico de corrente anódica (Fig. 1) para os eletrodos (E₁, E₂ e E₃) modificados em diferentes condições de deposição do filme (concentração das soluções precursoras {E₁<E₂<E₃}). Com estes dados foi calculada a espessura do filme para cada eletrodo [3], obtendo-se os valores esperados (E₃>E₂>E₁). À medida que aumenta a espessura do filme também se observa uma tendência destes apresentarem uma menor reversibilidade no processo redox. Nos estudos de EIE foi verificado que os eletrodos com

filmes mais espessos apresentaram uma menor resistência ao processo de transferência de carga (R_{tc}) (Fig. 2).

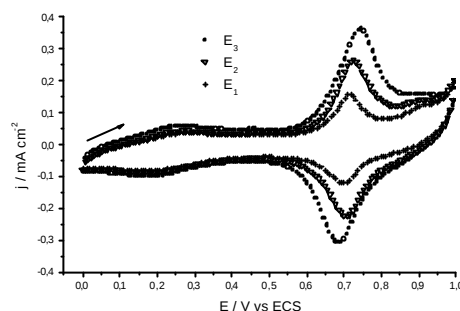


Figura 1 Voltamogramas cíclicos para E₁, E₂ e E₃ realizados à 5mV/s em KCl 1molL⁻¹.

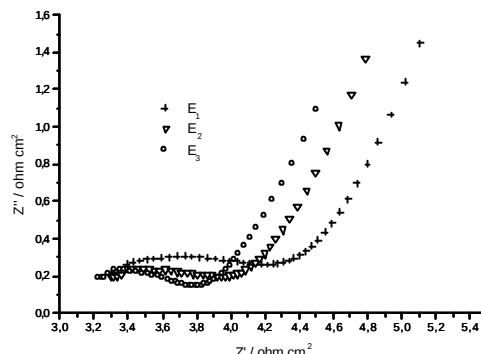


Figura 2. Zoom dos diagramas de Nyquist (100kHz-6.69Hz) para E₁, E₂ e E₃ no potencial de pico de oxidação do CuHCF.

Conclusões

A diminuição na reversibilidade do processo redox está fortemente relacionada com a compensação pontual de cargas na estrutura (difusão do contra íon no filme), que por sua vez depende da sua espessura. Ao contrário, a diminuição na R_c para o filme mais espesso indica que a transferência de elétrons na estrutura do filme segue um mecanismo que independe desta compensação pontual.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP por todo o apoio financeiro. Processo 04/01342-3

¹ Chen S., Chan C., J. Eletroanal. Chem. 543, 161, 2003.

² Kahlert H., Lohse H., Siegler K., Scholz F., J. Phys. Chem. B 102, 8757, 1998.

³ Siperko L. M., Kuwana T., J. Electrochem. Soc., 130, 397, 1983.