



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.04.12.21-TDI

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CATÓDICO E
ANÓDICO NO DESEMPENHO DE ELETRODOS DE
FILMES DE DIAMANTE MICRO-E
NANO-ESTRUTURADO DOPADO**

Diego Henrique de Lima Souza

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Jorge Tadao Matsushima, aprovada em 09 de janeiro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HSNNEL>>

INPE
São José dos Campos
2015

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
(CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.04.12.21-TDI

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CATÓDICO E
ANÓDICO NO DESEMPENHO DE ELETRODOS DE
FILMES DE DIAMANTE MICRO-E
NANO-ESTRUTURADO DOPADO**

Diego Henrique de Lima Souza

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Jorge Tadao Matsushima, aprovada em 09 de janeiro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HSNNEL>>

INPE
São José dos Campos
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Souza, Diego Henrique de Lima.
So85i Influência do tratamento catódico e anódico no desempenho de eletrodos de filmes de diamante micro-e nano-estruturado dopado / Diego Henrique de Lima Souza. – São José dos Campos : INPE, 2015.
xxii + 72 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.04.12.21-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientadores : Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Jorge Tadao Matsushima.

1. Tratamento catódico. 2. Tratamento anódico. 3. Modificação superficial. I.Título.

CDU 666.233:544.6.076.32

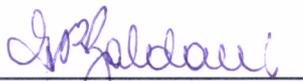


Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Jorge Tadao Matsushima



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Andrea Boldarini Couto



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Valéria Cristina Fernandes



Convidado(a) / UFBA / Salvador - BA

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): *Diego Henrique de Lima Souza*

São José dos Campos, 09 de Janeiro de 2015

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

A meus pais, colegas, amigos e a meu irmão (in memoria) que fizeram parte de mais esta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por me permitir chegar até aqui.

Agradeço a meus pais que me apoiaram e sempre estiveram a meu lado me ajudando e aconselhando durante a minha vida.

Aos meus orientadores, o Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan e o Prof. Dr. Jorge Tadao Matsushima, que me instruíram ao longo dessa etapa.

A todos os membros do grupo LABEMAC, que estiveram presentes e que, de alguma maneira, me ensinaram e me auxiliaram durante esse período.

Aos técnicos de laboratório Wanderlene e Wanderson, que me ajudaram diversas vezes durante os trabalhos experimentais.

Aos meus amigos que me apoiaram e também as novas amigadas que pude fazer ao longo dessa etapa, principalmente, ao Fumachi, Miguel, Celso, Rafael, Ana Cláudia, Lilian e Patrícia.

À FAPESP, processo número 2011/16561-6, pelo apoio financeiro e institucional.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o estudo de modificação superficial envolvendo filmes de diamante dopados com boro micro (BDD – *Boron Doped Diamond*) e nanocristalinos (BDND – *Boron Doped Nanocrystalline Diamond*), a partir da ativação e/ou funcionalização utilizando-se tratamentos eletroquímicos (anódico e catódico). Estes tratamentos são fundamentalmente importantes para se alcançar uma condição superficial controlada e específica para o uso destes filmes em diferentes procedimentos de eletroanálise. Desta forma, tratamentos específicos foram realizados com a finalidade de ativar e funcionalizar a superfície com o objetivo de alcançar análises confiáveis, reproduzíveis e sensíveis referentes às substâncias de interesse. Para este estudo, foram utilizados filmes BDD e BDND obtidos pela técnica de HFCVD (“Hot Filament Chemical Vapor Deposition”) crescidos com diferentes proporções de metano e hidrogênio no meio reacional e com diferentes níveis de dopagem com boro. As caracterizações morfológicas dos filmes foram feitas por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica, enquanto que a caracterização estrutural foi feita por análise de Espectroscopia de Espalhamento Raman. A determinação do número de portadores de carga nos filmes foi feita a partir da análise de Mott-Schottky Plot e o estudo da cinética de transferência de carga dos filmes foi acompanhado por medidas de voltametria cíclica usando o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Os tratamentos eletroquímicos (anódico e catódico) foram realizados em uma solução aquosa contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 aplicando-se diferentes densidades de corrente. Subsequente a cada tratamento catódico e anódico realizado, os filmes foram novamente analisados quanto ao número de portadores de carga e cinética de transferência de carga. Após os tratamentos catódicos, o processo de hidrogenação sobre o comportamento reversível do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ foi melhorado somente para os filmes BDD e BDND crescidos com proporção B/C de 2000 ppm. Nesses filmes, tratamentos catódicos realizados aplicando-se densidades de corrente superiores a 50 mA cm^{-2} foram determinantes para definir a condição limite de hidrogenação sobre o comportamento reversível do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Para filmes crescidos com proporção B/C de 20000 ppm, os tratamentos catódicos realizados em diferentes de corrente não contribuíram de forma significativa no processo de transferência de carga e na reversibilidade do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Por outro lado, os tratamentos anódicos diminuíram a cinética de transferência de carga do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, independentemente, do nível de dopagem e do tamanho de grãos dos filmes de diamante. Para os filmes BDD, o processo de hidrogenação realizado subsequente aos tratamentos anódicos teve um papel importante para reverter o comportamento reversível do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ em uma condição bastante similar do que aquele verificado para os filmes na condição “como crescido”. A partir dos resultados de modificação superficial, conclui-se que eletrodos BDD apresentam aspectos determinantes para suas aplicações eletroanalíticas quando comparados aos eletrodos BDND.

INFLUENCE OF THE CATHODIC AND ANODIC TREATMENTS ON THE PERFORMANCE OF MICRO- AND NANO- STRUCTURED DIAMOND ELECTRODES

ABSTRACT

This work has as goal the study of surface modification involving BDD and BDND films through activation and functionalization using different electrochemical treatments (anodic and cathodic treatments). These pre-treatments are fundamental for achieving controlled and specific surface conditions for using in different electroanalysis procedures. Therefore, specific treatments were performed in order to achieve reliable, reproducible and sensible analysis using BDD and BDND films as electrode in electroanalysis of different chemical species of interest. For this purpose, BDD and BDND films grown by HFCVD ("Hot Filament Chemical Vapor Deposition") technique using different methane and hydrogen ratio and different boron doping level were used. Morphological characterizations were made using Scanning Electronic Microscopy and Atomic Force Microscopy analysis while structural characterization was accompanied by Raman Scattering Spectroscopy analysis. The boron acceptors number on these films was determined by Mott-Schottky Plot analysis and the charge transfer kinetic was accompanied by cyclic voltammetry measurements using $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ as a redox probe. The cathodic and anodic treatments were carried out in an aqueous solution containing $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ by applying different current densities. After each cathodic and anodic treatment, the BDD and BDND electrodes were evaluated as function of the boron acceptors number and charge transfer kinetic. The results showed that after cathodic treatments, the hydrogen process on the reversible behavior of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ redox system was improved only for diamond films grown using B/C ratio of 2000 ppm. On these films, cathodic treatments carried out in current densities superior to 50 mA cm^{-2} was determinant to define the maximum hydrogenation condition responsible for the reversible behavior of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ redox system. For films grown using B/C ratio of 20000 ppm, the cathodic treatments in different current densities were not relevant to improve the charge transfer kinetic and reversible behavior of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ redox system. On the other hand, anodic treatments decreased the charge transfer kinetic independently of the doping level and grain size of the diamond films. However, the hydrogenation process carried out subsequent to anodic treatment on BDD films had an important play to reversing the reversible behavior of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ redox system, leading to same behavior verified in "as grown" BDD films. From these surface modification studies, it is concluded that BDD electrodes present determinant aspects for electroanalysis applications compared to those BDND electrodes.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1: Reator HFCVD (a) parte externa (b) layout interno.....	14
Figura 3.2: Esquema da montagem experimental para o crescimento de diamante.....	15
Figura 3.3: Esquema de uma superfície rugosa mostrando a linha média e as rugosidades R_a e R_q	18
Figura 3.4: Esquema de uma superfície rugosa mostrando cinco valores de rugosidade R_{z1} , R_{z2} , R_{z3} , R_{z4} e R_{z5} ao longo do comprimento L	19
Figura 3.5: Célula eletroquímica.....	20
Figura 3.6: Fluxograma dos tratamentos catódico e anódico.....	23
Figura 4.1: Imagens MEV dos filmes produzidos: (a) BDND 2k ppm, (b) BDND 20k ppm, (c) BDD 20k ppm e (d) BDD 20k ppm. Ampliação: 5.000x.....	26
Figura 4.2: Imagens AFM dos filmes produzidos: (a) BDND 2k ppm, (b) BDND 20k ppm, (c) BDD 20k ppm e (d) BDD 20k ppm.....	27
Figura 4.3: Espectros Raman dos filmes (a) BDND 2k ppm, (b) BDND 20k ppm, (c) BDD 2k ppm e (d) BDD 20k ppm.....	30
Figura 4.4: Gráficos de Mott-Schottky para os BDD 2k ppm, BDD 20k ppm, BDND 2k ppm e BDND 20k ppm obtidos em solução aquosa de H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ aplicando-se uma frequência de 1kHz.....	31
Figura 4.5: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L ⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ usando os eletrodos (A) BDD 2k ppm e BDND 2k ppm e (B) BDD 20k ppm e BDND 20k ppm. Velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	36
Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L ⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ usando os eletrodos (a) BDD 2k e 20k ppm e (b) BDND 2k e 20k ppm. Velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	37
Figura 4.7: (a) Densidade de portadores de carga e (b) E_{FB} para os filmes BDD e BDND 2k ppm e 20k ppm após os diferentes tratamentos catódicos.....	39
Figura 4.8: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L ⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ usando o eletrodo BDND 2k ppm na condição “como crescido” após ser submetido a diferentes densidades de corrente catódica. Velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	42

Figura 4.9: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDD 2k ppm na condição “como crescido” submetidos a diferentes densidades de corrente catódica. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}	43
Figura 4.10: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDND 20k ppm na condição “como crescido” e após ser submetido a diferentes densidades de corrente catódica. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}	45
Figura 4.11: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDD 20k ppm na condição “como crescido” e após ser submetido a diferentes densidades de corrente catódica. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}	45
Figura 4.12: (a) Densidade de portadores de carga e (b) E_{FB} determinados para os eletrodos (A) BDND 2k ppm, (B) BDD 2k ppm, (C) BDND 20k ppm e (D) BDD 20k ppm após serem submetidos a diferentes tratamentos anódicos.....	49
Figura 4.13: (a) Densidade de portadores de carga e (b) E_{FB} determinados para os eletrodos (A) BDND 2k ppm, (B) BDD 2k ppm, (C) BDND 20k ppm e (D) BDD 20k ppm após serem o tratamento catódico realizado subsequente aos tratamentos anódicos.....	49
Figura 4.14: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDND 2k ppm (A) tratado anodicamente em diferentes densidades de corrente e (B) após o tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}	53
Figura 4.15: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDD 2k ppm (A) tratado anodicamente em diferentes densidades de corrente e (B) após o tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}	55
Figura 4.16: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDD 20k ppm (A) tratado anodicamente em diferentes densidades de corrente e (B) após o tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}	58

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1: Rugosidades R_q , R_a , R_{max} , Áreas Real e Geométrica obtidas pelas imagens AFM para área de $4 \times 4 \mu\text{m}$, por nível de dopagem e tamanho de grão.....	28
Tabela 4.2: Densidade de portadores de carga e E_{FB} dos filmes BDD e BDND 2k ppm e 20k ppm na condição “como crescido” determinados pelo gráfico de Mott-Schottky.....	32
Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD e BDND.....	33
Tabela 4.4: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDND 2k ppm.....	39
Tabela 4.5: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD 2k ppm.....	40
Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDND 20k ppm.....	40
Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD 20k ppm.....	40
Tabela 4.8: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDND 2k ppm após os tratamentos anódicos e catódicos.....	50
Tabela 4.9: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD 2k ppm após os tratamentos anódicos e catódicos.....	50
Tabela 4.10: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD 2k ppm após os tratamentos anódicos e catódicos.....	51
Tabela 4.11: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD 20k ppm após os tratamentos anódicos e catódicos.....	51

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Si	Silício
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio (água oxigenada)
HF	Ácido Fluorídrico
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition (Deposição Química via Fase de Vapor)
BDD	Boron Doped Diamond (Diamante Dopado com Boro)
BDND	Boron Doped Nanocrystalline Diamond (Diamante Nanocristalino Dopado com Boro)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)
TC	Tratamento Catódico
TA	Tratamento Anódico
E _{FB}	Flat Band Potencial (Potencial de Banda Plana)
C _D	Camada Difusa
C _H	Camada de Helmholtz
C _{SC}	Região de Carga Espacial
E _{pa}	Potencial de Pico Anódico
E _{pc}	Potencial de Pico Catódico
ΔE _p	Variação de Potencial de Pico
I _{pa}	Corrente de Pico Anódico
I _{pc}	Corrente de Pico Catódico
Fe(CN) ₆ ^{-3/-4}	Par Redox Ferri/Ferro

$K_3[Fe(CN)_6]$ Ferricianeto de potássio

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO	5
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	13
3.1. Obtenção dos filmes de diamante dopados com boro	13
3.1.1. Preparo do substrato de Si	13
3.1.2. Crescimento dos filmes de diamante dopado com boro.....	14
3.2. Caracterização dos filmes de diamante dopados com boro.....	16
3.2.1. Análise morfológica e estrutural	16
3.2.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	16
3.2.1.2. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	17
3.2.1.3. Espectroscopia de espalhamento Raman	19
3.2.2. Análise eletroquímica	20
3.2.2.1. Análise da densidade de portadores de carga e do potencial de banda plana	21
3.2.2.2. Análise eletroquímica dos filmes bdd e bdnd na condição “como crescido” e após serem submetidos a tratamentos catódico e anódico.....	22
4 RESULTADOS	25
4.1. Caracterização dos filmes de diamante dopados.....	25
4.1.1. Caracterização morfológica e estrutural dos filmes BDD e BDND...	25
4.1.2. Caracterização eletroquímica dos filmes bdd e bdnd na condição “como crescido” usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$	30
4.2. Análise eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD e BDND após o tratamento catódico.....	38
5 CONCLUSÃO	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a tecnologia de crescimento de filmes de diamante dopados com boro pelo método de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD) vem sendo muito explorada. Esta tecnologia tem propiciado a obtenção de filmes com excelentes características tais como: ampla janela de potencial, baixa corrente capacitiva, fraca adsorção de moléculas e estabilidade química, o que os tornam ideais para inúmeras aplicações eletroquímicas principalmente nos processos de detecção e remoção de poluentes [1-13].

O comportamento eletroquímico dos eletrodos de diamante dopados com boro começou a ser explorado no final do século XX. Desde então, esse material vem sendo extensivamente aplicado devido ao desempenho eletroquímico superior à de outros materiais de eletrodo tais como: carbono vítreo, grafite e platina [14, 15]. Uma das condições importantes a ser controlada e que influencia na resposta eletroquímica dos eletrodos de diamante é o nível de dopagem e a razão entre boro e carbono (B/C) nesses filmes [16, 17]. A dopagem é um processo que consiste na incorporação de átomos de boro na rede cristalina do diamante que, devido ao seu pequeno tamanho, pode ser incorporado tanto por substituição, como nos interstícios. As vantagens destes eletrodos incluem alta resistência à corrosão e dureza, grande faixa de potencial de trabalho (da ordem de 3,3 V para a maioria dos solventes e eletrólitos), alta inércia química e eletroquímica, baixa corrente de fundo, atividade eletroquímica reproduzível e alta condutividade elétrica e térmica [9,18,19]. A vantagem do eletrodo de diamante ter uma grande janela de potencial de trabalho permite a detecção de reações de oxidação e redução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos convencionais, como a platina (~2,0 V), carbono vítreo (~2,5 V) e grafite (~2,0 V), sendo que esses valores são dependentes do eletrólito de suporte a ser utilizado. Essas vantagens têm permitido o uso dos eletrodos de diamante em diversas aplicações eletroanalíticas, tais como: na detecção e

remoção eletroquímica de metais pesados, pesticidas e outras substâncias inorgânicas e orgânicas em efluentes industriais [13, 16-19]. Cabe salientar ainda que o BDD não sofre alterações na sua faixa de potencial em função do eletrólito de suporte utilizado.

Com o avanço da tecnologia, além de se obter filmes de diamante dopados com boro microcristalinos (BDD), tem-se buscado desenvolver materiais de diamante em escala nanométrica [15]. No que diz respeito à obtenção e caracterização de filmes de diamantes dopados com boro nanocristalinos (BDND), muitos estudos vêm sendo realizados, uma vez que, com a redução do tamanho dos cristais de diamante, muitas propriedades são diferentes, principalmente, devido à mudança da razão superfície/volume, quando comparadas aos filmes de diamantes microcristalinos [15].

Quanto à aplicação dos filmes BDD e BDND na eletroquímica, existem vários fatores que podem influenciar na resposta eletroquímica, como por exemplo, o nível de dopagem, a morfologia, o tamanho de grão, a presença de impurezas na superfície dos filmes, dentre outros fatores [20-25]. Com a influência de tantos fatores no processo eletroquímico fica quase impossível a reprodutibilidade dos resultados sem a realização de um controle das condições envolvidas durante a eletroanálise e, principalmente, do controle superficial dos filmes. Por isso se faz necessário conhecer e entender os processos que estão ocorrendo na interface filme/eletrólito a fim de controlar as modificações superficiais envolvidas durante o processo, uma vez que, tanto os filmes BDD quanto os filmes BDND, estão susceptíveis a modificações superficiais devido ao processo de oxidação natural dos mesmos. Essa oxidação natural tende a ocorrer com maior intensidade nos filmes BDND, uma vez que, esses filmes possuem menor tamanho de grão, que por sua vez apresentam uma maior quantidade de carbono sp^2 , quando comparados aos filmes BDD, o que favorece a modificação superficial de H para O [26, 27]. Estudos recentes têm demonstrado a importância das terminações em H na

superfície dos filmes e sua influência na condutividade dos mesmos quando aplicados como eletrodos em análises eletroquímicas [28-30].

Visto que as terminações em H estão fortemente associadas à resposta eletroquímica dos filmes BDD e BDND faz-se necessário o estudo da influência de tratamentos que funcionalizem a superfície dos filmes, sejam estes tratados com plasma de O ou H ou tratados eletroquimicamente, com a finalidade de modificar as terminações superficiais, uma vez que estudos nesta área demonstram uma melhora na sensibilidade analítica desses filmes após passarem por um ou mais tratamentos [31, 32]. Neste sentido, as terminações superficiais dos filmes de diamante podem ser modificadas a partir de tratamentos superficiais. Dentre os tratamentos existentes, o tratamento eletroquímico por polarização catódica ou anódica é um dos procedimentos mais simples e eficientes para melhorar a atividade eletroquímica das superfícies de eletrodos de diamante dopados.

Este trabalho está dividido em vários capítulos. No Capítulo 2 serão apresentados alguns estudos que já foram realizados por alguns pesquisadores, os quais estudaram diferentes tipos de tratamentos eletroquímicos, anódico e catódico, sobre a superfície de filmes BDD e BDND e sua resposta eletroquímica em alguns analitos de interesse. Baseado nessas informações, no Capítulo 3 será apresentado o processo de obtenção dos filmes de diamante dopados com boro. No Capítulo 4 serão apresentadas as técnicas de caracterização dos filmes obtidos. Por fim, no Capítulo 5 serão apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações dos filmes de diamante dopado bem como os resultados dos tratamentos eletroquímicos realizados.

