

## INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CU SOBRE ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Jorge Tadao Matsushima\*, Laura Camila Diniz Santos, Andrea Boldarini Couto, Maurício Ribeiro Baldan e Neidenê Gomes Ferreira

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Av. dos Astronautas, 1758, 12227-010 São José dos Campos – SP, Brasil

Recebido em 21/9/10; aceito em 12/5/11; publicado na web em 4/7/11

ELECTROLYTE INFLUENCE ON THE Cu NANOPARTICLES ELECTRODEPOSITION ONTO BORON DOPED DIAMOND ELECTRODE. This paper presents the electrolyte influence on deposition and dissolution processes of Cu nanoparticles on boron doped diamond electrodes (BDD). Morphological, structural and electrochemical analysis showed BDD films with good reproducibility, quality and reversible in a specific redox system. Electrodeposition of Cu nanoparticles on DDB electrodes in three different solutions was influenced by pH and ionic strength of the electrolytic medium. Analyzing the process as function of the scan rate, it was verified a better efficiency in 0,5 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Under the influence of the pH and ionic strength, Cu nanoparticles on DDB may be obtained with different morphologies and it was important for defining the desired properties.

Keywords: Cu nanoparticles; electrodeposition; boron doped diamond films.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o interesse por eletrodos modificados com nanopartículas (NPs) tem aumentado, consideravelmente, devido as suas propriedades físico-químicas bastante específicas que podem ser exibidas na escala nanométrica, mas que não são típicas dos materiais *bulk* correspondentes.<sup>1</sup> Na área eletroquímica, particularmente, em eletroanálise, NPs têm sido amplamente utilizadas como nanomateriais funcionais de superfície. Dentre alguns artigos excelentes de revisão publicados na literatura,<sup>2-6</sup> Welch e Compton destacam quatro principais vantagens quanto ao uso de eletrodos modificados com NPs aplicadas em eletroanálise: elevada área superficial efetiva, aumento do transporte de massa, atividade catalítica e controle sobre o microambiente local.<sup>2</sup> Em uma visão mais detalhada, a deposição de NPs resulta em um aumento da rugosidade superficial, que contribui para o aumento da área condutora do eletrodo modificado. Esta condição favorece a cinética de transferência de elétrons reduzindo o sobrepotencial para a ocorrência das reações eletroquímicas. Ao mesmo tempo, a redução do sobrepotencial aumenta a seletividade em uma análise eletroquímica, a qual permite a aplicação de potenciais de operação mais baixos, reduzindo ou mesmo eliminando a possibilidade dos potenciais de eletrólise de outras espécies presentes serem atingidos.

Alguns metais, como platina, ouro e prata, têm sido comumente usados como NPs na modificação de eletrodos. Em razão da vasta aplicação eletroanalítica desses nanomateriais, outros metais, tais como paládio, rutênio, cobre e níquel vêm despertando interesse para tal propósito.<sup>6</sup> Entretanto, os resultados esperados são alcançados quando se tem um controle das características físico-químicas do substrato modificado. De forma geral, os substratos comumente usados para a caracterização eletroquímica de NPs estão sujeitos à corrosão (no caso do grafite e carbono vítreo) ou mesmo à formação de óxidos (no caso do titânio e ouro) em elevados potenciais anódicos. Estes acontecimentos podem modificar diretamente a resposta intrínseca

das NPs sustentadas ao substrato, o que torna necessário o uso de substratos quimicamente inertes.<sup>3</sup> Visando superar esses problemas, filmes de diamante dopado com boro (DDB) têm sido uma excelente opção como materiais de eletrodo, uma vez que suas propriedades são superiores quando comparadas às de outros materiais, ou seja, não formam camadas de óxidos sobre sua superfície quando colocados em contato com uma solução aquosa, apresentam alta estabilidade química e eletroquímica, têm baixa corrente de fundo e ampla janela de potencial de trabalho e podem ser aquecidos acima de 500 °C sem sofrerem qualquer oxidação superficial significativa.<sup>7-9</sup>

