

# Desempenho eletroquímico de filmes de diamante dopado com boro após aplicação de corrente por longo período de tempo.

Nathália de A. Porto<sup>1</sup> (IC), Hudson G. Zanin<sup>2</sup> (PQ), Adriana Sabino<sup>1</sup> (IC), Thálisson S. Souza<sup>1</sup> (PG), Efraim L. Reis<sup>1</sup> (PQ), Reinaldo F. Teófilo<sup>1</sup> (PQ)\*. rteofilo@gmail.com

<sup>1</sup>Av, P.H. Rolfs s/n. Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, Brasil. CEP: 36570-900.

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, SP, Brasil. CEP 12227-010

Palavras Chave: Diamante dopado com Boro, Eletrólise, EPOA, voltametria.

## Introdução

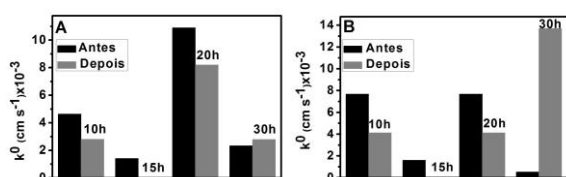
O diamante dopado com boro (BDD) tem apresentado propriedades singulares, tais como inércia química, alto sobrepotencial para evolução de oxigênio e eficiência energética para produção de radical hidroxila. Estas características o torna atraente para aplicações eletroquímicas, especialmente em processos eletroquímicos oxidativos avançados (EPOA).<sup>1</sup> Porém, durante a eletrólise em um EPOA, estas propriedades podem ser comprometidas devido à ocorrência de delaminações e/ou perda de atividade, que inviabilizam o processo. Deste modo, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho eletroquímico dos filmes de BDD antes e após serem submetidos à eletrólise e relacionar o desempenho/tempo como um diagnóstico de uma possível delaminação.

Os filmes de BDD foram crescidos sobre substrato de silício por deposição de vapor químico com filamento quente (HFCVD) com mistura de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e a dopagem com boro foi obtida através da dissociação do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para avaliar o desempenho eletroquímico, quatro amostras de filmes (A1 a A4) passaram por cinco etapas: E1: caracterização via voltametria cíclica (CV); E2: tratamento catódico aplicando uma corrente de -3,56 mA por 180 s; E3: caracterização via CV; E4: eletrólise, aplicando um densidade de corrente de 30 mA cm<sup>-2</sup> nos seguintes tempos 10, 15, 20 e 30 h e E5: caracterização via CV. A área exposta para as etapas E1, E2, E3 e E5 foi de 13,20 mm<sup>2</sup> e para a etapa E4 foi de 50,27 mm<sup>2</sup>.

Os voltamogramas foram obtidos com uma velocidade de varredura de 100 mVs<sup>-1</sup>, usando como eletrólito suporte KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> contendo soluções de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> ou Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> a 1,0x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> usadas como sondas eletroquímicas. Para o tratamento catódico foi utilizado soluções de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. O desempenho dos filmes foi avaliado calculando a constante de taxa de transferência eletrônica heterogênea empregando o método de Nicholson (k<sup>0</sup>).

## Resultados e Discussão



**Figura 1.** Relação entre a constante heterogênea de transferência eletrônica e o tempo de eletrólise.

37<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A Figura 1A e B mostra, respectivamente, a relação dos valores de k<sup>0</sup> para a sonda Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> e para Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup>. As barras pretas mostram as constantes k<sup>0</sup> depois do tratamento catódico e antes da eletrólise e as barras cinzas mostram as constantes após a eletrólise.

**Tabela 1.** Parâmetros cinéticos e de CV das amostras A1 a A4, para sistema redox de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> e Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> a 25 °C.

Amostra	Etapa	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup>		Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+/2+</sup>	
		ΔEp (mV)	k <sup>0</sup> (cm s <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>	ΔEp (mV)	k <sup>0</sup> (cm s <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>
A1 (10h)	E1	122.78	3.24	90.64	7.67
	E3	103.76	4.62	90.64	7.67
	E5	134.80	2.79	120.85	4.10
A2 (15h)	E1	163.60	1.41	160.83	1.58
	E3	216.26	1.41	181.27	1.59
	E5	-	-	-	-
A3 (20h)	E1	81.83	10.89	90.64	7.67
	E3	81.83	10.89	90.64	7.67
	E5	86.84	8.19	80.57	4.10
A4 (30h)	E1	240.08	-	110.78	0.51
	E3	152.95	2.33	110.78	0.51
	E5	134.33	2.78	81.64	13.68

De acordo com a Tabela 1, para a sonda eletroquímica Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>, após o tratamento catódico o valor de k<sup>0</sup> aumentou para a amostra A1, para as amostras A2 e A3, permaneceu constante e para a amostra A4 não foi possível calculá-la antes da etapa de tratamento catódico, pois o valor de ΔE<sub>p</sub> foi além do considerado pelo método de Nicholson. Para a sonda Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup>, após o tratamento catódico o valor de k<sup>0</sup> permaneceu constante para todas as amostras e em todos os tempos.

Após a etapa E<sub>4</sub> para ambas as sondas, a constante k<sup>0</sup> diminuiu para praticamente todas as amostras, exceto para a amostra A4 em que a constante aumentou. Sendo assim, não é possível estabelecer uma relação entre a diminuição da constante com o tempo de exposição da amostra à eletrólise.

## Conclusões

Não foi possível estabelecer uma correlação entre o tempo de eletrólise e o desempenho dos filmes e, portanto, não é possível inferir que a delaminação esteja relacionada a qualquer tipo de modificação da superfície do filme.

## Agradecimentos

CNPq, RQ-MG, FAPEMIG, FUNARBE, UFV

<sup>1</sup>Zanin, H. G. et al., J. Appl. Electrochem., **2013**, 43, 323–330