2 FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO

A obtenção dos filmes BDD e BDND ocorre através de ligações químicas fortes entre carbono-carbono, as quais são à base do diamante (hibridização do tipo sp^3). Entretanto, como esses filmes são obtidos na região metaestável da grafite, eles também possuem a presença de ligações químicas mais fracas (hibridização do tipo sp^2) que são características do grafite. Dentre os métodos mais utilizados para se obter o diamante destaca-se a deposição química via fase de vapor (CVD) [33]. Neste método, a ativação dos gases pode ser realizada utilizando diferentes fontes, tais como, filamento quente, jato de plasma, radiação UV ou laser, chama de combustão ou plasma de micro-ondas.

A utilização de filmes BDD e BDND é justificada devido às suas propriedades intrínsecas e sua estabilidade física e química, tornando-os bons materiais para serem utilizados como eletrodos na área eletroanalítica [33, 34]. Recentemente, esses eletrodos têm sido amplamente estudados nos processos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos e resíduos industriais considerados potencialmente prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana [34]. A redução do tamanho de grão tem sido alcançada graças aos estudos recentes na área nano tecnológica visando à produção de filmes com estruturas cada vez menores, levando a obtenção de novas propriedades não evidenciadas pela matéria “*bulk*” de mesma composição. Talvez, um dos efeitos mais intuitivos esteja relacionado à mudança da razão superfície/volume, onde o fenômeno superfície pode predominar sobre as propriedades físico-químicas “*bulk*” [35]

Tanto os filmes BDD e BDND recém-preparados apresentam uma superfície terminada em hidrogênio [36-38]. Essa condição superficial se deve à atmosfera reacional contendo hidrogênio durante o processo de crescimento. Para os filmes BDD foi observada uma grande estabilidade química após

meses de exposição ao ar atmosférico [38]. No entanto, essa estabilidade é dependente das características físico-químicas desses filmes.

Granger e Swain [39] foram os primeiros a claramente revelar que as propriedades eletroquímicas dos filmes BDD eram bastante sensíveis às terminações superficiais. Nesses estudos, eles analisaram a resposta eletroquímica de quatro pares redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)^{+3/+2}$, $\text{IrCl}_6^{-2/-3}$ e metil viologênio – $\text{MV}^{+2/+1/0}$) em eletrodos BDD na condição “como crescido” (terminada em H), após serem submetidos à tratamentos por polarização anódica para a modificação superficial de H para O, e, por plasma de hidrogênio para modificar novamente a superfície para terminações em H. Os resultados confirmaram um aumento na velocidade de transferência de carga na reação redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ devido às terminações superficiais do BDD. No entanto, para outros pares redox, a resposta eletroquímica não variou em função das terminações superficiais do BDD. Os autores afirmam que a reação redox do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ ocorre segundo um mecanismo reacional de interação superficial específica sobre a superfície terminada em H, a qual pareceu ser bloqueada sobre a superfície terminada em O.

Salazar *et al.* [40] relataram que os filmes BDD terminadas em hidrogênio, dependendo do seu nível de dopagem, apresentaram uma perda de estabilidade em sua resposta eletroquímica quando foram expostos a atmosfera por um longo período de tempo, devido ao processo de oxidação natural que modificou gradualmente a superfície terminada em hidrogênio para oxigênio. Baseado nesse resultado fica evidente a necessidade de se realizar tratamentos de superfície para um melhor controle da superfície dos filmes BDD para uma utilização mais eficiente dos mesmos.

Vários trabalhos publicados na literatura relatam a influência das terminações superficiais em hidrogênio e/ou oxigênio no comportamento eletroquímico dos filmes BDD e BDND [1, 38,39, 41-59]. Essas modificações superficiais sejam elas, de H para O ou vice-versa, podem ser facilmente realizadas (i) expondo a

superfície a um plasma de oxigênio e/ou hidrogênio [42, 43]; (ii) usando agentes fortemente oxidantes e/ou redutores [44, 45] e (iii) usando polarizações anódica e/ou catódica [39, 45-48].

Tryk et al. [45] estudaram o comportamento eletroquímico do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ sobre filmes BDD na condição “como crescido” e tratados eletroquimicamente por polarização anódica. Os resultados mostraram que as propriedades eletroquímicas do eletrodo BDD foram consideravelmente modificadas por meio deste tratamento oxidativo onde se verificou uma elevada sensibilidade do par redox frente às terminações superficiais do BDD em razão da introdução de terminações em O e a remoção parcial de H próximo à superfície.

Duo et al. [20] analisaram o processo de transferência eletrônica de dois pares redox, o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ (reação eletródica de esfera externa) e o 1,4-benzoquinona/hidroquinona (reação eletródica de esfera interna) sobre eletrodos BDD na condição “como crescido” e após serem submetidos a uma polarização anódica branda (10 mA cm^{-2} em solução de H_2SO_4 1 mol.L^{-1}) e sobre eletrodos compostos de diamante/grafite. Ambos os pares redox mostraram um comportamento eletroquímico influenciado pelo tratamento superficial do eletrodo BDD. O eletrodo BDD na condição “como crescido” apresentou baixa atividade para ambos os pares redox. Esta atividade diminuiu consideravelmente para o eletrodo BDD após a polarização anódica. Esta diminuição foi explicada em termos da limpeza da superfície que, possivelmente, removeu o carbono sp^2 por oxidação durante a polarização anódica conduzindo a uma superfície de diamante “não ativa”. Por outro lado, eletrodo BDD com partículas de grafite depositadas previamente polarizado anodicamente, resultou num aumento da atividade eletroquímica para ambos os pares redox, o que justificou a explicação referente à influência da quantidade de carbono sp^2 no processo de transferência eletrônica dos dois pares redox sobre o eletrodo BDD na condição “como crescido” como também no eletrodo BDD após a polarização anódica.

Show *et al.* [60] relataram o crescimento, a caracterização e a resposta eletroquímica de filmes BDND usando os pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)^{+3/+2}$, $\text{IrCl}_6^{-2/-3}$, $\text{Fe}^{+3/+2}$, metil viologênio – $\text{MV}^{+2/+1/0}$ e o 4-terc-butilcatecol. Os filmes sem qualquer tratamento revelaram um boa atividade eletroquímica para os pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)^{+3/+2}$, $\text{IrCl}_6^{-2/-3}$, metil viologênio – $\text{MV}^{+2/+1/0}$. No entanto, a cinética de transferência eletrônica foi mais lenta para os pares redox $\text{Fe}^{+3/+2}$ e 4-terc-butilcatecol. Essa diferença de cinética reacional foi atribuída à ausência de grupos funcionais carbonila na superfície para interação com o par redox 4-terc-butilcatecol e também a adsorção superficial fraca para $\text{Fe}^{+3/+2}$.

Duo *et al.* [49] analisaram a resposta dos eletrodos BDD na condição “como recebido” após serem submetidos a diferentes polarizações anódicas (tratamento anódico brando e severo) avaliando-se o processo de transferência eletrônica de dois pares redox, o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ (reação eletródica de esfera externa) e o 1,4-benzoquinona/hidroquinona (reação eletródica de esfera interna). Os resultados revelaram que a polarização anódica branda foi suficiente para transformar a superfície hidrofóbica do eletrodo BDD na condição “como crescido” em uma superfície hidrofílica, o que modificou também as propriedades eletroquímicas. Por outro lado, o tratamento anódico severo contribui para uma modificação morfológica e no tamanho de grão. Com isso, verificou-se uma diminuição da atividade eletroquímica de ambos pares redox estudados. Segundo os autores, essa diminuição pode ser resultado da redução de carbono sp^2 que consideraram como sendo os sítios eletroativos da superfície do BDD.

Tryk *et al.* [50] estudaram o comportamento eletroquímico de várias espécies redox ativas (dopamina, ácido ascórbico, ácido úrico e ácido 3,4-dihidroxifenilacético) usando eletrodo BDD na condição como crescido (superfície terminada em H) e após a oxidação eletroquímica (superfície terminada em O). Os autores concluíram que o grupo amônio da dopamina protonada apresentava uma interação relativamente forte tanto com a

superfície terminada em H como aquela terminada em O, levando a velocidades moderadas de transferência eletrônica. Para o ácido ascórbico, a interação com a superfície terminada em H foi mais fraca, baseada na atração dos grupos contendo oxigênio com os grupos C-H na superfície do eletrodo BDD, onde os mesmos grupos de ácido ascórbico parecem ser atraídos muito menos pelos grupos C=O da superfície do diamante oxigenado.

Liu *et al.* [51] avaliaram o comportamento eletroquímico de eletrodos BDD após serem submetidos a um tratamento com plasma de hidrogênio para a adquirir terminações em H e a um processo de oxidação em solução concentrada de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1:3 a 350°C para adquirir terminações em O. Os experimentos foram acompanhados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As características superficiais dos filmes BDD hidrogenados e oxigenados variaram muito pouco. Os sobrepotenciais das reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio foram mais altos para ambos os eletrodos BDD. Os resultados de impedância eletroquímica indicaram que a resistência e a capacitância dos filmes BDD variaram de forma significativa por causa das terminações superficiais.

Girard *et al.* [52] avaliaram o efeito dos tratamentos catódico e anódico usando eletrodos BDD altamente dopados. Para este propósito, os filmes foram pré-tratados durante 10s aplicando-se densidade de corrente 0,1 e 100 mA cm^{-2} . Os resultados revelaram uma melhoria na resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ após o tratamento feito aplicando-se 100 mA cm^{-2} , o que está em desacordo com os resultados já apresentados por outros autores.

Um estudo realizado por Goeting *et al.* [46] mostra a diferença entre a eficiência da ativação eletroquímica e tratamento com plasma de oxigênio. Segundo eles, o plasma de oxigênio se mostrou o método mais eficiente para a oxidação da superfície do diamante, enquanto que a eficiência dos tratamentos eletroquímicos pode variar significativamente, o que vai depender do método escolhido.

Independente do método de ativação, a superfície do diamante terminada em O é resultado da incorporação de grupos funcionais tais como éter (C-O-C), carbonila (C=O) e hidroxila (C-OH). É a partir destes grupos que a superfície do diamante tem uma influência significativa tanto na reatividade química como na condutividade elétrica. Por exemplo, a modificação da superfície com grupos éter (C-O-C) e carbonila (C=O) foi verificada após submeter filmes BDD a um tratamento térmico, enquanto que, o tratamento anódico ou tratamento com plasma da superfície do diamante resulta em terminação superficial composta de grupos éter, carbonila e hidroxila [47, 52]. Segundo Popa et al. a superfície do diamante terminada em O exibe comportamento eletroquímico único, em que a transferência de elétrons para certos pares redox é extremamente inibida, proporcionando melhor seletividade eletroanalítica, por exemplo, para a análise de dopamina ou ácido úrico na presença de ácido ascórbico [48]. É proposto que este efeito esteja associado às interações íon-dipolo ou dipolo-dipolo entre as espécies em solução e dipolos da superfície C-O altamente orientado.

A terminação superficial em O dos filmes de diamante pode ser recuperada a partir de tratamentos superficiais com hidrogênio. O tratamento eletroquímico por polarização catódica é um dos procedimentos mais simples e eficiente para melhorar a atividade eletroquímica das superfícies de eletrodos de diamante.

Um estudo feito por Mahe *et al.* [53] que usaram tratamentos catódico e anódico para estudar a reatividade eletroquímica do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4/-3}$ sobre eletrodos BDD, observaram que o tratamento catódico apresentou uma grande reprodutibilidade e uma velocidade alta para a transferência de elétrons para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$.

Holt et al. [54] estudaram a redução do tetracloroaurato (III) dissolvido em água régia diluída sobre eletrodo BDD e investigaram o efeito do tratamento eletroquímico. Eles concluíram que o tratamento catódico da superfície do BDD aumentou consideravelmente a velocidade de deposição e dissolução de ouro

e também relataram que o efeito do tratamento superficial permaneceu uniforme, após a exposição do eletrodo à atmosfera do laboratório por vários dias.

Mais recentemente, Salazar et al. [40] mostraram que a superfície do BDD pré-tratado catodicamente exibe um comportamento eletroquímico dinâmico. A perda da reversibilidade do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4/-3}$ verificada em função do tempo, associada a uma perda de hidrogênio superficial devido a oxidação pelo oxigênio a partir do ar, pode ser melhorado com o tratamento catódico

Baseado nesses trabalhos apresentados fica evidente a importância de se realizar pré-tratamentos catódicos antes dos experimentos eletroquímicos, de maneira a assegurar resultados confiáveis e reproduzíveis. Com o uso deste tipo de tratamento, limites de detecção e quantificação muito baixos e elevada reprodutibilidade dos dados tem sido alcançados para análises de várias substâncias em soluções aquosas [52-58]. Entretanto, este tratamento deve ser cuidadosamente otimizado, pois dependendo do procedimento adotado, a superfície pode ser fisicamente degradada [59]. Salazar et al. [59] mostraram que após tratamento catódico repetitivo aplicando -14000 C.cm^{-2} em frações de -600 C.cm^{-2} usando 1 A.cm^{-2} causou uma significativa degradação física em algumas áreas do filmes. Além disso, eles observaram uma condição otimizada de tratamento catódico necessário sem ocorrer degradação física da superfície do BDD para filmes de BDD com níveis de dopagem entre 800 e 8000 ppm.

De acordo com a apresentação feita, inúmeras condições superficiais podem ser obtidas a partir de diferentes tratamentos físico-químicos. Desta forma, fica evidente que é fundamental o controle superficial para obter uma condição otimizada para análises reproduzíveis, confiáveis e sensíveis.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. OBTENÇÃO DOS FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO

Os filmes BDD e BDND foram crescidos sobre um substrato de silício (Si). O substrato foi preparado a partir de uma lâmina de Si do tipo p, com orientação cristalina (100) e com resistividade entre 10-20 $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.1.1. Preparo do substrato de Si

A lâmina de Si foi cortada limitando a área exposta de 1,0 cm^2 para o crescimento dos filmes. Após cortados, os substratos foram limpos utilizando-se uma solução “piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ na proporção 2:1, respectivamente) durante 10 minutos. Em seguida, os substratos foram submetidos a banhos sequenciais em água deionizada, solução aquosa 10% de HF e solução aquosa 50% de HF. Após a etapa de limpeza, os substratos foram secos utilizando gás nitrogênio.

Uma etapa importante antes do crescimento dos filmes de diamante é o processo de “*seeding*”. Esse processo é importante, pois possibilita um aumento da taxa de nucleação dos filmes, fazendo com que haja uma melhor aderência do filme ao substrato [61-64]. Para a realização do processo de “*seeding*”, o substrato foi imerso em uma suspensão de pó de diamante 0,5 μm disperso em hexano, pois quanto menor o tamanho do grão utilizado nesse processo maior será sua eficácia durante o processo de nucleação [65]. Os substratos foram imersos nessa suspensão de pó de diamante em hexano por um período de 30 minutos em banho de ultrassom. Posteriormente, a amostra foi retirada e a secagem foi realizada naturalmente.

3.1.2. Crescimento dos filmes de diamante dopado com boro

Os filmes BDD e BDND foram crescidos em um reator HFCVD. A Figura 3.1(a) apresenta a vista externa do reator, que mostra a câmara de vácuo com janelas de pirex, envolto por uma serpentina de cobre, na qual ocorre a circulação de água, tendo como finalidade realizar a troca térmica, evitando o superaquecimento da câmara. Na Figura 3.1(b) apresenta o interior do reator mostrando o local onde se coloca a amostra (porta-substrato). Logo acima se encontram os filamentos de tungstênio com diâmetro de 125 μm que por sua vez estão presos, em suas extremidades, por contrapesos que os mantêm alinhados horizontalmente sob o porta filamento que possui chanfros, onde os filamentos são dispostos, e esse está conectado a hastes de cobre que estão ligadas a alimentação proveniente da fonte. A entrada de gases é realizada através de um tubo de cobre situado acima dos filamentos.

O reator, também, possui um motor ligado ao porta substrato, o qual faz com que o mesmo gire durante todo o tempo em que o crescimento dos filmes ocorre, fazendo com que haja uma melhor uniformidade dos filmes obtidos.

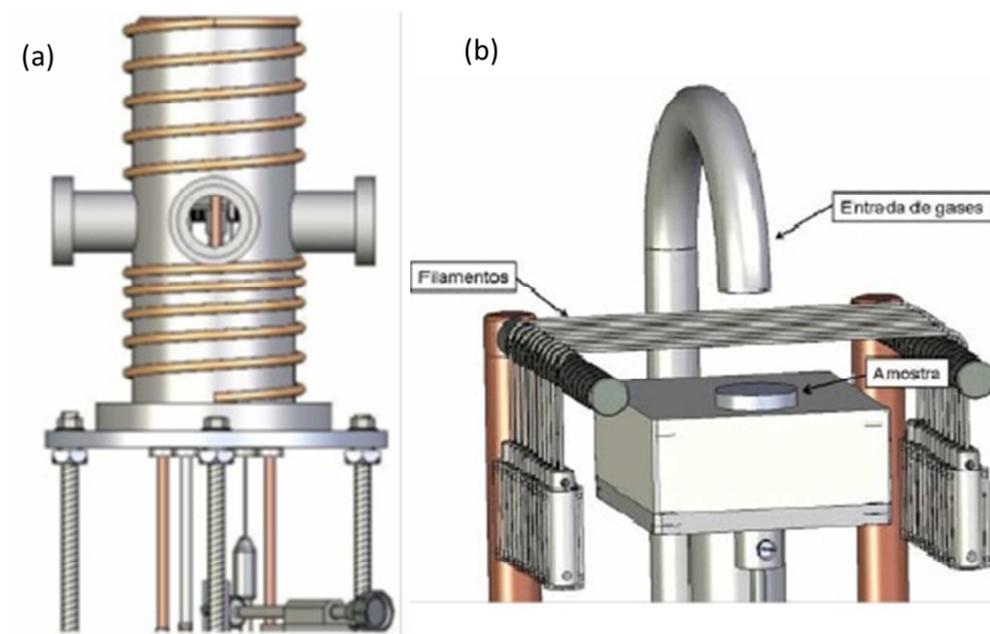


Figura 3.1: Reator HFCVD (a) parte externa (b) layout interno.

A Figura 3.2 ilustra o esquema da montagem experimental de um reator HFCVD para o crescimento dos filmes de diamante.

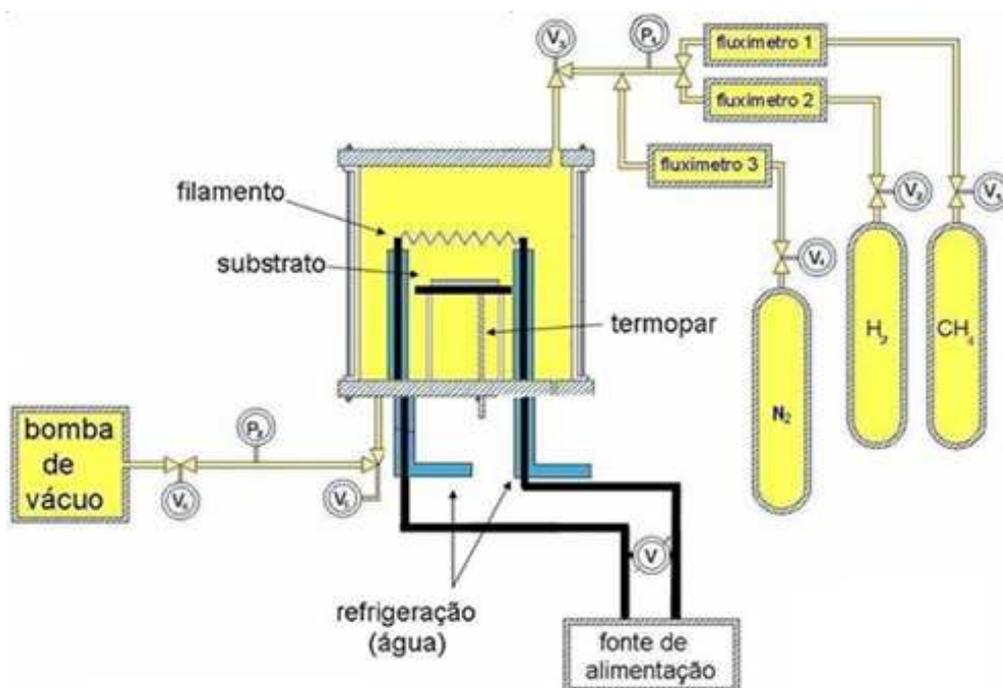


Figura 3.2: Esquema da montagem experimental para o crescimento de diamante.