Diante dessas vantagens, inúmeros trabalhos mostram resultados relevantes quanto à preparação, caracterização e aplicação de eletrodos de DDB modificados com NPs em eletroanálise.<sup>10-20</sup> Por exemplo, a deposição e codeposição de NPs-Pt sobre filmes de DDB tem sido um dos sistemas mais estudados devido ao interesse em eletrocatalise, particularmente, na eletro-oxidação de metanol.<sup>13-15</sup> Compósitos de DDB/NPs-Au preparados por diferentes técnicas apresentaram elevada atividade eletrocatalítica para a redução de oxigênio.<sup>16-18</sup> Mc Kenzie e Marken mostraram o poder catalítico de NPs de óxido de rutênio hidratado para a reação de evolução de hidrogênio.<sup>19</sup> Duo *et al.*<sup>20</sup> reportaram a modificação de filmes de DDB com nanopartículas de IrO<sub>2</sub> usando a técnica de decomposição térmica e observaram uma modificação drástica do sobrepotencial de evolução de oxigênio, mostrando o poder eletrocatalítico para esta reação. Trabalhos publicados recentemente mostram também a modificação de filmes de DDB com NPs-Cu usando técnicas eletroquímicas visando sua aplicação na detecção eletroquímica de íons nitrato.<sup>21,22</sup> Hoje, nitrato é considerado um agente poluidor de alto impacto ao meio ambiente devido ao uso indiscriminado de fertilizantes à base de nitrogênio, acarretando aumento de sua concentração em águas naturais.<sup>23</sup> De acordo com o limite recomendado pelas agências normativas, acima do limite aceitável, pode causar sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente.<sup>24,25</sup>

A modificação de eletrodos com NPs tem sido feita usando diferentes técnicas, tais como, decomposição térmica,<sup>26</sup> microemulsão,<sup>27</sup> e eletrodeposição.<sup>28,29</sup> Dentre elas, a eletrodeposição tem sido uma

\*e-mail: jtmatsushima@yahoo.com.br

das mais empregadas, pois se trata de uma técnica simples, de baixo custo, de processamento à temperatura ambiente, além de possibilitar um maior controle no processo de nucleação e crescimento sobre a superfície do eletrodo, o qual é fundamental para a obtenção de NPs com dimensões uniformes e densidade controlada. Esta última condição é alcançada controlando-se o potencial, a corrente, a carga e a composição química da solução (concentração da espécie eletroativa, eletrólito de suporte e pH).

A partir das considerações feitas, propõe-se o estudo da eletrodeposição de NPs-Cu sobre filmes de DDB, tendo em vista a caracterização do mecanismo reacional do Cu sob a influência do eletrólito na interface DDB/solução. Os parâmetros cinéticos dos processos eletroquímicos, bem como as características dos depósitos metálicos, são alguns dos fatores influenciados pelo tipo de eletrólito escolhido nos estudos eletroquímicos. A influência do eletrólito pode ser associada pela complexação dos íons metálicos por ligantes do eletrólito, pela adsorção dos ânions do eletrólito ou, ainda, pela participação do eletrólito no transporte de massa, reduzindo o transporte por migração do íon eletroativo.<sup>30</sup>

