

Polarização catódica e a erosão de superfícies de filmes de diamante dopado com boro

Giancarlo R. Salazar-Banda^{*1,2} (PQ), Adriana E. de Carvalho³ (PQ), Leonardo S. Andrade⁴ (PQ), Romeu C. Rocha-Filho⁵ (PQ), Luis A. Avaca² (PQ). giancarlo.banda@pq.cnpq.br

¹ Instituto de Tecnologia e Pesquisa / Universidade Tiradentes, Aracaju - SE, Brasil; ² Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, Brasil; ³ Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, MS, Brasil; ⁴ Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, GO, Brasil; ⁵ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, Brasil

Palavras Chave: diamante dopado com boro, polarização catódica, erosão, impedância eletroquímica.

Introdução

Salazar-Banda *et al.*¹ mostraram a necessidade de pré-tratar catódicamente eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) antes de realizar algum experimento eletroquímico, para se obter resultados reproduzíveis e confiáveis. Entretanto, foi observado experimentalmente que a estabilidade mecânica destes eletrodos muda após polarizações catódicas repetitivas. Assim, pretende-se estudar o efeito de polarizações catódicas repetitivas na morfologia de filmes de DDB e determinar a polarização catódica mínima (ideal) necessária para ativar a superfície dos diferentes eletrodos estudados sem, todavia, produzir qualquer degradação física aparente na superfície dos mesmos.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 mostra que os eletrodos após 30 min de polarização catódica (Fig. 1A e 1D) ($\sim -600 \text{ C cm}^{-2}$) não apresentam sinais de degradação. Já o eletrodo que sofreu 180 min de polarização (Fig. 1B e 1E) ($\sim -6 \text{ kC cm}^{-2}$), ou seja, seis etapas de 30 min cada uma, mostra um polimento superficial apreciável.

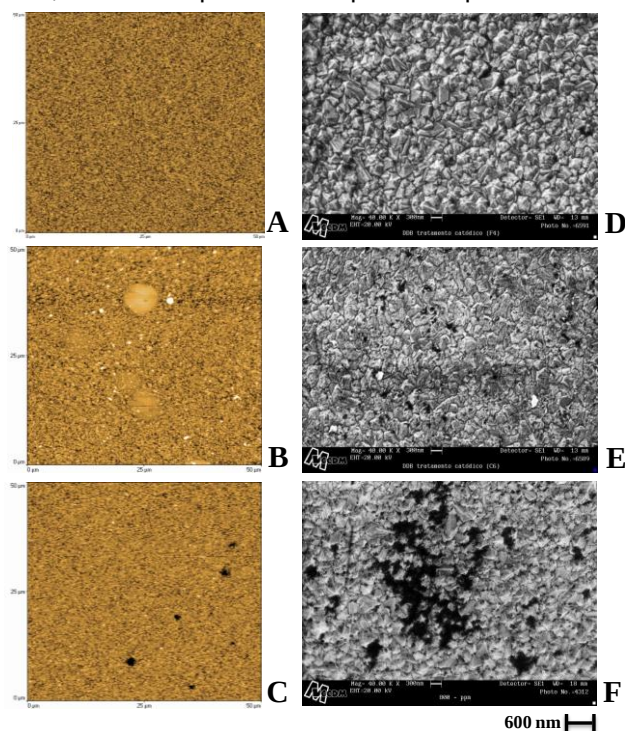


Figura 1. (A–C) imagens de AFM e (D–F) de MEV (40000 X), obtidas sobre superfícies de DDB (800 ppm de B).

Por outro lado, uma expressiva degradação superficial é observada sobre o eletrodo que sofreu polarização galvanostática até se passar -14 kC cm^{-2} (Fig. 1C e 1F), evidenciando que extensivas polarizações catódicas conduzem a uma degradação física importante da superfície do DDB.

Os voltamogramas cíclicos (VC) da Fig. 2A mostram um comportamento marcadamente quase-reversível ($\Delta E_p = 1132 \text{ mV}$) para o eletrodo de DDB pré-tratado anodicamente ($Q = 5 \text{ C cm}^{-2}$). Após pré-tratamento catódico com a aplicação de apenas -9 C cm^{-2} o comportamento do eletrodo se aproxima da reversibilidade ($\Delta E_p = 68 \text{ mV}$), e se mantém constante em ($\sim 68 \text{ mV}$) quando usadas cargas catódicas maiores. Nos diagramas de Nyquist da Fig. 2B observa-se um comportamento altamente resistivo para o eletrodo tratado anodicamente, com valores de resistência associada à transferência de carga, bastante elevados ($R_{tc} = 167 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Já após o pré-tratamento catódico, essa resistência praticamente desaparece ($R_{tc} = 6,5 \Omega \text{ cm}^2$).

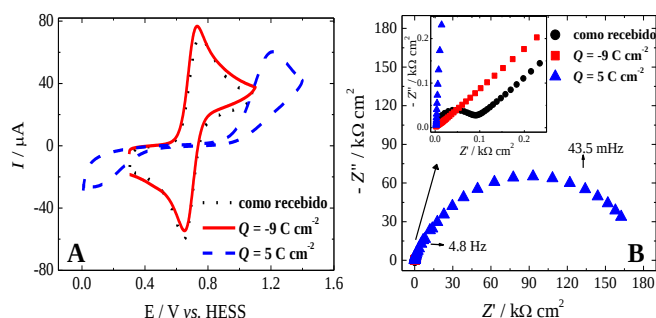


Figura 2. VC (A) e diagramas de Nyquist (B) para o DDB após tratamentos anódico (---) e catódico (—), obtidos em H_2SO_4 0,5 M + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mM; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Conclusões

Extensivas polarizações catódicas conduzem a uma degradação física importante da superfície do DDB, presumivelmente por erosão. De forma a evitar esta degradação, foi mostrado que a carga catódica mínima necessária para a ativação dos eletrodos de DDB estudados (entre 800 e 8000 ppm de B) é de -9 C cm^{-2} ($\sim -10 \text{ C cm}^{-2}$).

Agradecimentos

À FAPESP (Proc. 06/50692–2) e ao CNPq

¹ Salazar-Banda, G. R.; Andrade, L. S.; Nascente, P. A. P.; Pizani, P. S.; Rocha-Filho, R. C.; Avaca, L. A. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 4612.