Os filmes BDD foram obtidos em um reator HFCVD usando uma mistura gasosa contendo 99% de gás hidrogênio e 1% de gás metano com vazão total de 200 sccm (*standart cubic centimeter*). A dopagem com boro foi realizada a partir de um borbulhador contendo uma solução de tri-metil borato (TMB) numa concentração pré-determinada, mantida a uma temperatura de 30 °C. Um rotâmetro foi utilizado para o controle do fluxo de boro para o interior do reator. O nível de dopagem com boro foi analisado por medidas de capacitância diferencial em função do potencial através do gráfico de Mott-Schottky. A pressão utilizada para o crescimento dos filmes foi de 40 Torr, e o crescimento dos filmes foi realizado por um período de 16 horas.

Os filmes BDND também foram obtidos em reator HFCVD variando-se a porcentagem dos gases, hidrogênio e metano, no interior da câmara do reator.

Para promover a redução do tamanho de grão, utilizou-se uma mistura contendo 10% de gás metano e 90% de gás hidrogênio com uma vazão total de 150 sccm. Utilizou-se a solução de TMB com concentração de 2000 ppm e 20000 ppm para realizar a dopagem dos filmes BDND 2000 ppm e BDND 20000 ppm, respectivamente, e o processo de dopagem foi o mesmo utilizado para a obtenção dos filmes BDD. Para a obtenção dos filmes BDND foi aplicada pressão de 40 Torr e o tempo de crescimento de 8 horas.

Neste trabalho, os filmes BDD e BDND crescidos com a proporção B/C de 2000 ppm foram denotados como BDD 2k ppm e BDND 2k ppm, enquanto que os filmes BDD e BDND crescidos com a proporção B/C de 20000 ppm, foram denotados como BDD 20k ppm e BDND 20k ppm.

3.2. Caracterização dos filmes de diamante dopados com boro

3.2.1. Análise morfológica e estrutural

A caracterização morfológica dos filmes foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento JEOL modelo JSM-5310. Para avaliar a rugosidade da superfície utilizou-se a microscopia força atômica (AFM – Atomic Force Microscopy) Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V. A qualidade dos filmes foi analisada por espectroscopia Raman em um equipamento Renishaw 2000 com laser de argônio (514 nm). As caracterizações foram realizadas em equipamentos pertencentes ao LAS/INPE. A descrição das técnicas utilizadas é apresentada a seguir.

3.2.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito importante, pois permite entender as correlações entre microestrutura/defeitos/propriedades e prever as propriedades do material

quando estas correlações são estabelecidas. Na microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

3.2.1.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica consiste de uma ponta presa a um “*cantilever*” que varre a superfície da amostra através de uma cerâmica piezoelétrica que a movimenta. Um laser incide sobre o “*cantilever*” e é refletido para um conjunto de fotodetectores. O sinal elétrico obtido é realimentado para um computador mantendo constante a deflexão do “*cantilever*” ou a amplitude de oscilação. As correções na altura Z são então gravadas juntamente com as respectivas posições x e y da amostra, gerando a imagem topográfica da amostra. As imagens fornecem três rugosidades superficiais: a média quadrática dos valores (R_q), a rugosidade absoluta (R_a) e a rugosidade máxima (R_{max}). Estas análises foram feitas utilizando o microscópio da marca Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V, localizado no LAS/INPE. Os valores para a rugosidades são obtidos considerando-se o seguinte esquema de superfície rugosa apresentado na Figura 3.3, na qual é mostrada a linha média das rugosidades média (R_a) e média quadrática (R_q).

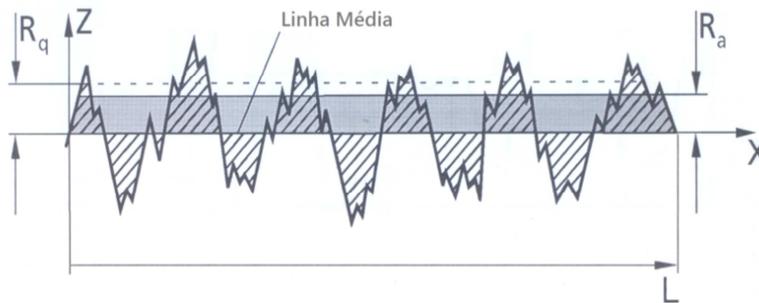


Figura 3.3: Esquema de uma superfície rugosa mostrando a linha média e as rugosidades R_a e R_q .

O valor de R_a é obtido levando-se em consideração que ao longo do comprimento L a soma das áreas cheias acima da horizontal precisa ser igual à soma das áreas vazias abaixo, conforme Equação 3.1.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.1)$$

Definindo R_a como a média dos valores encontrados ao longo de L , obtém-se o valor de R_q que é a média quadrática dos valores (Equação 3.2), sendo este uma ótima aproximação do valor de rugosidade real para sistemas de medição ópticos como o do AFM.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^2 dx} \quad (3.2)$$

O valor de R_z é a média de cinco valores da distância vertical de pico a vale na distância IR , como mostrado na Figura 3.4, o maior valor de R_z obtido nas medições é o valor de rugosidade máxima R_{max} (Equação 3.3).

$$R_z = \frac{Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5}{5} \quad (3.3)$$

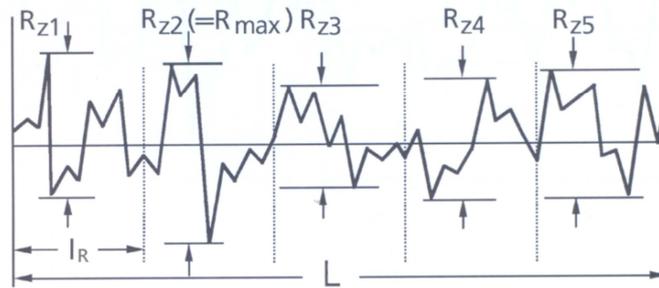


Figura 3.4: Esquema de uma superfície rugosa mostrando cinco valores de rugosidade R_{z1} , R_{z2} , R_{z3} , R_{z4} e R_{z5} ao longo do comprimento L .

3.2.1.3. Espectroscopia de espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia Raman é comumente utilizada para o entendimento das propriedades bem como do mecanismo de formação dos filmes de diamante. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química, em outros casos, em associação com o espectro de absorção no infravermelho é utilizada para deduzir a simetria das espécies químicas, para atribuir frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos vibracionais, para obter constantes de força, etc. Essa técnica é muito importante para a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes, bem como para avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino. Cabe salientar que para os filmes de diamante, obtidos a partir da técnica de HFCVD, a espectroscopia Raman tornou-se um recurso importante para caracterização estrutural, pois permite a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem estar presentes na amostra. Apesar de esta técnica ser denominada como uma técnica de superfície, o laser pode penetrar até 5 μm de profundidade, o que permite a análise do filme e, também, da interface filme/substrato.

3.2.2. Análise eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram conduzidas em uma célula eletroquímica composta por um copo de vidro Pyrex® com capacidade volumétrica de 50 mL e uma tampa de acrílico, construída com orifícios para a utilização de 3 eletrodos e também para a fixação do sistema de borbulhamento de gás. Filmes BDD e BDND foram utilizados como eletrodos de trabalho. Estes filmes foram fixados em um suporte de teflon preparado para expor uma área de contato com a solução eletrolítica de 0,2 cm². Um eletrodo de Ag/AgCl saturado com KCl foi utilizado como eletrodo de referência e um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**3.5 é ilustrada a célula eletroquímica. As medidas eletroquímicas foram feitas utilizando um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302.



Figura 3.5: Célula eletroquímica

Os filmes BDD e BDND 2k ppm e 20k ppm foram caracterizados eletroquimicamente avaliando-se a densidade de portadores de carga através de medidas de Mott-Schottky Plot, bem como avaliando-se seu comportamento eletroquímico do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ utilizando a técnica de voltametria cíclica. O par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ é um dos comumente utilizados para analisar o comportamento eletroquímico de eletrodos de diamante [47]. É tradicionalmente considerado para dar origem a um mecanismo de esfera

externa, no qual o reagente e ou produto não interagem fortemente com a superfície do eletrodo, mantendo-os distantes desta pelo menos uma camada de solvente e envolvendo somente a transferência de elétrons sem a mudança na esfera de solvatação e sem a formação/quebra de ligações químicas [66-68]. Entretanto, em materiais carbonosos, esse sistema se comporta de forma anômala, passando a apresentar um mecanismo de esfera interna devido à sua elevada sensibilidade aos grupos químicos de superfície [69-74]. É importante ressaltar que, mesmo que não exista uma forte interação com o eletrodo, uma reação de esfera interna pode também ser dependente do material de eletrodo, considerando-se os efeitos da dupla camada elétrica, o efeito do material de eletrodo na estrutura da camada de Helmholtz ou o efeito da energia e distribuição dos estados eletrônicos no eletrodo [75].

3.2.2.1. Análise da densidade de portadores de carga e do potencial de banda plana

A densidade de portadores de carga e o potencial de banda plana (E_{FB}) foram determinadas por medidas de Mott-Schottky para todos os filmes BDD e BDND, seja na condição “como crescido”, como também após serem submetidos a tratamentos catódico e anódico.

A medida de Mott-Schottky permite o cálculo da densidade de portadores de carga em superfícies de semicondutores. O número de portadores está associado ao carregamento da dupla camada elétrica na interface filme/eletrólito, o que indica um comportamento capacitivo, o qual é correspondente à somatória das capacitâncias da camada difusa (C_D), da camada de Helmholtz (C_H) e da região de carga espacial (C_{SC}).

A determinação do número de portadores por Mott-Schottky considera apenas C_{SC} , uma vez que C_D não sofre variações significativas devido à concentração do eletrólito de suporte utilizada. Além disso, a C_H é muito sensível devido aos equilíbrios de adsorção na superfície do eletrodo em função da decomposição

do eletrólito em meio aquoso e, dessa maneira, as medidas realizadas nas mesmas condições, considera-se que a variação em C_H seja constante. Esse cálculo relaciona C_{SC}^{-2} que varia linearmente de acordo com o potencial (E) aplicado na interface, de acordo com a equação representada a seguir (Equação 3.4):

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \right) \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.4)$$

onde N_D corresponde à densidade efetiva dos portadores de carga, ϵ à permissividade para o semiconductor (diamante, $\epsilon_{relativa}=5,5$), ϵ_0 à permissividade no vácuo, e corresponde à carga do elétron e k à constante de Boltzman.

Nesta relação, admite-se que toda a carga presente na camada de depleção (antes da formação da camada de inversão) é proveniente dos doadores ionizados, permitindo a estimativa da densidade de portadores de carga como também dos potenciais de banda plana [76, 77].

Os gráficos de $1/C_{SC}^2$ vs. E foram obtidos em uma solução contendo 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ variando-se gradativamente o potencial, entre 0,0 e 1,0 V, sob uma perturbação constante de 1 kHz e 10 kHz. As medidas de Mott-Schottky foram feitas usando uma célula eletroquímica conforme mostra a ilustração na Figura 3.5 acoplada a um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302.

3.2.2.2. Análise eletroquímica dos filmes bdd e bdnd na condição “como crescido” e após serem submetidos a tratamentos catódico e anódico

As medidas eletroquímicas foram conduzidas em uma célula eletroquímica já representada na Figura 3.5. Todos os eletrodos BDD e BDND, na condição “como crescido” e após passarem por tratamentos catódico e anódico foram analisados em função da densidade de portadores de carga e do E_{FB}

determinados a partir das curvas de Mott-Schottky obtidas em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e, também, em função do comportamento eletroquímico do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ em uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol.L^{-1} em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ através da técnica de voltametria cíclica.

Os tratamentos catódico e anódico nos filmes BDD e BDND 2k ppm e 20k ppm foram realizados a partir da condição “como crescido” em uma solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A Figura 3.6, ilustra o procedimento adotado para a realização dos tratamentos catódico e anódico realizados em todos os filmes BDD e BDND.

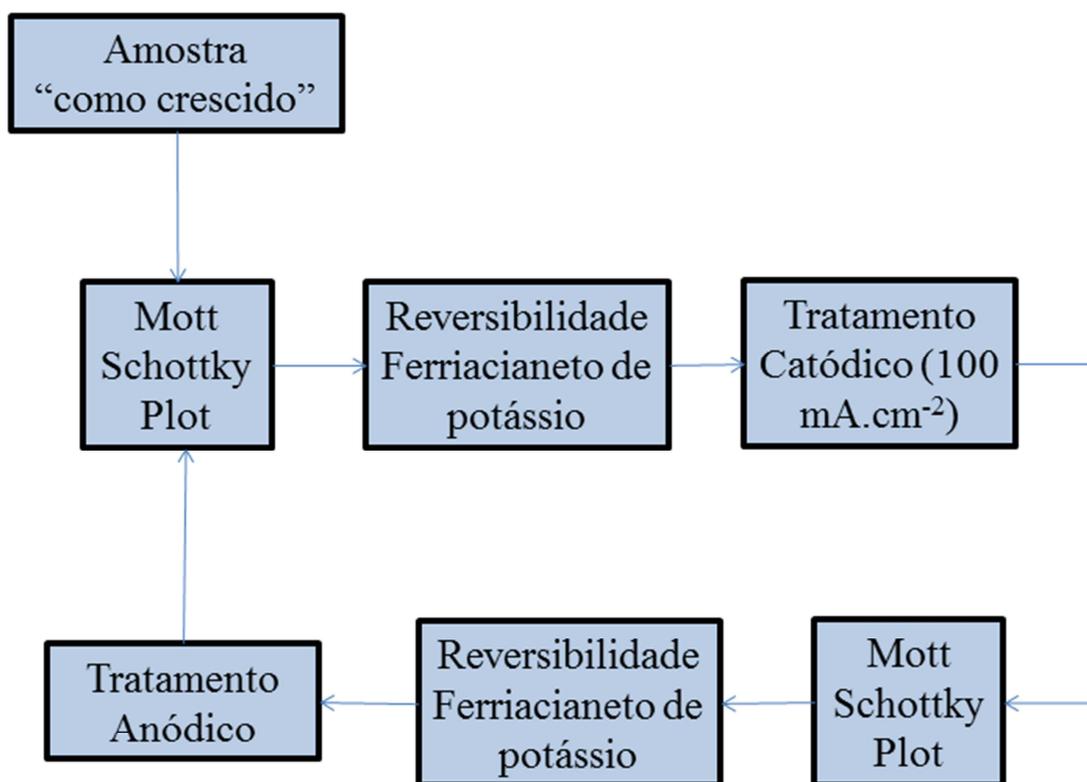


Figura 3.6: Fluxograma dos tratamentos catódico e anódico.

Para os tratamentos catódicos foram aplicados diferentes densidades de corrente ($I = 25, 50, 75$ e 100 mA cm^{-2}) mantendo-se a densidade de carga ($Q = 50 \text{ C cm}^{-2}$) constante, enquanto que os tratamentos anódicos foram realizados aplicando-se uma faixa de densidade de corrente entre 10^{-4} e 10^{-1} A

cm^{-2} mantendo-se constante a densidade de carga de 5 C cm^{-2} . O efeito gradual das terminações superficiais em H e O sobre a reprodutibilidade eletroanalítica foi avaliada por voltametria cíclica usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ tendo em vista a análise da condição de reversibilidade e a cinética de transferência de carga do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$.

Como o objetivo deste trabalho consistiu em controlar a superfície modificada, após cada tratamento anódico, os eletrodos foram submetidos a um tratamento catódico, tendo em vista analisar a possibilidade de retornar a superfície terminada em O para H, uma vez que o tratamento catódico desbloqueia os sítios ativos na superfície do eletrodo. O tratamento catódico foi realizado aplicando uma densidade de corrente constante de 100 mA cm^{-2} , a qual foi otimizada nos estudos eletroquímicos dos eletrodos BDD e BDND que foram submetidos a tratamentos catódicos. O efeito do tratamento catódico foi também analisado em função da resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ avaliando-se a cinética de transferência de carga e a reversibilidade redox. As medidas foram denominadas de TA 1 (tratamento anódico com densidade de corrente de 10^{-4}) até TA 4 (tratamento anódico com densidade de corrente de 10^{-1}). Como foi realizado um tratamento catódico após cada tratamento anódico, esses foram denominados de TC 1 (tratamento catódico realizado após TA 1) até o TC 4 (tratamento catódico realizado após TA 4).

4 RESULTADOS

4.1. Caracterização dos filmes de diamante dopados

4.1.1. Caracterização morfológica e estrutural dos filmes BDD e BDND

A Erro! Fonte de referência não encontrada. 4.1 apresenta as imagens MEV dos filmes BDND 2k ppm e 20k ppm, bem como os filmes BDD 2k ppm e 20k ppm. Nas Figuras 4.1 (a) e 5.1 (b) são apresentadas as imagens MEV dos filmes BDND 2k ppm e 20k ppm. Nas Figuras 4.1 (c) e 5.1 (d) são apresentadas as imagens MEV dos filmes BDD 2k ppm e 20k ppm. Analisando os filmes BDD 2k ppm e 20k ppm, na condição “como crescido”, observa-se que não houve uma variação considerável no tamanho de grãos em função do aumento na proporção B/C usada para o crescimento desses filmes. O mesmo comportamento não é observado para os filmes BDND 2k ppm e 20k ppm. Os filmes BDD 2k ppm e 20k ppm apresentaram uma morfologia formada por grãos facetados, simétricos com textura uniforme e com orientação (100) e (111). No entanto, quando se aumentou a proporção CH_4/H_2 no meio reacional, uma diminuição significativa no tamanho dos grãos foi observada para os filmes BDND 2k ppm e 20k ppm, quando comparados aos filmes BDD 2k ppm e 20k ppm. Essa característica é evidenciada ao se comparar as Figuras 4.1(a) e 4.1(c). Particularmente, no filme BDND 2k ppm (Figura 4.1(a)) é observada uma morfologia formada por grãos com dimensões na escala nanométrica, cuja morfologia apresentou um aspecto do tipo *cauli-flower* formada por aglomerados de pequenos grãos. Essa morfologia não é observada para o filme BDND 20 k ppm, (Figura 4.1(b)). Para este filme, se observa uma morfologia formada por tamanhos de grãos, cujas dimensões variam dentro da escala micro e nanométrica.