Apesar de encontrar na literatura trabalhos correlatos focando os estudos eletroquímicos de Cu sobre filmes de DDB, do nosso conhecimento,<sup>21,22,31-35</sup> não foi evidenciado um estudo com o mesmo enfoque e abordagem propostos neste trabalho. Além disso, este trabalho merece uma atenção especial destacada pela criteriosa apresentação dos resultados desde a preparação e a caracterização morfológica e estrutural dos filmes de DDB, as quais são fundamentais para se garantir a reprodutibilidade e confiabilidade das respostas eletroquímicas. Cabe ressaltar que os filmes de DDB usados neste estudo são produzidos em nosso laboratório com o total domínio de toda a cadeia de produção do eletrodo, o que enfatiza a importância e relevância deste trabalho. Além disso, cabe destacar que as características físico-químicas do DDB, tais como, a razão de carbono  $sp^3/sp^2$ , orientações cristalográficas e terminações superficiais em H ou O, são fortemente influenciadas pelo processo de crescimento, as quais sempre serão peculiares aos filmes preparados em diferentes laboratórios no mundo especializados no crescimento de diamante. São essas características e associadas ao efeito combinado da estrutura *bulk* e superficial, que os substratos de DDB se diferenciam das de outros comumente usados nos estudos de eletrodeposição de Cu, tais como a Pt, Au, Si, Ag, ITO, PANI, etc, particularmente no que diz respeito ao mecanismo de reação e a definição das características das NPs-Cu eletrodepositadas.

Baseado nos pontos relevantes apresentados, este trabalho apresenta o estudo do processo de eletrodeposição de NPs-Cu, onde será avaliada a influência de três diferentes eletrólitos levando em consideração a diferença de pH, tipo de ânion presentes em solução e a força iônica das soluções.

## PARTE EXPERIMENTAL

Os filmes de DDB utilizados como eletrodo de trabalho foram crescidos pela técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) sobre silício do tipo p, em um reator de filamento quente durante 7 h, em temperatura de 780 °C.

A mistura gasosa foi de 99 sccm (*standard centimeter cubic minute*) de H<sub>2</sub> e 1,0 sccm de CH<sub>4</sub> com uma pressão de 50 Torr. A fonte de boro utilizada para a dopagem foi obtida a partir de uma linha adicional de H<sub>2</sub> que passa através de um borbulhador contendo B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolvido em metanol e carrega o boro para a fase gasosa. Este sistema permite o controle da concentração de boro controlando a razão de B/C em metanol e mantendo o fluxo de hidrogênio na linha adicional constante.

Foram utilizados eletrodos altamente dopados com características

de semimetálico com densidade de portadores entre 10<sup>20</sup> a 10<sup>21</sup> átomos de boro cm<sup>-3</sup>, avaliados pelo espectro Raman e pela medida de capacitância diferencial na interface semiconductor/eletrólito, através das curvas de Mott-Schottky em 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

O comportamento reversível dos filmes de DDB foi estudado no sistema redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>. As morfologias dos filmes de DDB e dos eletrodepósitos de Cu foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Jeol JSM-5310, enquanto os espectros Raman foram obtidos em um sistema Renishaw 2000 com excitação laser no visível em 514 nm.

Para os processos de eletrodeposição de Cu, a resposta eletroquímica em eletrólito suporte de 0,1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, contendo Cu<sup>+2</sup> em uma concentração constante de 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub> foi obtida através de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um sistema Autolab PGSTAT 302. As soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada e desoxigenadas pelo borbulhamento de N<sub>2</sub> durante 15 min antes do início de cada série de medidas.

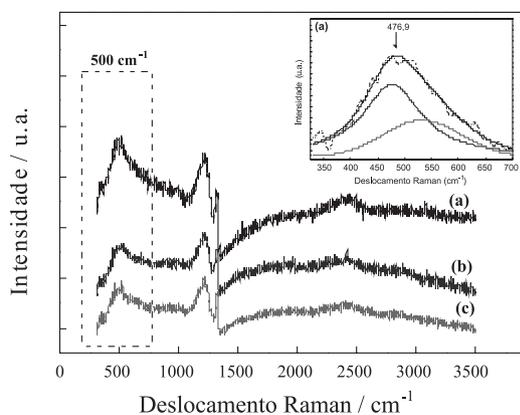
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização morfológica estrutural e eletroquímica do eletrodo de DDB

Os filmes de DDB foram produzidos no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do grupo de Diamante e Materiais Relacionados (DIMARE). Estes eletrodos foram crescidos em três lotes com condições experimentais similares. A análise topológica da superfície dos filmes de DDB feita por MEV mostra uma morfologia formada por grãos facetados e simétricos, com textura uniforme e orientação predominante (111) (Figura 1S(a), material suplementar). A grande população de pequenos grãos entre os maiores é um efeito relacionado ao alto nível de dopagem na amostra através da incorporação do boro na rede do diamante como impureza, que diminui a taxa de crescimento do filme. A imagem MEV em seção de corte desse filme (Figura 1S(b), material suplementar) mostra uma espessura da ordem de 3,0 μm e o caráter colunar do filme de diamante policristalino confirma a homogeneidade do depósito em toda a sua espessura.

