

COMPORTAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MICROELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO EM FIO DE TUNGSTÊNIO

Reinaldo F. Teófilo¹(PG), Flavio S. Damos¹(PG), Helder J. Ceragioli²(PQ), Alfredo C. Peterlevitz²(PQ), Márcia M.C. Ferreira¹(PQ), Vitor Baranauskas²(PQ),
Lauro T. Kubota¹(PQ) – teofilo@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

²Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas

Ao longo das últimas décadas o interesse no desenvolvimento de sistemas de detecção de alta sensibilidade, seletividade e, fundamentalmente, estabilidade, tem direcionado grande atenção às aplicações eletroquímicas e eletroanalíticas de eletrodos de diamante dopado com boro (EDDB)¹. Tal interesse tem por fundamento as excelentes propriedades destes materiais, como ampla janela de potencial em meio aquoso, inércia química e excelente resistência à passivação, que é de importância considerável em eletroanalítica². Por outro lado, em sua maioria, os EDDB descritos na literatura ainda apresentam valores de parâmetros cinéticos (como constante de velocidade heterogênea e coeficiente de transferência de elétrons) muito aquém dos valores esperados para processos reversíveis para moléculas como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$. Neste sentido, o comportamento redox de moléculas como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ tem apresentado como quase-reversível sobre alguns EDDB e irreversível sobre outros, mesmo em eletrodos de diamante altamente dopados. Desta forma, este trabalho apresenta estudos de voltametria cíclica e impedância eletroquímica para a caracterização de um micro-eletrodo de diamante dopado com boro crescido sobre fio de tungstênio para fins eletroanalíticos. O filme de diamante foi crescido com dopagem de boro na concentração de B/C = 5000 ppm sobre filamentos de tungstênio de 560 micra de diâmetro, em um reator HFCVD (hot filament-assisted chemical vapor deposition). Os parâmetros de crescimento foram: tempo de deposição de 30 h, temperatura da amostra de aproximadamente 900 °C, pressão no reator igual a 20 Torr, fluxo de gás (H_2) de 99,5% sccm, 0,5% de álcool etílico. O filme crescido foi tratado segundo Swain (2000)³ e hidrogenado no mesmo reator onde foi crescida a amostra. Os eletrodos apresentaram excelente polarizabilidade em uma ampla janela de potencial (de -1,1 V a +1,7 V) bem como baixa corrente capacitiva (cerca de 5 vezes menor que as correntes geradas sobre carbono vítreo). Com o propósito de melhor avaliar tais aspectos do EDDB construído, o comportamento eletroquímico deste eletrodo foi investigado frente às moléculas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, Ferroceno e Dopamina na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Neste sentido, foram conduzidas medidas voltamétricas a diferentes velocidades de varredura de potencial elétrico (v) (5, 10, 15 e 30 mV s^{-1}) com a finalidade de estimar as constantes de transferência heterogêneas de elétrons (k^0) para o eletrodo em relação ao processo redox das quatro moléculas investigadas. A partir dos valores da diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (Epa-Epc) foram estimados os valores dos parâmetros de transferência de carga destes eletrodos (ψ) nos diferentes valores de v . Posteriormente estes valores foram empregados na expressão de Nicholson⁴ $\psi = (D_O/D_R)^{\alpha/2} (k^0(RT)/(\pi D_O n F v))$, onde D_O e D_R representam os coeficientes de difusão das formas oxidada e reduzida das moléculas usadas como sonda redox. Assim, foram obtidos valores de k^0 de $0,045 \text{ cm s}^{-1}$; $0,057 \text{ cm s}^{-1}$; $0,002 \text{ cm s}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, Ferroceno e Dopamina, respectivamente. Por fim, foram conduzidas medidas de capacitância diferencial em diferentes potenciais e frequências em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com o objetivo de estimar a concentração de “aceitadores”, i.e., de boro, no EDDB confeccionado. Os resultados destas medidas forneceram uma concentração de boro de $1,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Do exposto, fica evidente o caráter promissor deste eletrodo de diamante dopado com boro como ferramenta eletroanalítica de excelente qualidade.

1. J.S. Xu, M.C. Granger, Q.Y. Chen, J.W. Strojek, T.E. Lister, G.M. Swain, *Anal. Chem.*, 69 (1997) A591.
2. C.H. Goeting, J.S. Foord, F. Marken, R.G. Compton, *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1998) 834 – 829
3. M.C. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M.D. Koppang, J.E. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J.W. Strojek, G.M. Swain., *Anal. Chem.*, 72 (2000) 3793 – 3804.
4. Y. V. Pleskov, Y. E. Evstefeeva, M. D. Krotova, V. V. Elkin, V. M. Mazin, V. Y. Mishuk, V. P. Varmin, I. G. Teremetskaya, *J. Electroanal. Chem.*, 455 (1998) 139-146.