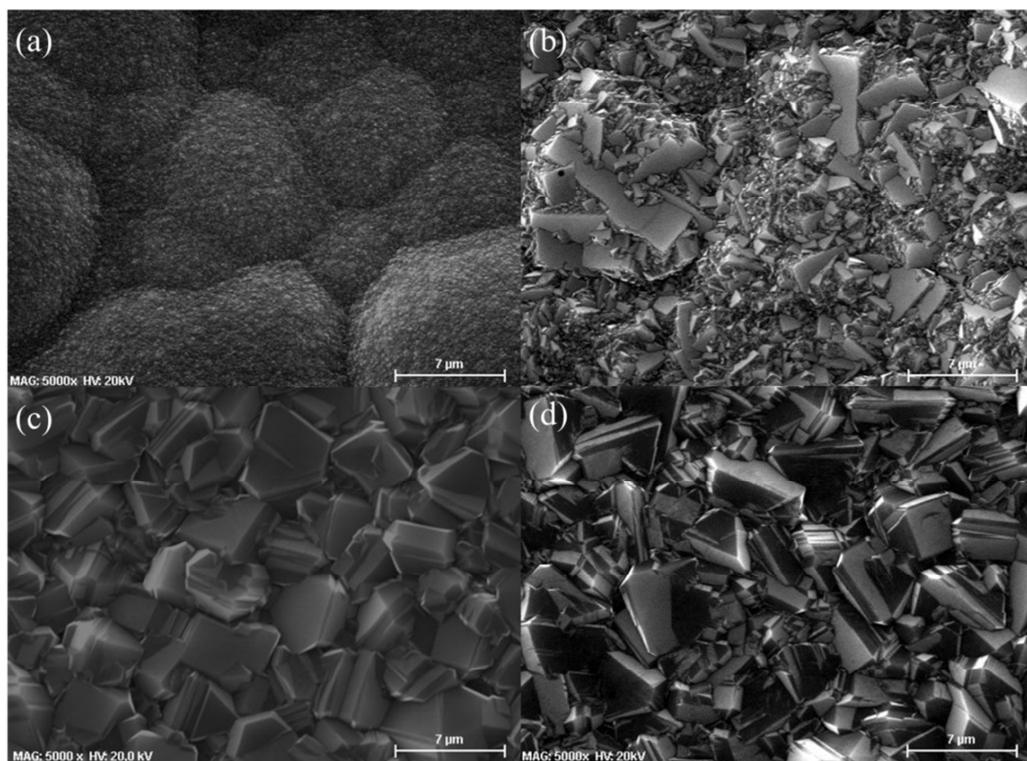


Figura 4.1: Imagens MEV dos filmes produzidos: (a) BDND 2k ppm, (b) BDND 20k ppm, (c) BDD 2k ppm e (d) BDD 20k ppm. Ampliação: 5.000x.

A diferença de rugosidade superficial entre os filmes BDD e BDND pode ser visualizada a partir das imagens de obtidas por AFM apresentadas na Figura 4.2.

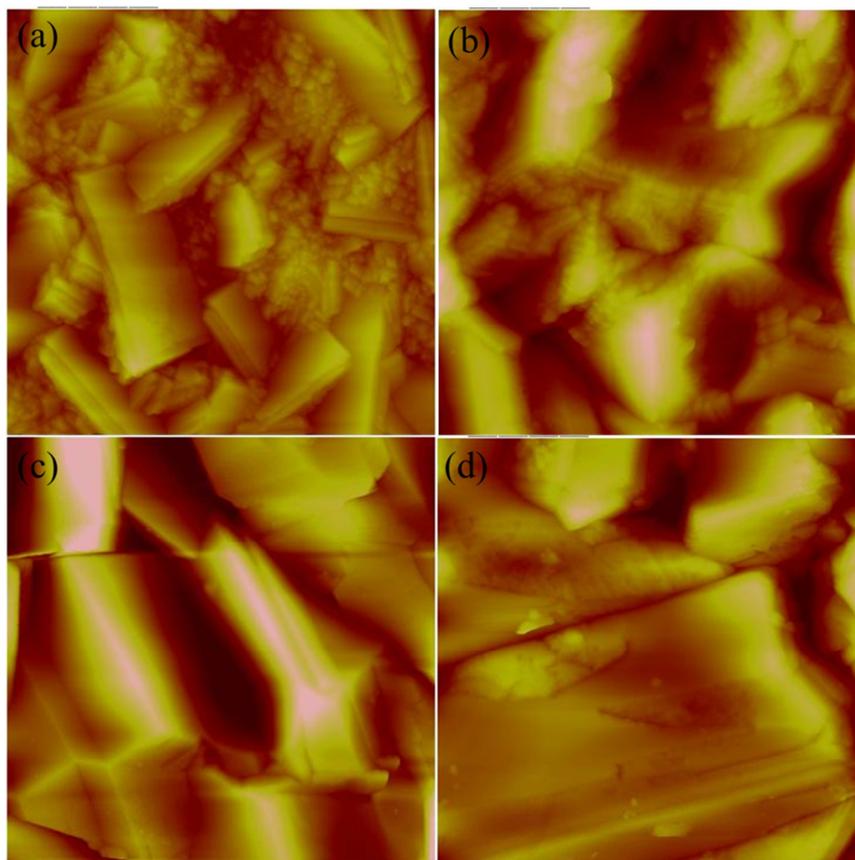


Figura 4.2: Imagens AFM dos filmes produzidos: (a) BDND 2k ppm, (b) BDND 20k ppm, (c) BDD 2k ppm e (d) BDD 20k ppm.

Os valores estimados de R_q , R_a , R_{max} e Área Real analisados em uma área de $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ para os filmes são apresentados na Tabela 4.1. Baseado no valor de R_q , A partir dos dados da Tabela 4.1, verifica-se que os filmes BDD e BDND apresentam variações acentuadas nos valores da rugosidade. Para o filme BDND 2k ppm a superfície é menos rugosa quando comparada com o do BDND 20k ppm como pode ser observado na Tabela 4.1. Este resultado por ser entendido pela presença de uma grande quantidade de grãos maiores. Esta característica proporciona uma diferença considerável na relação entre o topo e a base dos grãos contribuindo para o maior aumento da rugosidade. Com base neste argumento verifica-se que o filme BDD 2k ppm apresenta uma maior rugosidade em relação aos outros filmes.

Tabela 4.1: Rugosidades R_q , R_a , R_{max} , Áreas Real e Geométrica obtidas pelas imagens AFM para área de $4 \times 4 \mu\text{m}$, por nível de dopagem e tamanho de grão.

Rugosidade $4 \times 4 \mu\text{m}$				
	BDND	BDND	BDD	BDD
	2k ppm	20k ppm	2k ppm	20k ppm
R_q (nm)	45,9	98	113	69,7
R_a (nm)	36,5	77,1	84,6	49
R_{max} (nm)	392	749	857	751
Area Real (μm^2)	18,7	19,5	20,1	18,7
Area Geométrica (μm^2)	16,0	16,0	16,0	16,0
Varição entre a Area Real e Geométrica (%)	17,1	21,6	25,7	17,2

Baseado nesses resultados, a diminuição do tamanho de grãos observada nas imagens MEV dos filmes BDND 2k ppm e BDND 20k ppm apresentadas, nas Figuras 4.1(a) e (b), respectivamente, é uma condição fundamental no que diz respeito a obtenção de filmes com elevada área superficial. Por outro lado, em filmes BDND formados por grãos menores, a quantidade de carbono sp^2 formado no contorno desses grãos é maior comparada aos filmes BDD, o que torna esses carbonos sp^2 susceptíveis a oxidação superficial formando terminações superficiais em O. Uma maior evidência quantitativa com relação à quantidade de carbono sp^2 presente nos filmes BDD e BDND foi acompanhada a partir da análise de espectroscopia Raman.

A Figura 4.3 apresenta os espectros Raman para os filmes BDD 2k ppm e 20k ppm e BDND 2k ppm e 20k ppm. Nos espectros dos filmes BDD 2k ppm e 20k ppm (Figuras 4.3(c) e 4.3(d)) são observados o pico característico do diamante em 1332 cm^{-1} e as bandas em 500 e 1220 cm^{-1} atribuídas à incorporação de boro no filme, ou seja, ao processo de dopagem dos filmes de diamante com o boro [78]. Porém, não é observada a banda G em 1550 cm^{-1} correspondente ao carbono amorfo, o que demonstra que não há uma elevada quantidade de

carbono sp^2 no contorno de grão [79]. Esta evidência também pode ser confirmada pela ausência no espectro do pico de segunda ordem do grafite em 2800 cm^{-1} [79]. Estes resultados mostram que tanto os filmes BDD 2k ppm quanto 20k ppm apresentam uma elevada quantidade de carbono sp^3 e pouco carbono sp^2 . Por outro lado, nos filmes BDND (Figuras 4.3 (a) e (b)), observa-se uma mudança significativa no espectro Raman. A morfologia dos filmes de diamante à medida que sofre a transição micro para nano estrutural, um espalhamento originado das ligações sp^2 nos contornos de grão torna-se dominante nos espectros Raman [80]. O aumento na concentração de carbono sp^2 afeta o formato do pico de diamante em 1332 cm^{-1} , o qual fica mascarado pela sobreposição da banda D, já que o espectro Raman é mais sensível às fases de carbono amorfo [79]. A banda D em 1350 cm^{-1} é atribuída à presença de estruturas desordenadas e é um indicativo do grau de defeitos do filme. A banda G em 1550 cm^{-1} é mais evidente nestes espectros (Figuras 4.3 (a) e (b)), revelando uma quantidade significativa de carbono amorfo nos filmes BDND. As bandas em 1150 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} podem ser atribuídas ao transpoliacetileno presente nos contornos de grão [79, 81].

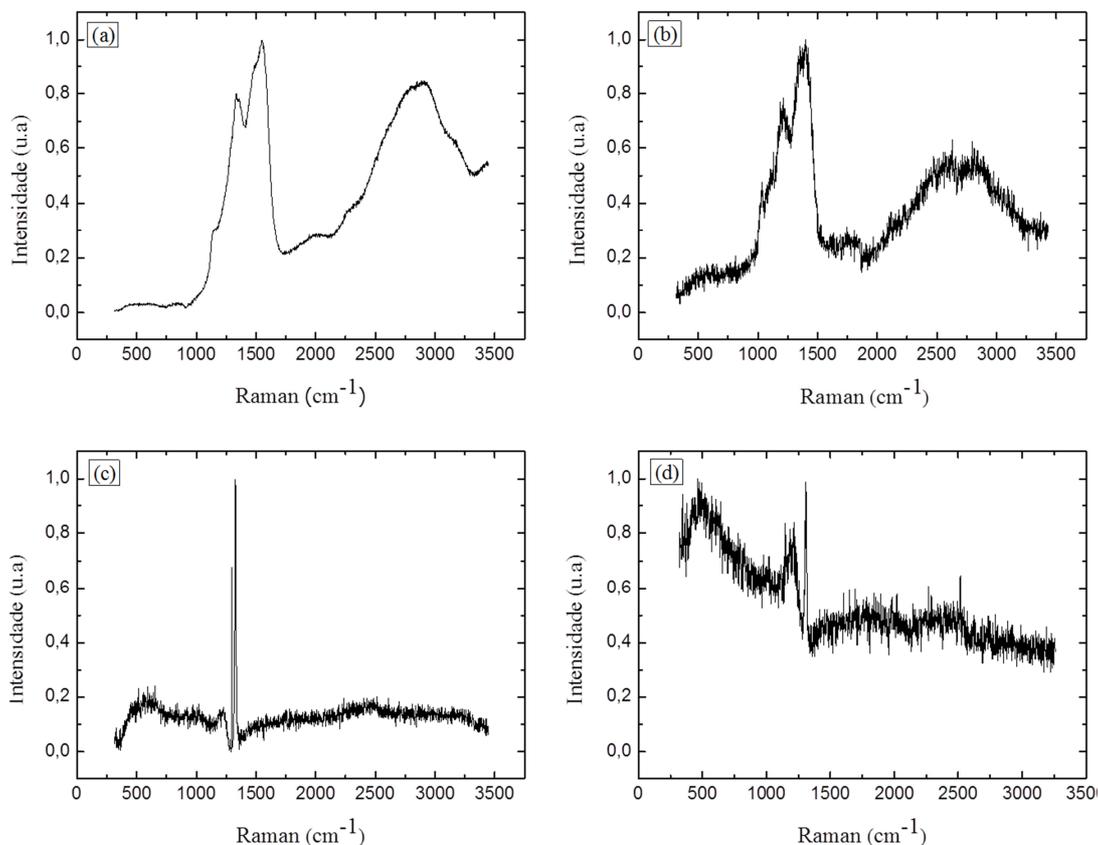


Figura 4.3: Espectros Raman dos filmes (a) BDND 2k ppm, (b) BDND 20k ppm, (c) BDD 2k ppm e (d) BDD 20k ppm.

4.1.2. Caracterização eletroquímica dos filmes bdd e bdnd na condição “como crescido” usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$

Além da caracterização quanto à morfologia e estrutura já apresentada anteriormente, os filmes BDD e BDND na condição “como crescido” também foram caracterizados por medidas de Mott-Schottky para determinar a densidade de portadores de carga e o E_{FB} . A Figura 4.4 mostra o gráfico de $1/C^2$ versus E , que a partir do qual se pode ter uma estimativa do nível de dopagem de cada filme a partir da inclinação da reta, visto que quanto maior o ângulo de inclinação menor é o nível de dopagem.

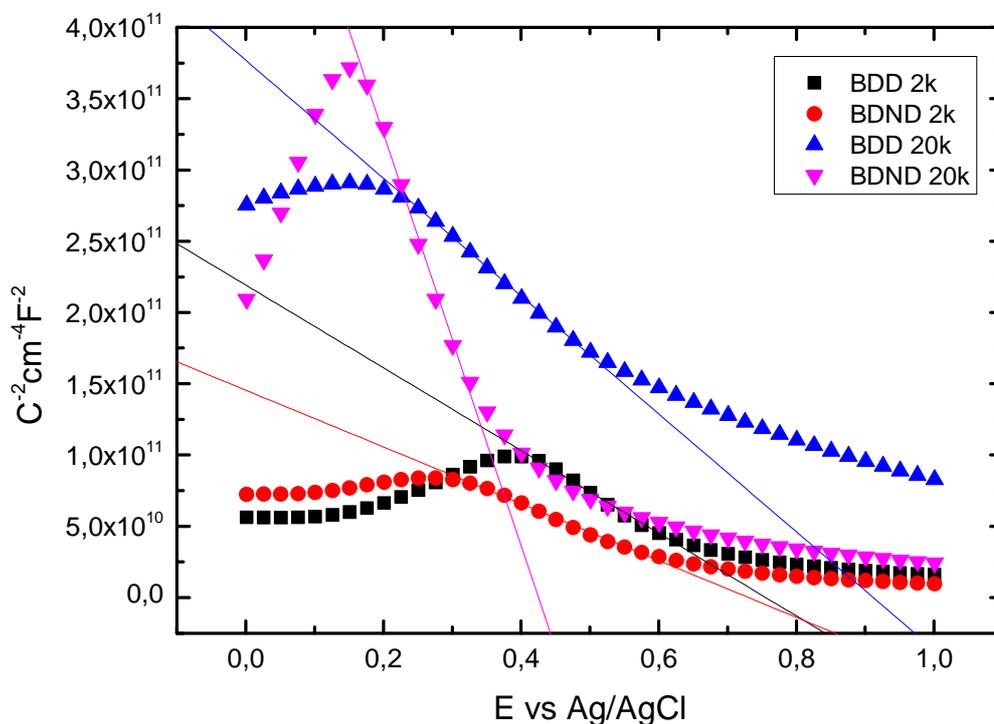


Figura 4.4: Gráficos de Mott-Schottky para os BDD 2k ppm, BDD 20k ppm, BDND 2k ppm e BDND 20k ppm obtidos em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ aplicando-se uma frequência de 1kHz.

Para se obter um estimativa do nível de dopagem com boro, utilizou-se a medida de Mott-Schottky para a determinação da densidade de portadores de carga e do E_{FB} , cujos valores estão apresentados na Tabela 4.2. Conforme pode ser visualizado na Tabela 4.2, a densidade de portadores de carga para o filme BDD 2k ppm é menor do que a do filme BDND 2k ppm, revelando que o filme BDD 2k ppm apresenta um nível de dopagem um pouco menor que o BDND 2k ppm. Ao comparar filmes crescidos com proporção B/C de 20k ppm, observa-se uma diferença significativa na concentração de portadores de boro, cujo resultado não era esperado, uma vez que no crescimento desses filmes foi utilizada a mesma proporção B/C. Por outro lado, ao comparar filmes BDD e BDND crescidos com proporção B/C de 20k ppm com aqueles de 2k ppm, o

aumento da densidade de portadores de carga para os filmes BDD e BDND 20k ppm já era esperado, já que a concentração de boro utilizado no meio reacional foi maior. A diferença observada na densidade de portadores de carga para filmes crescidos com a mesma proporção B/C ainda precisa ser cuidadosamente investigada. Analisando-se os valores de E_{FB} , observa-se os filmes BDD e BDND 2k ppm apresentaram valores praticamente iguais. Isso significa que a capacitância diferencial medida não é alterada, visto que ambos apresentaram a mesma característica semicondutora relacionada a densidade de portadores de carga. Os valores de E_{FB} também podem ser influenciados pela condição superficial. Desta maneira, acredita-se que esses filmes na condição “como crescido”, devam apresentar praticamente a mesma composição superficial. Por outro lado, os valores de E_{FB} para os filmes BDD e BDND 20k ppm são mais positivos que aqueles crescidos com a proporção B/C de 2k ppm. Este resultado indica que a presença de possíveis grupos funcionais oxigenados compondo a superfície sejam os responsáveis para mudar a capacitância diferencial deslocando o E_{FB} para valores mais positivos, provavelmente, relacionada a uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície dos eletrodos BDD e BDND 20k ppm.

Tabela 4.2: Densidade de portadores de carga e E_{FB} dos filmes BDD e BDND 2k ppm e 20k ppm na condição “como crescido” determinados pelo gráfico de Mott-Schottky.

	[B] (átomos de B cm^{-3})	E_{FB} (V)
BDD 2k ppm	$2,24 \times 10^{18}$	0,75
BDND 2k ppm	$3,06 \times 10^{18}$	0,73
BDD 20k ppm	$6,21 \times 10^{19}$	4,63
BDND 20k ppm	$1,77 \times 10^{19}$	0,42

O comportamento eletroquímico do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos filmes BDD e BDND foi analisado para os filmes na condição “como crescido”. Esta etapa foi

o ponto de partida para avaliar, posteriormente, a influência dos tratamentos eletroquímicos (catódico e anódico) nas propriedades eletroquímicas dos filmes BDD e BDND após as modificações superficiais em H ou O.

Os processos redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ foram analisados por voltametria cíclica em uma solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1mM em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos iniciando a varredura de potencial em 1,0 V, invertendo em 0,0 V e finalizando em 1,0 V. A varredura de potencial foi feita a uma velocidade de 50 mVs⁻¹. Com base nos voltamogramas cíclicos que serão apresentados na sequência, analisou-se a cinética de transferência de carga e a condição de reversibilidade do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ em função dos parâmetros cinéticos como: a separação de potencial de pico (ΔE_p) e as correntes de pico anódico (I_{pa}) e de pico catódico (I_{pc}). Os valores dos parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 4.3 e serão utilizados para discutir de forma mais clara os efeitos do tratamento catódico e anódico, tendo em vista o estudo do controle da superfície com as modificações superficiais em H e O em função da resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$.

Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD e BDND.