Os espectros de espalhamento Raman apresentados na Figura 1 confirmam a qualidade dos filmes de DDB e a sua reprodutibilidade, pois cada espectro representa uma amostra obtida nos diferentes lotes crescidos em condições experimentais similares. Um pico definido em torno de 1320 cm<sup>-1</sup> é característico do diamante (1332 cm<sup>-1</sup>) e está deslocado para menores energias devido às tensões causadas pela incorporação de boro na rede cristalina.<sup>36</sup> As duas bandas localizadas em 500 e 1230 cm<sup>-1</sup> estão associadas à incorporação de boro nos filmes de diamante. A presença da banda em 500 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao aumento da concentração de pares de boro que apresenta modos de vibração local,<sup>37</sup> enquanto que a banda centrada em 1230 cm<sup>-1</sup> é atribuída à interferência de Fano entre o estado discreto do fônon e a continuidade eletrônica.<sup>38</sup> Seguindo esta discussão, o pico de banda em 1230 cm<sup>-1</sup> deve representar a combinação de picos de fônons ópticos causados pela incorporação do boro no diamante. Observando-se a região de segunda ordem do espectro, o maior pico está próximo de 2460 cm<sup>-1</sup>, o que também corresponde ao dobro do número de onda em 1230 cm<sup>-1</sup> denominado como pico de segunda ordem dessa vibração.

Para um alto nível de dopagem de boro, tem-se um nível de parâmetros de Fano saturado tornando-se difícil discernir a posição do centro de zona fônons, com picos de 500 e 1225 cm<sup>-1</sup>, que dominam o espectro nesta região. Para essas condições, o pico de 500 cm<sup>-1</sup>, destacado na Figura 1, pode ser ajustado após a subtração do



**Figura 1.** Espectros de espalhamento Raman de três diferentes lotes de filmes de DDB, crescidos em condições experimentais similares, mostrando a reprodutibilidade dos mesmos. (a), (b) e (c) representam os lotes 1, 2 e 3, respectivamente

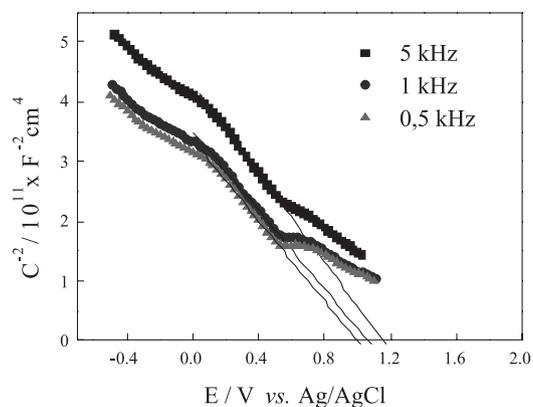
background, com uma combinação de uma Gaussiana e uma Lorenziana. A posição de número de onda,  $\omega$ , do componente Lorenziana aproximadamente obedece à Equação 1:<sup>37,39</sup>