Parâmetros cinéticos do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$					
	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$\Delta E_p / \text{V}$	$I_{pa} / \mu\text{A}$	$I_{pc} / \mu\text{A}$
BDND 2k ppm	0,55	0,39	0,16	7,9	-9,5
BDND 20k ppm	0,51	0,43	0,08	16,3	-19,0
BDD 2k ppm	0,62	0,26	0,36	9,2	-9,8
BDD 20k ppm	0,53	0,41	0,12	17,1	-20,0

A Figura 4.5 (A) apresenta o comportamento eletroquímico do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD e BDND crescidos com a proporção B/C de 2k ppm em uma solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol.L⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹. Nos

voltamogramas cíclicos são observados os processos de redução e oxidação do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Ao comparar os perfis voltamétricos é observada uma nítida diferença na resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Essa diferença é discutida em função dos valores dos parâmetros cinéticos (ΔE_p , I_{pc} , e I_{pa}) obtidos dos voltamogramas cíclicos que estão apresentados na Tabela 4.3. O eletrodo BDND 2k ppm apresentou ΔE_p menor quando comparado ao do eletrodo BDD 2k ppm. O valor de $\Delta E_p = 161$ mV obtido para o eletrodo BDND 2k ppm revela que a sua cinética de transferência de carga para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ é mais rápida comparada à do eletrodo BDD 2k ppm ($\Delta E_p = 361$ mV). Essa rapidez no processo de transferência de carga que, por sua vez, define um comportamento mais reversível do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, está relacionada com as características semicondutores dos filmes, que foram analisadas comparando o nível de dopagem com boro. Em particular, o valor de $\Delta E_p = 361$ mV para o filme BDD 2k ppm pode ser justificada tanto pela diferença do caráter semicondutor do filme como também pela contribuição da queda ôhmica IR possivelmente ocorrida devido à condição de superfície relacionada com as terminações superficiais em H ou O.

A cinética de transferência de carga também foi analisada comparando-se os valores de densidade de portadores de carga nos filmes determinados pelos gráficos de Mott-Schottky (ver Tabela 4.2). A densidade de portadores de carga para o eletrodo BDD 2k ppm mais baixa comparada com a do eletrodo BDND 2k ppm, justifica a taxa de reação mais lenta para o eletrodo BDND 2k ppm. O valor E_{FB} determinado por análise de Mott-Schottky também pode ser um indicativo para analisar essa diferença na taxa de reação. O $E_{FB} = 0,73$ V, para o eletrodo BDND 2k ppm que consiste em um valor menor do que aquele obtido para o BDD 2k ppm ($E_{FB} = 0,75$ V), traduz em uma possível condição superficial menos oxigenada que, provavelmente, favoreceu uma cinética de transferência de carga mais rápida para o BDND 2k ppm. Este resultado é condizente com alguns trabalhos já publicados na literatura. Segundo Girard *et al.* [59] a transferência de carga mais lenta está associada a um deslocamento

positivo do E_{FB} provocado pela condição superficial relacionada com uma maior quantidade de oxigênio na superfície do filme.

A resposta eletroquímica do $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ também foi avaliada em função dos valores de I_{pa} e I_{pc} (ver Tabela 4.3). Os valores semelhantes de I_{pa} e I_{pc} obtidos para ambos eletrodos, indicam que o processo redox do $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ aconteceu com a mesma magnitude de corrente. Esse resultado é condizente quando se leva em consideração a área superficial, uma vez que, este parâmetro é o que determina a magnitude de corrente envolvida no processo reacional. Os valores de área superficial foram analisados por microscopia de força atômica e estes valores de área superficial ($\sim 16 \text{ cm}^2$) estão bem próximos para ambos os eletrodos justifica os valores de I_{pa} e I_{pc} semelhantes.

Baseado nesses resultados, conclui-se que a cinética de transferência de carga para filmes BDD e BDND crescidos com a proporção B/C de 2k ppm teve maior contribuição da característica semicondutora do filme, relacionada ao nível de dopagem com boro e estimada pela densidade de portadores de carga. Apesar de se verificar uma diferença significativa no tamanho de grãos, este fator não teve uma contribuição para o aumento da área superficial e, conseqüente, não se verificou um aumento de corrente catódica e anódico relacionado ao processo de redução e oxidação do $Fe(CN)_6^{-3/-4}$.

O comportamento eletroquímico do par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ foi também analisado para os eletrodos BDD e BDND crescidos com proporção B/C de 20k ppm. Os voltamogramas cíclicos estão apresentados na Figura 4.5 (B). Para ambos os eletrodos, o comportamento eletroquímico do $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ foi bastante semelhante. Tanto para o eletrodo BDD 20k ppm como para o BDND 20k ppm, o início da reação de redução do $Fe(CN)_6^{-3}$ bem como o da oxidação do $Fe(CN)_6^{-4}$ aconteceu no mesmo potencial, porém houve um pequeno deslocamento de potencial de pico catódico e anódico para valores mais negativos e positivos para o eletrodo BDD 20k ppm. Com base nesse resultado, verifica-se que o processo de transferência de carga do $Fe(CN)_6^{-3/-4}$

aconteceu com a mesma velocidade observando-se uma pequena diferença nos valores de I_{pc} e I_{pa} na região de potencial após a corrente de pico. Esse comportamento pode ser mais bem evidenciado a partir dos valores de ΔE_p , I_{pc} e I_{pa} apresentados na Tabela 4.3, na qual se pode observar uma pequena diferença nos valores de I_{pc} e I_{pa} para os dois eletrodos. Essa diferença revelou a existência de uma pequena diferença de área superficial. Por outro lado, os valores de ΔE_p iguais para os dois eletrodos revelaram um caráter semiconductor muito semelhante. Porém, não é isso o que se verifica quando se compara a concentração de portadores de boro nesses filmes. Com base na Tabela 4.2, os valores de densidade de portadores de carga são diferentes para ambos os eletrodos, levando a crer que depois de uma densidade de portadores de carga acima de 10^{19} átomos de boro cm^{-3} , a cinética de transferência de elétrons não é mais alterada em razão do caráter quase metálico atribuído aos eletrodos BDD e BDND crescidos com proporção B/C de 20k ppm.

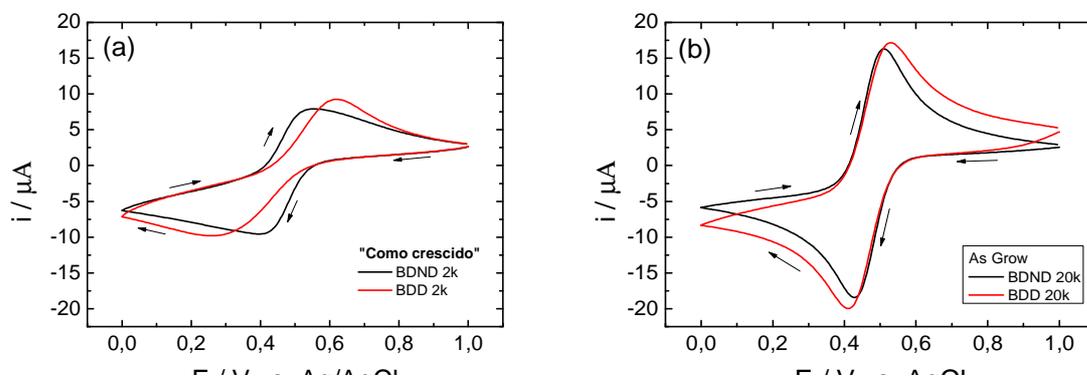


Figura 4.5: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ usando os eletrodos (a) BDD 2k ppm e BDND 2k ppm e (b) BDD 20k ppm e BDND 20k ppm. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

A influência do nível de dopagem e do tamanho de grãos dos filmes BDD e BDND no comportamento eletroquímico do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ pode ser analisada comparando-se os voltamogramas cíclicos apresentados nas Figuras 4.6 (a) e (b). Os filmes BDD e BDND mais dopados (B/C = 20k ppm) apresentaram um

processo de transferência de carga mais rápido e um comportamento mais reversível do que aqueles filmes BDD e BDND menos dopados (B/C = 2k ppm). Isso pode ser analisado pelos valores de ΔE_p apresentados na Tabela 4.3, na qual são mostrados os valores de ΔE_p menores para os filmes BDD e BDND mais dopados. Além disso, os valores de I_{pc} e I_{pa} maiores para os filmes mais dopados, justificam a área superficial maior para os filmes BDD e BDND mais dopados. Esses resultados comprovam que o aumento da taxa de transferência de carga em filmes BDD e BDND mais dopados foi determinado pelo caráter semiconductor (concentração de portadores de boro) e foi independente da variação do tamanho de grãos nesses filmes. Ao comparar os filmes com mesmo tamanho de grão, porém com níveis de dopagem diferentes (B/C = 2k ppm e 20k ppm), verificou-se que os filmes BDD e BDND com maior densidade de portadores de carga, apresentou uma melhor reversibilidade eletroquímica, bem como maiores I_{pc} e I_{pa} . Por outro lado, quando se compara filmes BDD e BDND em função do nível de dopagem, observa-se uma taxa de transferência de carga mais elevada para os filmes BDND comparado a dos filmes BDD, seja eles crescidos com a proporção B/C de 2k ppm como também com a de 20k ppm (ver Tabela 4.2). Isto se deve a presença de uma maior quantidade de carbono sp^2 no contorno de grãos que contribuem de forma significativa no aumento do caráter semiconductor nos filmes de diamante.

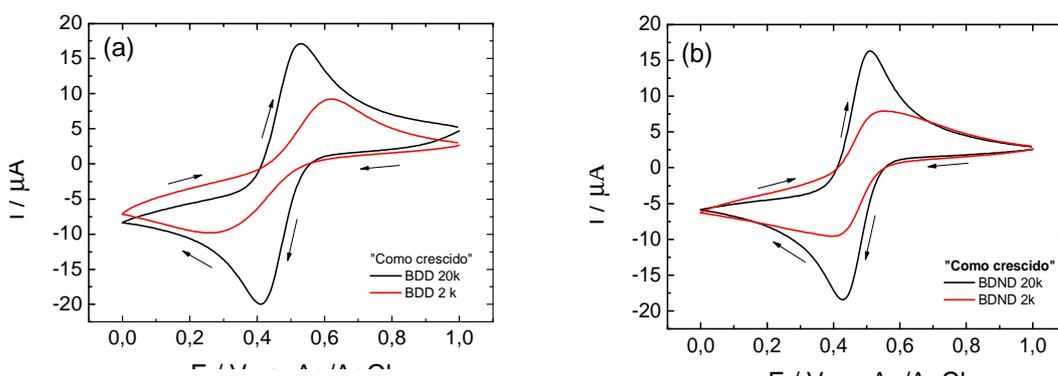


Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ usando os eletrodos (a) BDD 2k e 20k ppm e (b) BDND 2k e 20k ppm. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

4.2. Análise eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD e BDND após o tratamento catódico

O tratamento catódico realizado nesses eletrodos envolve um processo eletroquímico, no qual se aplica densidade de corrente ou potencial por um determinado tempo para que ocorra a reação de evolução de hidrogênio a partir da decomposição da água. Como consequência, ocorre a hidrogenação na superfície do eletrodo e modifica a condição superficial oxidada do filme na condição “como crescido” para a condição superficial terminada em H. Sabe-se que as propriedades físico-químicas do diamante são afetadas por este tipo de tratamento, uma vez que superfícies terminadas em H são hidrofóbicas com uma afinidade eletrônica negativa e tem uma elevada condutividade elétrica [42-43].

A Figura 4.7 apresenta o gráfico que traz aos valores de densidade de portadores de carga e o E_{FB} para os eletrodos BDD e BDND 2k ppm e 20k ppm após os diferentes tratamentos catódicos. Na Figura 4.7 (a) verifica-se que a densidade de portadores de carga manteve-se praticamente constante para os eletrodos BDD 2k ppm, BDND 2k ppm e BDND 20k ppm, como um efeito mais significativo para o eletrodo BDD 20k ppm. Essa anomalia observada ainda precisa ser mais bem estudada e explorada. No entanto, algumas evidências mostram que o aumento na densidade de portadores de carga ocorreu devido ao aumento da quantidade de H que poderia estabelecer uma diferença na capacitância diferencial medida. Analisando-se ao E_{FB} , observou-se uma variação do E_{FB} para valores mais negativos com os tratamentos catódicos em função da introdução de terminações em H que, possivelmente, favoreceu o desbloqueio dos sítios ativos, tornando mais fácil a ocorrência da transferência de carga.

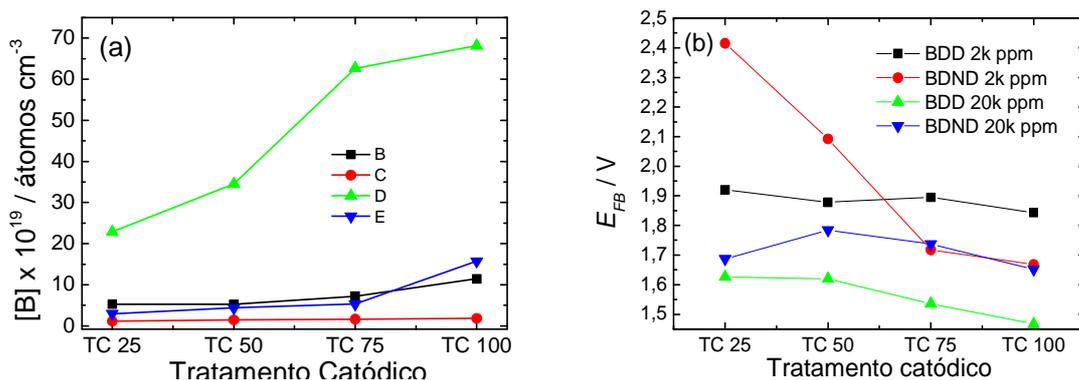


Figura 4.7: (a) Densidade de portadores de carga e (b) E_{FB} para os filmes BDD e BDND 2k ppm e 20k ppm após os diferentes tratamentos catódicos.

A resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ foi avaliada por voltametria cíclica e a cinética de transferência de carga e o comportamento reversível desse par redox, após os diferentes tratamentos catódicos, foram analisados em função dos parâmetros cinéticos ΔE_p , I_{pc} e I_{pa} . Os valores obtidos para os eletrodos BDND 2k ppm, BDD 2k ppm, BDND 20k ppm e BDD 20k ppm estão apresentados nas Tabelas 4.4 a 4.7, respectivamente.

Tabela 4.4: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDND 2k ppm.

BDND 2k ppm					
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
“Como crescido”	0,56	0,40	0,16	7,9	-9,6
TC 25	0,57	0,40	0,17	9,3	-10,8
TC 50	0,54	0,42	0,12	11,6	-12,9
TC 75	0,55	0,41	0,13	11,4	-12,5
TC 100	0,56	0,41	0,15	11,6	-12,7

Tabela 4.5: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ nos eletrodos BDD 2k ppm.

BDD 2k ppm					
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
“Como crescido”	0,62	0,26	0,36	9,2	-9,8
TC 25	0,55	0,39	0,16	13,8	-13,7
TC 50	0,54	0,41	0,13	13,7	-15,0
TC 75	0,54	0,42	0,12	14,0	-15,4
TC 100	0,53	0,41	0,12	14,5	-15,3

Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ nos eletrodos BDND 20k ppm.

BDND 20k ppm					
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
“Como crescido”	0,51	0,43	0,08	16,3	-18,4
TC 25	0,51	0,43	0,08	17,5	-19,3
TC 50	0,51	0,44	0,07	17,5	-19,8
TC 75	0,51	0,44	0,07	17,4	-19,9
TC 100	0,51	0,43	0,07	18,0	-19,9

Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ nos eletrodos BDD 20k ppm.

BDD 20k ppm					
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
“Como crescido”	0,53	0,41	0,12	17,1	-20,0
TC 25	0,51	0,44	0,07	17,9	-20,6
TC 50	0,51	0,44	0,07	18,0	-21,1
TC 75	0,51	0,44	0,07	18,7	-21,1
TC 100	0,51	0,44	0,07	19,0	-21,3

A Figura 4.8 apresenta a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ sobre eletrodo BDND 2k ppm após os tratamento catódicos realizados em diferentes densidades de corrente. Nos perfis voltamétricos é observado um comportamento mais reversível e uma cinética de transferência mais rápida para o eletrodo tratado catodicamente. Com base na Tabela 4.4, verifica-se que os valores de ΔE_p para o eletrodo tratado catodicamente são menores que o do eletrodo “como crescido” comprovando a eficiência do tratamento no processo de hidrogenação na superfície do eletrodo. Essa eficiência também pode ser avaliada analisando-se os valores de I_{pc} e I_{pa} , onde ambos aumentaram com o aumento densidade de corrente aplicada no tratamento catódico. Esse resultado mostra que o tratamento catódico foi fundamental para desbloquear os sítios ativos na superfície tendendo a uma maior de interação com o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$. Provavelmente, este aumento da área eletroativa para o processo de transferência de elétrons foi o fator que conduziu para o aumento na cinética de transferência de carga. A influência do processo de hidrogenação superficial nas propriedades dos filmes BDD foi também verificada no trabalho publicado por Latta *et al.*, no qual foi mostrado que a mudança na química de superfície a partir de O para H proporciona um aumento na concentração de portadores livres alterando sua característica semicondutora para uma quase-metálica [83].

Com base na relação I_{pa} e I_{pc} , verificou-se que o valor tende a aproximar de 1 revelando um comportamento mais reversível para o processo redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ no eletrodo tratado catodicamente em densidades de corrente crescentes. A partir desses resultados, conclui-se que tratamentos catódicos com densidades de corrente superiores a $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, determinam o limite no processo de hidrogenação superficial, sendo esse limite, o responsável em tornar a resposta eletroquímica do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ mais reversível. Desta forma, conclui-se que, a cinética e o comportamento reversível do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ não são mais alterados acima deste limite.

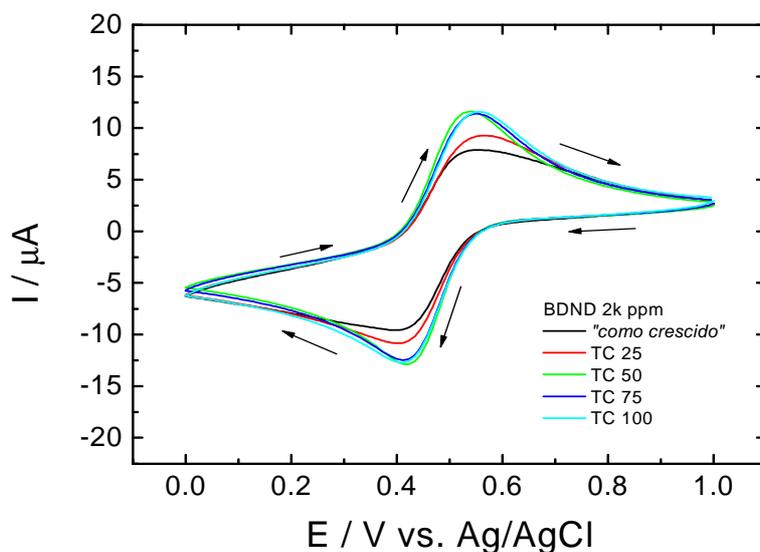


Figura 4.8: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 m mol.L⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ usando o eletrodo BDND 2k ppm na condição “como crescido” após ser submetido a diferentes densidades de corrente catódica. Velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

A Figura 4.9 apresenta a resposta eletroquímica do par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ no eletrodo BDD 2k ppm após ser submetido a tratamentos catódicos em diferentes densidades de corrente. Os perfis voltamétricos são semelhantes àqueles obtidos para o eletrodo BDND 2k ppm, nos quais se observa um comportamento mais reversível e uma cinética de transferência mais rápida em função do aumento da densidade de corrente aplicada para o tratamento catódico. No entanto, a eficiência do tratamento catódico na resposta eletroquímica do par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ já pode ser verificada em densidades de corrente de 25 mA cm⁻². Quando o eletrodo BDD 2k ppm é submetido a tratamentos catódicos com densidades de corrente superiores a 25 mA cm⁻², valores de ΔE_p , I_{pc} e I_{pa} praticamente constantes são observados (ver Tabela 4.5). Este comportamento revela que, independente da densidade de corrente que se aplica no tratamento catódico, o processo de hidrogenação ocorre com a mesma intensidade. Isso pode ser verificado pelo comportamento reversível e cinético de transferência de carga para o processo redox. $Fe(CN)_6^{-3/-4}$, os

quais foram independentes da densidade de corrente aplicada no tratamento catódico.