$$[boron] \text{ cm}^{-3} = 8,44 \times 10^{30} \exp(-0,048\omega) \quad (1)$$

A partir desta equação foram feitos os ajustes, onde os valores  $\omega$  correspondentes aos picos da componente Lorenziana em 476,9; 484,6 e 480  $\text{cm}^{-1}$  foram aplicados na Equação 1 para se obter os valores das respectivas concentrações de portadores de carga ( $N_A$ ). Para uma melhor compreensão do ajuste realizado, foi inserido na Figura 1 um dos ajustes para a obtenção da concentração de portadores de carga ( $N_A$ ). Os valores de  $9,7 \times 10^{20}$ ,  $6,7 \times 10^{20}$  e  $8,2 \times 10^{20}$  átomos de boro  $\text{cm}^{-3}$ , obtidos a partir dos ajustes, apresentaram boa concordância para os três filmes analisados e confirmam a alta dopagem do diamante. Considerando o caráter policristalino dos filmes, a alta dopagem estudada, bem como o controle desta na técnica CVD, esses resultados foram importantes e mostraram com grande acuidade um processo de crescimento bastante reprodutível em diferentes lotes estudados.

A concentração de portadores e o potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ) foram também determinados a partir da inclinação e da interseção da região linear do gráfico de Mott-Schottky, conforme mostrados na Figura 2. De acordo com a equação de Mott-Schottky, a capacitância ( $C^2$ ) deve variar linearmente com o potencial aplicado na interface. Nesta relação, admite-se que toda a carga presente na camada de depleção é proveniente dos doadores ionizados. Esse procedimento já foi descrito em detalhes em trabalho anterior.<sup>36</sup> As medidas foram realizadas em frequências de 5,0; 1,0 e 0,5 kHz, onde estas foram mais lineares na região anódica do potencial. Os valores de  $N_A$  calculados encontram-se na faixa de  $8,4 \times 10^{20}$ ,  $7,5 \times 10^{20}$  e  $7,6 \times 10^{20}$  átomos de boro  $\text{cm}^{-3}$  para as frequências de 5,0; 1,0 e 0,5 kHz, respectivamente. Esses resultados apresentam uma boa concordância entre si, assim como confirmam aqueles obtidos pela técnica Raman para filmes de diamante altamente dopados, que podem apresentar características semimetálicas. Os valores encontrados para os potenciais de banda foram de 1,15; 1,06 e 1,0 V vs. Ag/AgCl para 5,0; 1,0 e 0,5 kHz, respectivamente, para os eletrodos de DDB, comprovando assim a eficiência desta técnica, pois independente da frequência aplicada os valores dos potenciais de banda plana foram bastante próximos. Esta pequena dispersão de dados pode ser associada ao caráter policristalino do filme de diamante, que influencia os estados de superfície do mesmo.

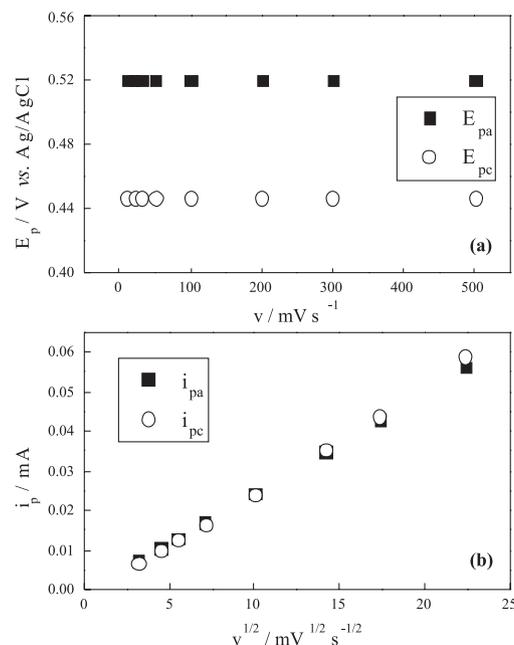
Os filmes de DDB foram eletroquimicamente caracterizados por voltametria cíclica, a partir do estudo de reversibilidade do sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Este sistema é o mais tradicionalmente usado



**Figura 2.** Curvas de Mott-Schottky para eletrodo de DDB em  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  e frequência de 5, 1, e 0,5 kHz, respectivamente

para avaliar os mecanismos de reação em eletrodos de carbono e, especificamente, o diamante. É um tipo de sistema que envolve uma reação de eletrodo de esfera externa, ou seja, os reagentes e produtos envolvidos na reação não interagem fortemente com a superfície do eletrodo. Além disso, apresenta um comportamento fortemente influenciado pela natureza superficial do eletrodo e funciona como uma espécie de sensor do estado de superfície do mesmo.