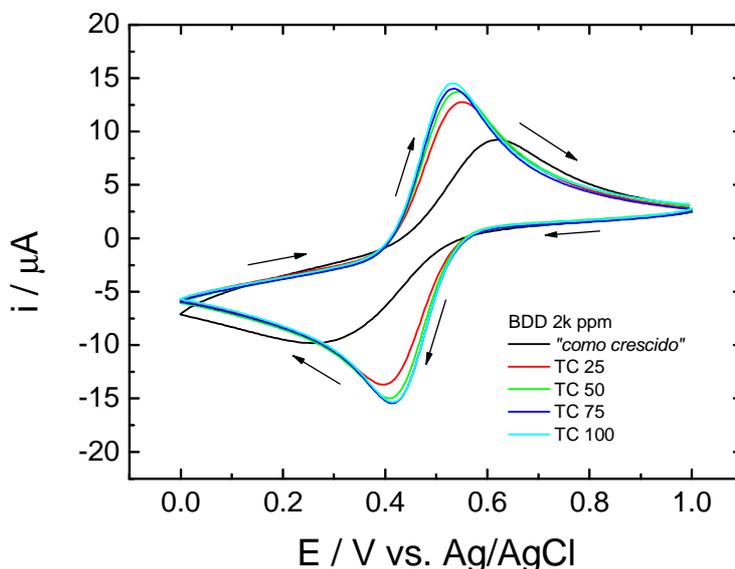


Figura 4.9: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 m mol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDD 2k ppm na condição “como crescido” submetidos a diferentes densidades de corrente catódica. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

Ao analisar de forma comparativa os eletrodos BDND e BDD crescidos com a mesma proporção B/C de 2k ppm, verifica-se que a variação morfológica relacionada ao tamanho de grãos e a quantidade de carbono sp^2 , conforme já discutido no item 5.1.1, não teve uma influência significativa no processo de hidrogenação. Independente da diferença no tamanho de grãos e, conseqüentemente, na quantidade de carbono sp^2 presente no contorno de grão, os tratamentos catódicos com densidades de corrente superiores a 25 mA cm^{-2} determinaram praticamente a mesma cinética de transferência de carga, ou seja, valores de ΔE_p praticamente iguais para o BDND 2k ppm (Tabela 4.4) e para o BDD 2k ppm (Tabela 4.5). Por outro lado, os valores de I_{pc} e I_{pa} para o eletrodo BDD 2k ppm (Tabela 4.5) foram maiores que os do eletrodo BDND 2k ppm (Tabela 4.4). Dois fatores podem ter contribuído de forma concomitante para o aumento da I_{pc} e I_{pa} no eletrodo BDD: (i) o efeito da

característica semicondutora com o processo de hidrogenação superficial e (ii) o efeito de superfície de contato com o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$. Com base nesses resultados, fica evidente que a cinética de transferência de carga para o processo redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ pode ser controlado a partir de um tratamento catódico aplicando uma densidade de corrente mínima de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Para filmes de BDD e BDND crescidos com proporção B/C de 20k ppm, os tratamentos catódicos realizados em diferentes densidades de corrente não influenciaram de forma significativa no processo de transferência de carga e na reversibilidade do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$. Conforme pode ser visualizado nas Figuras 4.10 e 4.11, independente dos diferentes tratamentos catódicos realizados, a resposta eletroquímica do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ sobre os eletrodos BDD 20k ppm e BDND 20k ppm foi a mesma. Isso pode ser mais bem analisado com base nos valores de ΔE_p , I_{pc} e I_{pa} apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7, nas quais se verifica valores praticamente iguais. Uma explicação para essa evidência é que nesses filmes, seja no BDD como no BDND, o processo de hidrogenação aplicando-se diferentes densidades de corrente catódica não teve nenhum efeito na cinética de transferência de elétrons e na reversibilidade da reação redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ ao comparar com os eletrodos BDD e BDND na condição “como crescido”. Para esses filmes BDD e BDND crescidos com proporção B/C de 20k ppm, acredita-se que a superfície esteja em uma condição limite e estável termodinamicamente relacionadas com as terminações em H de forma que as perturbações feitas aplicando-se diferentes densidades de corrente catódica não afetaram a condição superficial desses filmes na condição “como crescido”.

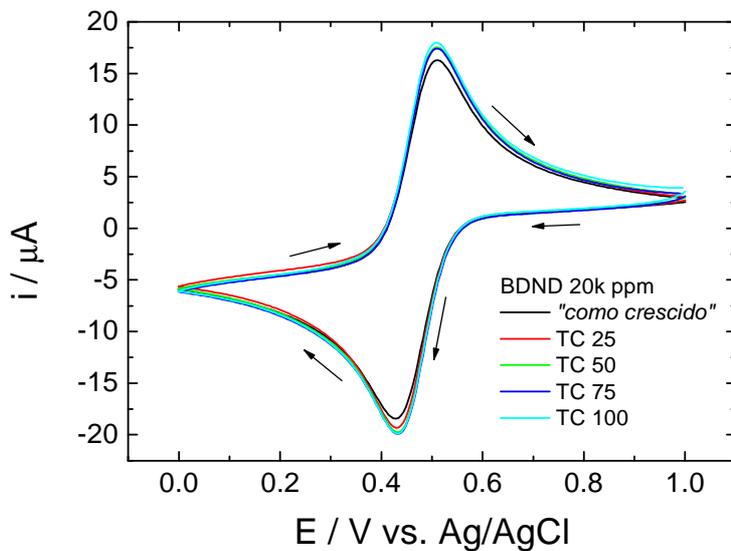


Figura 4.10: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDND 20k ppm na condição “como crescido” e após ser submetido a diferentes densidades de corrente catódica. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

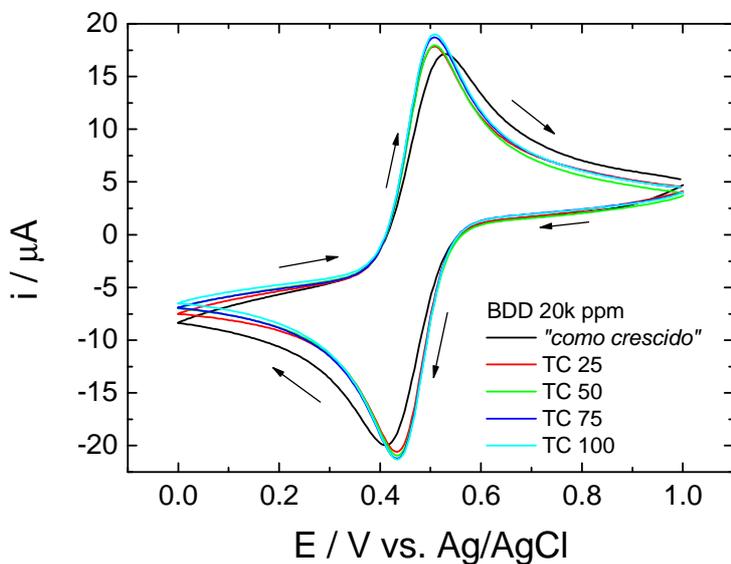


Figura 4.11: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDD 20k ppm na condição “como crescido” e após ser submetido a diferentes densidades de corrente catódica. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

A partir desses resultados, ficou evidenciado que os filmes mais dopados, ou seja, aqueles crescidos com proporção B/C de 20k ppm, são mais estáveis ao processo de hidrogenação do que aqueles menos dopados, ou seja, aqueles crescidos com proporção B/C de 2k ppm. Também, ficou evidenciado que a resposta eletroquímica do par redox nos eletrodos BDD e BDND tratados catodicamente mostrou que a condição superficial terminada em H é independente da diferença do tamanho de grão e, conseqüentemente, na quantidade de carbono sp^2 no contorno de grão. É importante lembrar que é no contorno de grão onde são encontrados carbonos hibridizados sp^2 que estão suscetíveis a oxidação e a formação de terminações em O que, possivelmente, são os responsáveis no bloqueio dos sítios ativos na superfície dos eletrodos BDD e BDND.

4.3. Análise eletroquímica dos filmes BDD e BDND usando o par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ após diferentes tratamentos anódicos.

As propriedades eletroquímicas dos filmes BDD e BDND crescidos com a proporção B/C de 2k ppm e 20k ppm foram também avaliados em função das modificações superficiais promovidas pelo tratamento anódico. Este tipo de tratamento é feito com o objetivo de se modificar a superfície com terminações em O a partir do processo de decomposição da água, quando uma densidade de corrente anódica ou um potencial de oxidação é aplicada por um determinado tempo. O tratamento anódico é responsável por modificar a superfície do eletrodo de diamante com diferentes grupos funcionais oxigenados. São esses grupos que alteram de forma significativa as propriedades físico-químicas do diamante, como por exemplo, a afinidade eletrônica, a condutividade superficial, a molhabilidade e a adsorção e ligação de moléculas [84].

Neste trabalho, o tratamento anódico foi feito aplicando diferentes densidades de corrente anódica na faixa de 10^{-4} a 10^{-1} A.cm⁻². O limite inferior de

densidade de corrente aplicada (10^{-4} A.cm⁻²) foi escolhido de forma a analisar as modificações superficiais ocorridas próximos a densidades de corrente de carregamento da dupla camada elétrica, enquanto que, o limite superior (10^{-1} A.cm⁻²) foi definido com base nas limitações do instrumento usado neste procedimento. Para cada eletrodo BDD e BDND submetido ao tratamento anódico, analisou-se a resposta eletroquímica do par redox Fe(CN)₆^{-3/4} avaliando-se a cinética de transferência de carga e a reversibilidade do processo redox.

Como o objetivo deste trabalho consistiu em controlar a superfície modificada, após cada tratamento anódico, os eletrodos foram submetidos a um tratamento catódico, tendo em vista analisar a possibilidade de retornar a superfície terminada em O para H, uma vez que o tratamento catódico desbloqueia os sítios ativos na superfície do eletrodo. O tratamento catódico foi realizado aplicando uma densidade de corrente constante, a qual foi otimizada nos estudos eletroquímicos dos eletrodos BDD e BDND que foram submetidos a tratamentos catódicos. O efeito do tratamento catódico foi também analisado em função da resposta eletroquímica do par redox Fe(CN)₆^{-3/4} avaliando-se a cinética de transferência de carga e a reversibilidade redox. A descrição detalhada do procedimento experimental adotado para este estudo encontra-se apresentada no item 3.2.2.2.

A modificação da superfície dos eletrodos com terminações em O após o tratamento anódico, como também o retorno da superfície terminada em O para H após o tratamento catódico foi também analisada por medidas de Mott-Schottky. A densidade de portadores de carga e o E_{FB} determinado para os eletrodos submetidos a diferentes tratamentos anódicos e após o tratamento catódico realizado subsequente ao tratamento anódico estão apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente.

As Figuras 4.12 (a) e (b) apresentam os valores de densidade de portadores de carga e de E_{FB} para os eletrodos BDD e BDND que foram submetidos a

diferentes tratamentos anódicos. A densidade de portadores de carga não apresentou uma variação significativa com os tratamentos anódicos ao comparar com os eletrodos na condição “como crescido” (ver Tabela 4.2). A pequena diferença relacionada com aumento da densidade de portadores de carga com relação aos eletrodos na condição “como crescido” é motivo de muita controvérsia na literatura [52, 85-87]. Rao et al. [85] bem como Chaplin et al. [86] concluíram que eletrodos BDD se comportam como um semicondutor óxido interagindo com íons H^+ e OH^- na interface, alterando a carga de Helmholtz. Girard et al. [52] observaram um fenômeno muito interessante quando os eletrodos são submetidos a tratamentos anódicos severos. Segundo eles, o aumento da densidade de portadores de carga, está associado a um fenômeno de reconstrução superficial associado a um aumento da quantidade de espécies de poli-hidretos de carbono, bem como a de funcionalidades de oxigênio, porém em uma proporção menor. Em consequência disso, uma alteração do E_{FB} para valores mais negativos foi observado, conforme pode ser visualizado na Figura 4.12 (b).

Quando os eletrodos BDD e BDND foram tratados catodicamente subsequentes aos tratamentos anódicos, houve uma pequena diminuição na densidade de portadores de carga, conforme pode ser visualizado na Figura 4.13 (a), enquanto que os valores de E_{FB} apresentaram um comportamento não linear que pudesse ser justificado. Esse comportamento é resultado de um mecanismo de reação superficial de grande complexidade que, para analisar de forma mais detalhada é necessário uma técnica de caracterização superficial.

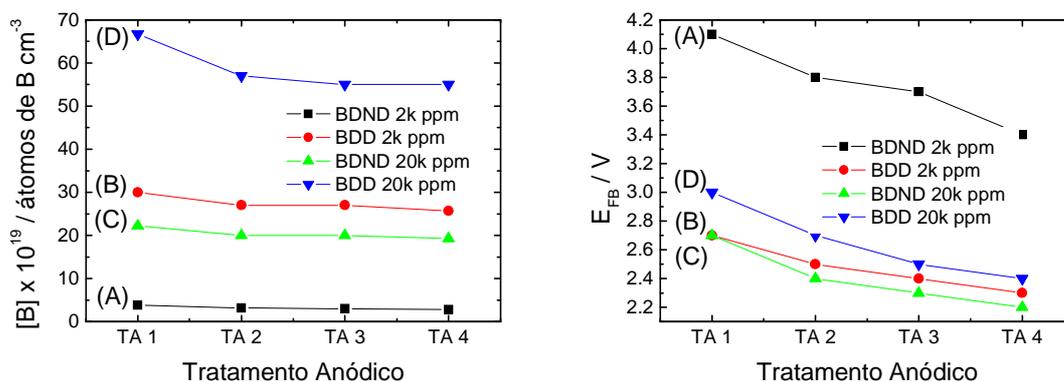


Figura 4.12: (a) Densidade de portadores de carga e (b) E_{FB} determinados para os eletrodos (A) BDND 2k ppm, (B) BDD 2k ppm, (C) BDND 20k ppm e (D) BDD 20k ppm após serem submetidos a diferentes tratamentos anódicos.

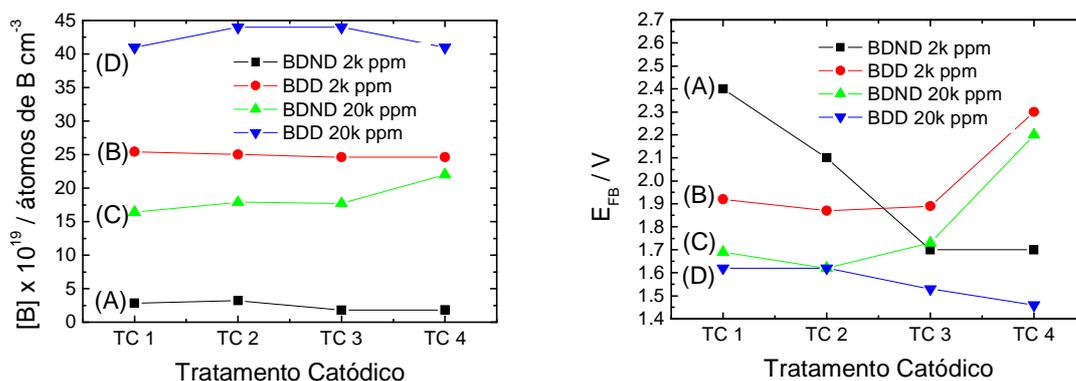


Figura 4.13: (a) Densidade de portadores de carga e (b) E_{FB} determinados para os eletrodos (A) BDND 2k ppm, (B) BDD 2k ppm, (C) BDND 20k ppm e (D) BDD 20k ppm após serem o tratamento catódico realizado subsequente aos tratamentos anódicos.

A resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ foi avaliada por voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mol.L^{-1} em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A cinética de transferência de carga e comportamento reversível do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ após os diferentes tratamento catódicos, foram analisados em função dos parâmetros cinéticos ΔE_p , I_{pc} e I_{pa} . Esses valores obtidos para os eletrodos BDND 2k ppm, BDD 2k ppm, BDND 20k ppm e BDD 20k ppm estão apresentados nas Tabelas 4.8 a 4.11, respectivamente.

Tabela 4.8: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDND 2k ppm após os tratamentos anódicos e catódicos.

BDND 2k ppm					
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
“como crescido”	0,59	0,38	0,21	2,9	-6,1
TA 1	0,99	-	-	1,5	-9,6
TA 2	1,21	-	-	0,9	-10,8
TA 3	1,22	-	-	0,8	-12,9
TA 4	1,30	-	-	0,6	-12,5
TC 1	1,02	-	-	1,2	-
TC 2	0,88	-0,17	1,05	2,4	-4,1
TC 3	0,84	-0,09	0,94	2,7	-4,0
TC 4	0,84	-0,06	0,84	2,9	-4,03

Tabela 4.9: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ nos eletrodos BDD 2k ppm após os tratamentos anódicos e catódicos.

BDD 2k ppm					
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
“como crescido”	0,59	0,28	0,30	5,1	-7,7
TA 1	0,99	-0,23	1,23	3,4	-9,8
TA 2	0,95	-0,19	1,13	2,7	-9,9
TA 3	0,93	-0,19	1,12	2,9	-9,0
TA 4	0,92	-0,19	1,11	2,9	-9,6
TC 1	0,68	-0,20	0,48	2,9	-5,5
TC 2	0,62	-0,30	0,44	3,2	-5,6
TC 3	0,65	-0,21	0,36	3,8	-5,7
TC 4	0,64	-0,29	0,32	3,9	-6,4

Tabela 4.10: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ nos eletrodos BDD 2k ppm após os tratamentos anódicos e catódicos.

BDND 20k ppm					
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
“como crescido”	0,52	0,43	0,09	3,1	-3,5
TA 1	0,95	-0,21	1,16	2,3	-8,6
TA 2	0,91	-0,17	1,08	2,4	-9,0
TA 3	0,92	-0,17	1,08	2,4	-8,4
TA 4	0,92	-0,17	1,08	2,5	-8,7
TC 1	0,84	0,15	0,79	2,2	-4,5
TC 2	0,68	0,23	0,45	2,8	-5,2
TC 3	0,64	0,32	0,32	3,1	-5,5
TC 4	0,62	0,32	0,34	3,1	-6,6

Tabela 4.11: Parâmetros cinéticos do processo de transferência de carga do sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ nos eletrodos BDD 20k ppm após os tratamentos anódicos e catódicos.

BDD 20k ppm					
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
“como crescido”	0,54	0,41	0,13	4,2	-7,4
TA 1	0,85	-0,18	1,03	3,6	-7,0
TA 2	0,87	-0,07	0,94	2,9	-7,5
TA 3	0,84	-0,08	0,92	2,9	-6,8
TA 4	0,83	-0,02	0,81	3,2	-7,9
TC 1	0,56	0,39	0,17	4,3	-8,1
TC 2	0,54	0,41	0,13	4,9	-8,2
TC 3	0,54	0,41	0,13	5,2	-8,0
TC 4	0,54	0,41	0,13	5,2	-7,8

A Figura 4.14 (A) apresenta a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ sobre o eletrodo BDND 2k ppm após ser submetido a diferentes tratamentos anódicos. Os perfis voltamétricos mostram uma alteração significativa na resposta eletroquímica do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ após o eletrodo ser submetido ao tratamento anódico. Na varredura negativa de potencial pode ser verificado o desaparecimento do processo de redução $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$. Ao varrer o potencial no sentido positivo foi observado o deslocamento do potencial de pico de oxidação do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ para valores de potencial mais positivos e a diminuição da corrente de pico anódico a medida que o eletrodo foi submetido a um tratamento anódico mais severo. Esse resultado revela que o tratamento anódico proporcionou uma alteração gradual no estado de oxidação superficial devido à formação de grupos oxigenados com diferentes estados de oxidação. Segundo Granger e Swain [40], esses grupos oxigenados são responsáveis pela alta densidade de carga superficial negativa provocando um efeito repulsivo da espécie altamente carregada $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, tendo como consequência, o aumento da distância de tunelamento e a diminuição da velocidade de transferência de elétron no processo redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Neste caso, o efeito repulsivo foi tão grande ao ponto de tornar o comportamento do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ irreversível na faixa de potencial estudado. Este resultado fica mais bem evidenciado ao analisar os parâmetros cinéticos, ΔE_p , I_{pc} e I_{pa} apresentados na Tabela 4.8. Os valores de ΔE_p não puderam ser determinados porque o processo de redução do par redox não foi observado, enquanto que as I_{pc} e de I_{pa} diminuem gradativamente com o tratamento anódico.

A Figura 4.14 (B) mostra a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ sobre o eletrodo BDND 2k ppm após realizar o tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. É observado nos voltamogramas cíclicos que a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ tende a se aproximar cada vez mais da resposta eletroquímica do eletrodo BDD 2k ppm na condição “como crescido”, após cada tratamento catódico realizado subsequente ao

tratamento anódico. Entretanto, após alcançar o estado de oxidação superficial com aplicação de densidades de corrente superiores a 10^{-2} A cm^{-2} , observa-se que o tratamento catódico não teve mais eficiência no processo de desbloqueio dos sítios ativos, mantendo-se inalterada a cinética de transferência de carga do processo redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$. Esses resultados evidenciam que o tratamento anódico realizado com densidades de corrente superiores a 10^{-2} A cm^{-2} propiciou a formação de grupos oxigenados que são termodinamicamente estáveis, ao ponto de não serem eliminados com o tratamento catódico. Analisando os valores de ΔE_p , I_{pc} e I_{pa} apresentados na Tabela 4.8, verifica-se a diminuição dos valores de ΔE_p , o que justifica o aumento da cinética de transferência de carga. Por outro lado, o aumento das I_{pc} e da I_{pa} mostra que houve o aumento da área eletroativa em razão do desbloqueio dos sítios ativos com o tratamento catódico realizado.

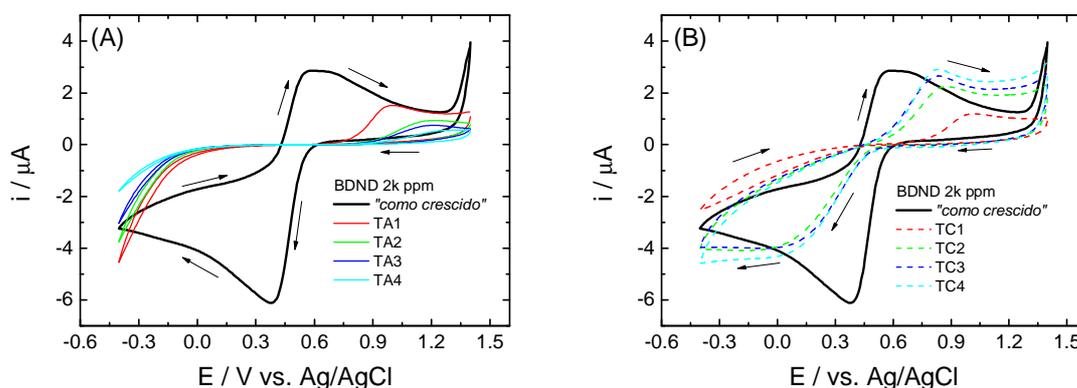


Figura 4.14: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDND 2k ppm (A) tratado anodicamente em diferentes densidades de corrente e (B) após o tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

A Figura 4.15 (A) apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ usando o eletrodo BDD 2k ppm submetidos a diferentes tratamentos anódicos. Nos voltamogramas cíclicos observa-se que o processo de redução bem como o de oxidação do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ aconteceu, respectivamente, em uma região de potencial mais negativa e mais positiva,

quando comparado com os processos que aconteceram no eletrodo na condição “como crescido”. Com base nos valores de ΔE_p (Tabela 4.9) atribui-se a esse comportamento a ocorrência de um processo de transferência de carga mais lenta. Uma observação importante a ser feita é que o tanto o processo de redução como o de oxidação do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ aconteceu praticamente na mesma região de potencial, independente do tratamento anódico mais severo em que foi submetido o eletrodo. Esse comportamento mostra que independentemente do aumento da densidade de corrente aplicada, a modificação superficial aconteceu com o mesmo grau de oxidação, estabelecendo uma mesma condição de superfície para a ocorrência dos processos redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Esse resultado pode ser mais bem avaliado analisando os valores de ΔE_p apresentados na Tabela 4.9. Os valores de ΔE_p são bem próximos, significando que a velocidade de transferência de carga foi praticamente a mesma, em razão da condição superficial similar observada após os tratamentos anódicos.

A Figura 4.15 (B) mostra a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ sobre o eletrodo BDD 2k ppm que passou por tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. Nos voltamogramas cíclicos é observado que a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ tende a se aproximar cada vez mais da resposta eletroquímica do eletrodo na condição “como crescido”. Os valores de ΔE_p Tabela 4.9 diminuem na medida em que se realiza o tratamento catódico, aproximando-se do valor de ΔE_p estabelecido para o eletrodo na condição “como crescido”, ou seja, a cinética de transferência torna-se mais rápida à medida que se realiza o tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. Os parâmetros I_{pc} e I_{pa} apresentados na Tabela 6.9 foram também importantes para analisar o efeito do tratamento catódico. O aumento da I_{pc} e I_{pa} mostra que houve um aumento de sítios ativos desbloqueados conforme foram realizados os tratamentos catódicos. Desta forma, para o eletrodo BDD 2k ppm, conclui-se que é fundamental o tratamento catódico para

alcançar a condição superficial para o aumento da cinética de transferência de carga e também a reversibilidade da processo analisado.

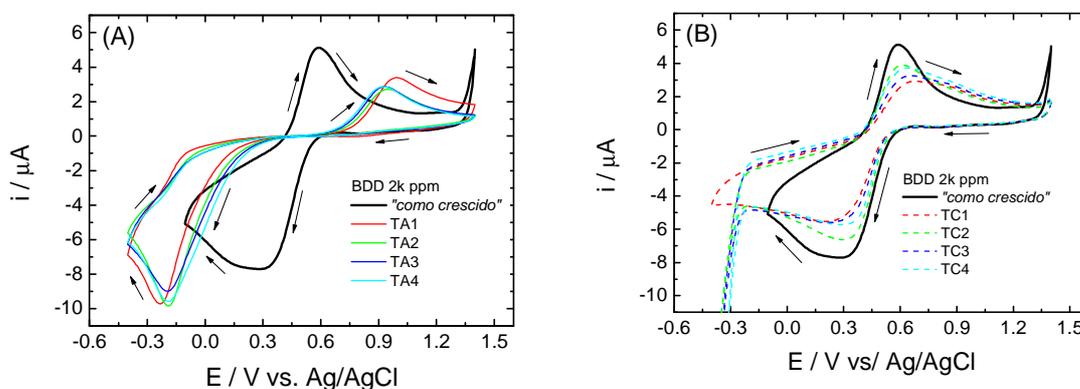


Figura 4.15: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 m mol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ usando o eletrodo BDD 2k ppm (A) tratado anódicamente em diferentes densidades de corrente e (B) após o tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

Comparando os filmes BDND (Figura 4.14 (A)) e BDD (Figura 4.15 (A)) crescidos com proporção B/C de 2k ppm, verificou-se que o tratamento anódico teve um papel diferenciado na modificação superficial com grupos oxigenados. No eletrodo BDND, essa modificação aconteceu de forma gradual confirmada pelos tratamentos catódicos realizados subsequentes aos tratamentos anódicos que conduziram a um aumento gradual na velocidade de transferência de carga no processo redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$, conforme pode ser conferido pelos valores de ΔE_p apresentados na Tabela 4.9. Por outro lado, no eletrodo BDD, a modificação superficial aconteceu com o mesmo grau de oxidação superficial conferida pela resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ bastante semelhante. Além disso, o eletrodo BDD apresentou uma cinética de transferência de carga mais rápida do que a do eletrodo BDND quando submetidos aos diferentes tratamentos anódicos realizados. No caso do BDND, a reversibilidade do processo redox foi perdida, visto que o processo de redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ não foi observado após os tratamentos anódicos. Dos dois eletrodos, o BDD teve seu comportamento totalmente revertido após os

tratamentos catódicos realizados subsequentes aos tratamentos anódicos, com a aproximação do ΔE_p verificado para o eletrodo na condição “como crescido”. Os valores de I_{pc} e I_{pa} catódico tanto para o BDND como para o BDD (Tabelas 4.8 e 4.9) aumentaram após os tratamentos catódicos realizados, os quais revelaram um aumento da área eletroativa devido ao desbloqueio dos sítios ativos que ficaram disponíveis para a processo de transferência de carga. Essas diferenças observadas entre os eletrodos BDND e BDD podem estar relacionadas à diferença morfológica e estrutural levando acreditar que a formação dos grupos oxigenados termodinamicamente estáveis após os tratamentos anódicos depende da morfologia, ou seja, do tamanho de grãos e da característica policristalina do material.

Uma análise comparativa também foi feita para os filmes BDD e BDND crescidos com a proporção B/C de 20k ppm. Os voltamogramas cíclicos obtidos para o par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ no eletrodo BDD 20k ppm tratado anodicamente em diferentes densidades de corrente e após passar por tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico, são apresentados nas Figuras 4.16 (A) e (b), respectivamente. Na Figura 4.16 (A) verifica-se que a resposta eletroquímica do par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ sobre o eletrodo BDD 20k ppm após ser submetido a diferentes tratamentos anódicos foi praticamente a mesma. No entanto, quando se compara com a resposta do eletrodo na condição “como crescido” verifica-se que os processos de redução e de oxidação do $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ se deslocam para potenciais mais negativos e positivos, respectivamente. Esse comportamento já foi discutido, anteriormente, para o eletrodo BDND 2k ppm e BDD 2k ppm e ocorre devido a introdução de grupos oxigenados após os tratamentos anódicos, os quais possuem o efeito de bloquear os sítios ativos, aumentando a distância de tunelamento e, conseqüentemente, diminuindo a velocidade de transferência de carga. A partir dos valores de ΔE_p apresentados na Tabela 4.11, fica evidente que o processo de transferência de carga não foi afetado pelos tratamentos anódicos mais severos. Este efeito também foi observado para o eletrodo BDD 2k ppm

reforçando ainda mais a hipótese que a modificação da superfície com grupos oxigenados depende do aspecto morfológico e estrutural, já que ambos apresentam o mesmo aspecto morfológico (Figuras 4.1 (c) e 5.1 (d)) e estrutural (Figuras 4.3 (a) e 5.3 (d)). De uma forma geral, as I_{pc} e I_{pa} (Tabela 4.11) determinadas para os processos de redução e oxidação apresentaram valores bem próximos. Esses parâmetros foram importantes para concluir que a modificação da superfície com os diferentes tratamentos anódicos aconteceu com o mesmo grau de oxidação que levou a um mesmo grau de bloqueio superficial.

A Figura 4.16 (B) apresenta a resposta eletroquímica do par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ sobre o eletrodo BDD 20k ppm que passou por tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. Os voltamogramas cíclicos mostram que o processo redox do $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ apresentou o mesmo comportamento eletroquímico, com valores de ΔE_p iguais e I_{pc} e I_{pa} praticamente inalteradas. Esse resultado revela que uma densidade de corrente mínima aplicada para o tratamento catódico, neste estudo foi de 50 mA cm^{-2} é suficiente para reverter a superfície modificada com grupos oxigenadas para uma condição superficial encontrada para o eletrodo na condição “como crescido”. Ao comparar com o eletrodo BDD 2k ppm (Figura 4.15 (B)), observa-se que essa reversibilidade alcançada após o tratamento catódico, está baseada na diferença de densidade de portadores de carga nos eletrodos, onde o caráter quase metálico do eletrodo BDD 20k ppm foi predominante determinando-se a melhor cinética de transferência de carga para o par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$.

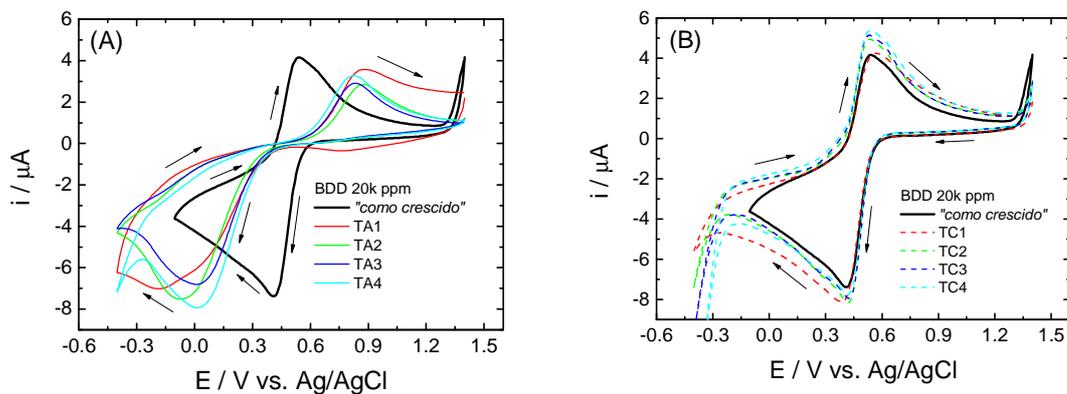


Figura 4.16: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mol.L⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ usando o eletrodo BDD 20k ppm (A) tratado anodicamente em diferentes densidades de corrente e (B) após o tratamento catódico subsequente ao tratamento anódico. Velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

5 CONCLUSÃO

Baseado nos resultados apresentados neste trabalho conclui-se que:

- As condições de crescimento dos filmes definidas em função da proporção de CH_4/H_2 e da proporção B/C no meio reacional foram determinantes para a obtenção de filmes de diamante dopado com boro com tamanho de grãos cristalinos na escala micro e nanométrica. O aumento na razão CH_4/H_2 utilizado no meio reacional foi o fator determinante para a obtenção de filmes com tamanho de grão na escala micro, enquanto que, o aumento na proporção B/C determinou-se no aumento da densidade de portadores de carga estimado pela medida de Mott-Schottky.

- A análise eletroquímica dos filmes BDD e BDND na condição “como crescido”, determinou a cinética de transferência de carga para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ mais rápida para os filmes mais dopados (BDD e BDND 20k ppm), devido a sua característica condutora quase-metálica. Nos filmes menos dopados (BDD e BDND 2k ppm) a cinética de transferência tornou-se mais lenta por causa da contribuição da queda ôhmica IR possivelmente ocorrida devido à condição de superfície relacionada com as terminações superficiais em H ou O. Apesar de se verificar uma diferença significativa no tamanho de grãos de micro para nanocristalino, este fator não teve uma contribuição para o aumento da área superficial e, conseqüente, não se verificou um aumento de corrente catódica e anódica nos processo de redução e oxidação do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$.

- A análise eletroquímica dos filmes BDD e BDND após serem submetidos a tratamentos catódicos revelou que os filmes mais dopados, ou seja, aqueles crescidos com proporção B/C de 20k ppm, são mais estáveis a hidrogenação superficial do que aqueles menos dopados, ou seja, aqueles crescidos com proporção B/C de 2k ppm, visto que a cinética de transferência de carga no eletrodo BDD 20k ppm não foi alterada com quando comparada com aquela analisada no eletrodo na condição “como crescido”. Também, ficou evidenciado que a resposta eletroquímica do par redox nos eletrodos BDD e BDND tratados

catodicamente mostrou que a condição superficial terminada em H é independente da diferença no tamanho de grão e conseqüentemente, na quantidade de carbono sp^2 no contorno de grão. É importante lembrar que é no contorno de grão onde são encontrados carbonos hibridizados sp^2 que estão suscetíveis a oxidação e a formação de terminações em O que, possivelmente, são os responsáveis no bloqueio dos sítios ativos na superfície dos eletrodos BDD e BDND.

- A análise eletroquímica dos filmes BDD e BDND após serem submetidos a diferentes tratamentos anódicos revelou que o tratamento anódico teve um papel diferenciado na modificação superficial dos eletrodos com grupos oxigenados. De uma forma geral, a modificação superficial em eletrodos BDND acontece de forma gradual, enquanto que nos eletrodos BDD a modificação superficial acontece com o mesmo grau de oxidação. Essa diferença de comportamento foi analisado em função da cinética de transferência de carga para o par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ avaliada após realizar tratamentos catódicos subsequentes aos tratamentos anódicos.

- No eletrodo BDND, essa modificação aconteceu de forma gradual confirmada pelos tratamentos catódicos realizados subsequentes aos tratamentos anódicos que conduziram a um aumento gradual na velocidade de transferência de carga no processo redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$, conforme pode ser conferido pelos valores de ΔE_p apresentados na Tabela 6.8. Por outro lado, no eletrodo BDD, a modificação superficial aconteceu com o mesmo grau de oxidação superficial conferida pela resposta eletroquímica do par redox $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ bastante semelhante. Essas diferenças observadas entre os eletrodos BDND e BDD podem estar relacionadas à diferença morfológica e estrutural levando a acreditar que a formação dos grupos oxigenados termodinamicamente estáveis após os tratamentos anódicos depende da morfologia, ou seja, do tamanho de grãos e da característica policristalina do material.

Todos os eletrodos BDD e BDND independentemente do nível de dopagem e de tamanho de grãos, foram bastante susceptíveis as modificações superficiais

em O com os tratamentos anódicos realizados, donde se verificou uma diminuição significativa da cinética de transferência de carga do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ com a modificação da superfície com grupos oxigenados (ver valores de ΔE_p apresentados nas Tabelas 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11). No entanto, para os filmes BDD, o processo de hidrogenação realizado subsequente aos tratamentos anódicos teve um papel importante para reverter o comportamento reversível do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ em uma condição bastante similar do que aquele verificado para os filmes na condição “como crescido”. Desta maneira fica evidente que para aplicações eletroanalíticas onde os eletrodos estão susceptíveis as modificações superficiais em O, os eletrodos BDD apresentam uma maior capacidade para reverter à condição superficial “*inicial*” comparada com a dos eletrodos BDND.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DRAGOE, D.; SPATARU, N.; KAWASAKI, A.; SPATARU, T.; TRINK, D. A.; FUJISHIMA, A. Detection of trace levels of Pb²⁺ in tap water at boron-doped diamond electrodes with anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta*, v.51, n.12, p. 2437-2441, 2006.
- [2] AZEVEDO, A. F.; SOUZA, F. A.; HAMMER, P.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N.G. The influence of hydrogen plasma pre-treatment on the structure of BDND electrode surface applied for phenol detection. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n.11, p. 6133-6139, 2011.
- [3] GARBELLINI, G. S.; AVACA, L. A.; SALAZAR-BANDA, G. R. Potencialidades do uso de ultrassom na determinação do pesticida carbaril empregando eletrodos de diamante. *Química Nova*, v. 33, n. 10, p. 2261-2265, 2010.
- [4] MELO, L. C.; SOUZA, D.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N. Sensitive determination of the diquat herbicide in fresh food samples on a highly boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis*, v. 22, n. 21, p. 2502-2510, 2010.
- [5] ABDESSALEM, K.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUI, M. Treatment of an aqueous pesticides mixture solution by direct and indirect electrochemical advanced oxidation processes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 90, n. 3-6, p. 468-477, 2010.
- [6] CORDEIRO, G. S.; ROCHA, R. S.; VALIM, R. B.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; LANZA, M.; FERREIRA, N.G. *Diamond and Related Materials*, v. 32, p. 54-60, 2013.
- [7] MARTINEZ-HUITLE, C.A.; BATTISTI, A.; FERRO, S.; REYNA, S.; CERRO-LÓPEZ, M.; QUIRO, M. A. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD electrodes. *Environmental Science Technology*, v. 42, n. 18, p.6929-6935, 2008.
- [8] PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol: Part 1. Cyclic voltammetry and potential step experiments. *Electrochimica Acta*, v. 48, n. 23, p. 3491-3497 2003.

- [9] BRILLAS, E.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. *In synthetic diamond films: Preparation, electrochemistry, characterization and applications*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2011.
- [10] MANIVANNAN, A.; KAWASAKI, R.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 20, p. 3313-3318, 2004.
- [11] MCGAW, E. A.; SWAIN, G. M. A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetry determination of heavy metal ions in aqueous media. *Analytica Chimica Acta*, v. 575, n. 2, p. 180-189, 2006.
- [12] AZEVEDO, A. F.; SOUZA, F. A.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Detection of phenol at boron-doped nanocrystalline diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 658, n. 1-2, p. 38-45, 2011.
- [13] CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 33, n. 10, p. 951-957, 2003.
- [14] PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of diamond: Review. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 38, n. 12, p. 1275-1291, 2002.
- [15] AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Filmes de nanodiamantes para aplicações em sistemas eletroquímicos e tecnologia aeroespacial. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 126-136, 2006.
- [16] SILVA, L. L. G.; FRANCO, M. K.; YOKAICHIYA, F.; FERREIRA, N. G.; CORAT, E. J. Synchrotron radiation X-ray analysis of boron-doped diamond films grown by hot-filament assisted chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, v. 11, n.2, p. 153-159, 2002.
- [17] FERREIRA, N. G.; SILVA, L. L. G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Kinetics study of diamond electrodes at diferente levels of boron doping as quase-reversible systems. *Diamond and Related Materials*, v. 11, n. 8, p. 1523-1531, 2002.

- [18] SWAIN, G. M.; RAMESHAM, R. The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes. *Analytical Chemistry* 65, n. 4, p. 345-351, 1993.
- [19] XU, J.; GRANGER, M. C.; CHEN, Q.; STROJEK, J. W.; LISTER, T. E.; SWAIN, G. M. Peer reviewed: Boron-doped diamond thin-film electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 69, n. 19, p. 591A-597A, 1997.
- [20] DUO, I.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, C. Electron transfer kinetics on composite diamond (sp³)-graphite (sp²) electrodes. *Electrochemistry Communications*, v. 5, n. 8, p. 695-700, 2003.
- [21] PALOSZ, B.; PANTEA, C.; GRZANKA, E.; STELMAKH, S.; PROFFEN, T.; ZERDA, T. W.; PALOSZ, W. Investigation of relaxation of nanodiamond surface in real and reciprocal spaces. *Diamond and Related Materials* v. 15, n. 11-12, p. 1813-1817, 2006.
- [22] KRUEGER, A. The structure and reactivity of nanoscale diamond. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, n. 13, p.1485-1492, 2008.
- [23] WILLIAMS, O. A.; HEES, J.; DIEKER, C.; JÄGER, W.; KIRSTE, L.; NEBEL, C. E. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles. *ACS Nano*, v. 4, n.8, p. 4824-4830, 2010.
- [24] MATSUSHIMA, J. T.; SILVA, W. M.; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. The influence of boron content on electroanalytical detection of nitrite using BDD electrodes. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 3. p. 757-762, 2009.
- [25] MATSUSHIMA, J. T.; SOUZA, D. H. L.; SOUZA, F. A.; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Influence of the doping level at boron doped nanocrystalline diamond films in the electrochemical determination of nitrite, v. 1395, 2012, Boston. *Proceedings...* Boston: MRS, 2012.
- [26] ZANG, J.; WANG, Y.; BIANA, L.; ZHANG, J.; MENGA, F.; ZHAO, Y.; REN, S.; QU, X. Surface modification and electrochemical behaviour of undoped nanodiamonds. *Electrochim. Acta*, v. 72, p. 68-73, 2012.
- [27] AZEVEDO, A. F.; MATSUSHIMA, J. T.; VICENTIN, F. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Surface characterization of NCD films as a function of sp²/sp³ carbon and oxygen content. *Applied Surface Science*, v. 255, n 13-14, p. 6565-6570, 2009.

- [28] WU, K.; WANG, E. G.; CAO, Z. X.; WANG, Z. L.; JIANG, X. Microstructure and its effects on field electron emission of grains-size-controlled nanocrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 5, p.2967-2974, 2000.
- [29] BALLUTAUD, D.; JOMARD, F.; KOCINIEWSKI, T.; RZEPKA, E.; GIRARD, H.; SAADA, S. Sp^3/sp^2 character of the carbon and hydrogen configuration in micro- and nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, v. 17, n. 4-5, p. 451-456, 2008.
- [30] RAKHA, S. A.; JIANQING, C.; HUIHAO, X.; GUOJUN, Y.; ZHU, D.; GONG, J. Incorporation of hydrogen in diamond thin films. *Diamond Related Materials*, v. 18, n.10, p. 1247-1252, 2009.
- [31] SANTOS, L. C. D.; COUTO, A. B.; MATSUSHIMA, J. T.; FORTI, M. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Anodic and cathodic pre-treatment effects on BDD surface to deposit copper nanoparticles applied to nitrite reduction, v. 1935, 2012, Boston. *Proceedings...* Boston: MRS, 2012.
- [32] COUTO, A. B.; SANTOS, L. C. D.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Hydrogen and oxygen plasma enhancement in the Cu electrodeposition and consolidation processes on BDD electrode applied to nitrite reduction. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 23, p. 10141-10146, 2011.
- [33] GRACIO, J. J.; FAN, Q. H.; MANDALENO, J. C. Diamond growth by chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, n. 374017 (22 pp), 2010.
- [34] FOTI, G.; COMNINELLIS, C. In: WHITE, R. E.; CONWAY, B. E.; GAMBOA- ADELCO, M. E. (Eds.). *Modern Aspects of Electrochemistry*, v. 37, Kluwer Academic/Plenum Publisher, N.Y., 2004
- [35] RIU, J.; MAROTO, A.; RIUS, F. X. Nanosensors in environmental analysis. *Talanta*, v. 69, n. 2, p. 288-301, 2006.
- [36] SWAIN, M.; ANDERSON, A. B.; Angus, J. C.; *MRS Bulletin*, 105, 1998.
- [37] HAENNI, W.; RYCHEN, P.; FRYDA, M.; COMNINELLIS, C. in: Ch.Nebel, C.H. (Ed.). *Thin-Film Diamond Part B*. Academic Press, 2004. Semiconductors and Semimetals series, Elsevier, p. 109.

[38] MARTIN, H. B.; ARGOITIA, A.; ANGUS, J. C.; LANDAU, U. Voltammetry studies of single-crystal and polycrystalline diamond electrodes. *Journal of the Electrochemistry Society*, v. 146, n. 8, p. 2959-2964, 1999.

[39] GRANGER, M. C.; SWAIN, G. M. The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes. *Journal of the Electrochemistry Society*, v. 146, n. 12, p. 4551-4558, 1999.

[40] SALAZAR-BANDA, G.R.; ANDRADE, L. S.; NASCENTE, P. A. P.; PIZANI, P. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 22, p. 4612-4619, 2006.

[41] NOTSU, H.; YAGI, I.; TATSUDA, T.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Introduction of oxygen-containing functional groups onto diamond electrode surfaces by oxygen plasma and anodic polarization. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.2, n. 10, p. 522-524, 1999.

[42] YAGI, I.; NOTSU, H.; KONDO, T.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 473, n. 1-2, p. 173-178, 1999.

[43] HAYASHI, K.; YAMANAKA, S.; WATANABE, H. Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited homoepitaxial diamond films. *Journal of Applied Physics*, 81, n.2, p. 744-753, 1997.

[44] MORI, Y.; EIMORI, N.; MA, J. S.; ITO, T.; HIRAKI, A. Effect of ambient on the surface resistance of diamond films during cooling after deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 31, n. 12A, p. L1718-L1720, 1992.

[45] TRYK, D. A.; TSUNOZAKI, K.; RAO, T. N.; FUJISHIMA, A. Relationships between surface character and electrochemical processes on diamond electrodes : dual roles of surface termination and near-surface hydrogen. *Diamond and Related Materials*, v. 10, n. 9-10, p. 1804-1809, 2001.

[46] GOETING, C. H.; MARKEN, F.; GUTIERREZ-SOSA, A.; COMPTON, R. C.; FOORD, J. S. Electrochemically induced surface modification of boron-doped diamond electrodes : an X-ray photoelectron spectroscopy study. *Diamond and Related Materials*, v. 9, n. 3-6, p. 390-396, 2000.

- [47] NOTSU, H. ; YAGI, I. ; TATSUMA, T. ; TRYK, D. A. ; FUJISHIMA, A. Surface carbonyl groups on oxidized diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 492, n. 1, p. 31-37, 2000.
- [48] POPA, E.; NOTSU, H.; MIWA, T.; TRIK, D. A.; FUJISHIMA, A. Selective electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at anodized diamond thin film electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 2, n.1, p. 49-51, 1999.
- [49] DUO, I.; LEVY-CLEMENT, C.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, C. J. Electron transfer kinetics on boron-doped diamond part 1: Influence of anodic treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 34, n.9, p. 935-943, 2004.
- [50] TRYK, D. A.; TSUNOZAKI, K.; RAO, T.N.; FUJISHIMA, A. Boron-doped diamond electrodes: The role surfasse termination in the oxidation of dopamine and ascorbic acid. *Diamond and Related Materials*, v. 16, n. 4-7, p. 881- 887, 2007.
- [51] LIU, F. B.; WANG, J. D.; LIU, B.; LI, X. M.; CHEN, D. R. Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes. *Diamond and Related Materials*, v. 16 n. 3, p. 454-460, 2007.
- [52] GIRARD, H. A.; SIMON, N.; BALLUTAUD, D.; HERLEM, M.; ETCHEBERRY, A. Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes. *Diamond and Related Materials*, v. 16, n. 2, p. 316-325, 2007.
- [53] MAHE, E.; DEVILLIERS, D.; COMNINELLIS, C. Electrochemical reactivity at graphitic micro-domains on polycrystalline boron doped diamond thin-films electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 11, p. 2263-2277, 2005.
- [54] HOLT, K. B.; SABIN, G.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Reduction of tetrachloroaurate (III) at boron-doped diamond electrodes : gold deposition versus gold colloid formation. *Electroanalysis*, v. 14, n. 12, p. 797-803, 2002.
- [55] PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Is the boron-doped diamond electrode a suitable substitute of mercury in pesticide analyses? A comparative study of 4-nitrophenol quantification in purê and natural waters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 573, n. 1, p. 11-18, 2004.

- [56] OLIVEIRA, R. T. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA, S. C.; AVACA, L. A. Electroanalytical determination of lidocaine in pharmaceutical preparations using boron-doped diamond electrodes. *Electroanalysis*, v. 19, n. 11, p. 1189-1194, 2007.
- [57] LOURENÇÃO, B. C.; MEDEIROS, R. A.; ROCHA-FILHO, A. C.; MAZO, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, v. 78, n. 3, p. 748-752, 2009.
- [58] BATISTA, E. F.; SARTORI, E. R.; MEDEIROS, R. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Differential pulse voltammetric determination of sildenafil citrate (Viagra®) in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. *Analytical Letters*, v. 43, n. 6, p. 1046-1054, 2010.
- [59] SALAZAR-BANDA, G. R.; CARVALHO, A. E.; ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. On the activation and physical degradation of boron-doped surfaces brought on by cathodic pretreatments. *Journal of Applied Electrochemistry* v. 40, n.10, p. 1817-1827, 2010.
- [60] SHOW, Y.; WITEK, M. A.; SONTALIA, P.; SWAIN, G. M. Characterization and electrochemical responsiveness of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes. *Chemical Materials*, v. 15, n. 4, p. 879-888, 2003.
- [61] NETO, M. A.; FERNANDES, A. J. S.; SILVA, R. F.; COSTA, F. M. Nucleation of nanocrystalline diamond on masked/unmasked Si₃N₄ ceramics with different mechanical pretreatments. *Diamond and Related Materials*, v. 17, n.4-5, p. 440-445, 2008.
- [62] DE BARROS, R. C. M.; CORAT, E. J.; FERREIRA, N. G.; DE SOUZA, T. M.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LEITE, N. F.; IHA, K. Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement. *Diamond and Related Materials*, v. 5, n. 11, p. 1323-1332, 1996.
- [63] CORAT, E. J.; FERREIRA, N. G.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LEITE, N. F.; DE BARROS, R. C. M.; IHA, K. Diamond seed consolidation onto untreated silicone substrate. *Journal of Materials Science Letters*, v. 16, n. 3, p. 197-199, 1997.
- [64] ASMUSSEN, J. *Diamond Films Handbook*, Marcel Dekker, New York, 2002.

- [65] GRUEN, D. M.; SHENDEROVA, O. A.; Vul, A. Y. (eds). "Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond", Springer-Verlag, 2005.
- [66] PETER, L. M.; DURR, W.; BINDRA, P.; GERISHER, H. J. The influence of alkali metal cations on the rate of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ electrode process. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 71, n. 1, p. 31-50, 1976.
- [67] POMYKAL, K. E.; FAJARDO, A. M.; LEWIS, N. S. Theoretical and experimental upper bounds on interfacial charge-transfer rate constants between semiconducting solids and outer-sphere redox couples. *Journal Physical Chemistry*, v. 100, n. 9, p. 3652-3664, 1996.
- [68] KHOSHTARIYA, E.; DOLIDZE, T. D.; KRULIC, D.; FATOUROS, N.; DEVILLIERS, D. Solvent friction mechanism of an elementary charge-transfer step and cation-regulated preequilibrium for $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ electrode process. *Journal Physical Chemistry B*, v. 102, n. 40, p. 7800-7806, 1998.
- [69] GRANGER, M. C.; WITEK, M.; XU, J.; WANG, J.; HUPERT, M.; HANKS, A.; KOPPANG, M. D.; BUTLER, J. E.; LACAZE, G.; MERMOUX, M.; STROJEK, J. W.; SWAIN, G. M. Standart electrochemical behavior of high-quality, doron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 72, n. 16, p. 3793-3804, 2000.
- [70] YANG, H.; MACCREERY, R. L. Effects of surface monolayers on the electron-transfer kinetics and adsorption of methyl viologen and phenothiazine derivatives on glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 71, n. 18, p. 4081-4087, 1999.
- [71] DEAKIN, M. R.; STUTTS, K. J.; WIGHTMAN, R. M. The effect of pH on some outer-sphere electrode reactions at carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 182, n. 1, p. 113-122, 1985.
- [72] JOLLEY, S.; KOPPANG, M.; JACKSON, T.; SWAIN, G. M. Flow injection analysis with diamond thin-film detectors. *Analytical Chemistry*, v. 69, n.20, p. 4099- 4107, 1997.
- [73] FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 10, p. 1641-1649, 2002.

- [74] GANDINI, D.; MAHE, E.; MICHAUD, P. A.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLI, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, n. 12, p. 1345-1350, 2000.
- [75] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods*, 2nd ed. Wiley, New York, 2001.
- [76] SILVA L. L. G. *Eletrodos em Diamante CVD para Estudos Eletroquímicos*. 172 p. (Tese de Doutorado) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos-SP, 2001.
- [77] ALBERY, J. W.; O'SHEA, G. J.; SMITH, A. L. Interpretation and use of Mott-Schottky plots at the semiconductor/electrolyte interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 92, n. 20, p. 4083-4085, 1996.
- [78] GOSS, J. P.; BRIDDON, P. R. Theory of boron aggregates in diamond: First-principles calculations. *Physical Review B*, v. 73, p.085204, 2006.
- [79] AZEVEDO, A. F.; RAMOS, S. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Graphitization effects of CH₄ addition on NCD growth by first and second Raman spectra and by X-ray diffraction measurements. *Diamond and Related Materials*, v. 17, n.7-10, p. 1137-1142, 2008.
- [80] BIRRELL, J.; GERBI, J. E.; AUCIELLO, O.; GIBSON, J. M.; JOHNSON, J.; CARLISLE, J. A. Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, v. 14, n. 1, p. 86-92, 2005.
- [81] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond. *Physical Review B*, v. 63, p. 121405(R), 2001.
- [82] CUI, J. B.; RISTEIN, J.; LEY, L. Electron Affinity of bare and hydrogen covered single crystal diamond (111) surface. *Physical Review Letters*, v. 81, n. 2, p. 429-432, 1998.
- [83] LATTO, M. N.; PASTOR-MORENO, G.; RILEY, D. J. The influence of doping levels and surface termination on the electrochemistry of polycrystalline diamond. *Electroanalysis*, v. 16, n. 6, p. 434-441, 2004.
- [84] KLAUSER, F.; GHODBANE, S.; BOUKHERROUB, R.; SZUNERITS, S.; STEINMULLER-NETHL, D.; BERTEL, E.; MEMMEL, N. Comparison of different oxidation techniques on single-crystal and nanocrystalline diamond surfaces. *Diamond and Related Materials*, v. 19, n. 5-6, p. 474-478, 2010.

[85] RAO, T. N.; TRYK, D. A.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Band-edge movements of semiconducting diamond in aqueous electrolyte induced by anodic surface treatment. *Journal of the Electrochemistry Society*, v. 146, n. 2, p. 680-684, 1999.

[86] CHAPLIN, B. P.; WYLE, I.; ZENG, H.; CARLISLE, J. A.; FARREL, J. Characterization of the performance and failure mechanisms of boron-doped ultrananocrystalline diamond electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 41, n. 11, p. 1329-1340, 2011.

[87] SIMON, N.; GIRARD, H.; MANESSE, M.; BALLUTAUD, D.; Etcheberry, A. Electrochemical preconditioning of moderately boron doped diamond electrodes: Effect of annealing. *Diamond and Related Materials*, v. 17, n. 7-10, p. 1371-1375, 2008.