O comportamento voltamétrico cíclico do sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  sobre o eletrodo de DDB apresentou um comportamento bem definido, semelhante ao voltamograma cíclico teórico proposto segundo o procedimento matemático apresentado por Nicholson e Shain.<sup>40</sup> Parâmetros extraídos do voltamograma cíclico, tais como, corrente de pico catódico ( $i_{pc}$ ) e anódico ( $i_{pa}$ ), potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ) são usados para se avaliar os parâmetros cinéticos de um sistema redox. De acordo com a teoria de Nicholson e Shain,<sup>40</sup> os critérios de diagnósticos como  $E_p$  constante com a velocidade de varredura;  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059 \text{ V}$ ; (c)  $i_{pa}/i_{pc} = 1$ ;  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  independentem de  $v$  e,  $i_p \propto v^{1/2}$  que deve ser linear e passar pela origem, foram empregados neste sistema. As Figuras 3a e b mostram  $E_{pa} - E_{pc}$  constantes em função da veloci-



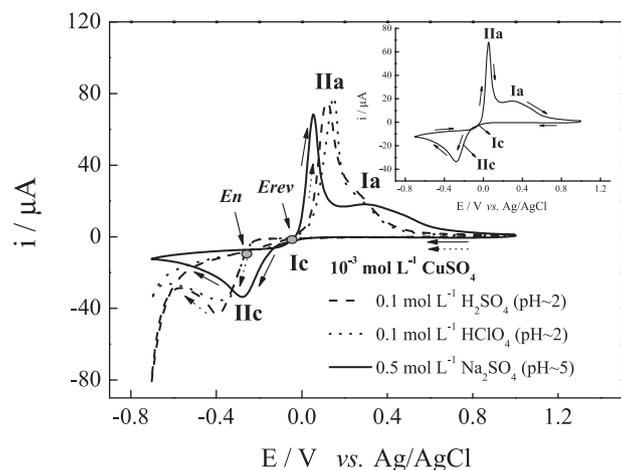
**Figura 3.** (a)  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  em uma função da velocidade de varredura; (b)  $i_p$  versus  $v^{1/2}$  para o eletrodo DDB obtidos em solução contendo  $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

dade de varredura e a relação linear entre  $i_p$  e  $v^{1/2}$ . Além disso, as correntes de pico anódico e catódico também apresentam os mesmos valores absolutos. Esses critérios de diagnósticos mostram que o comportamento do sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$  sobre o eletrodo de DDB é quase reversível e estes resultados mostram que processos eletroquímicos com mecanismos semelhantes ao do sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$  podem ser investigados sobre os eletrodos de DDB.

### Eletrodeposição de NPs-Cu sobre eletrodos de DDB

Uma importante condição experimental a ser considerada no processo de eletrodeposição é a influência do eletrólito na composição da solução. A escolha do eletrólito foi feita com base na importância do controle dos processos reacionais na interface DDB/eletrólito. Neste trabalho, o comportamento eletroquímico do Cu foi estudado em três eletrólitos diferentes com o objetivo de se avaliar o papel dos ânions do eletrólito no processo de adsorção, a influência do pH e o efeito da força iônica no processo de eletrodeposição de Cu sobre o eletrodo de DDB.

Para avaliar a influência do processo de adsorção, foram usadas duas soluções de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$  preparadas com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  (soluções de pH~2) e para estudar a influência do pH bem como o efeito da força iônica foi usada uma solução de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$ , preparada com  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (solução de pH~5). Os voltamogramas cíclicos do Cu sobre o eletrodo de DDB nas três soluções eletrolíticas são apresentados na Figura 4.

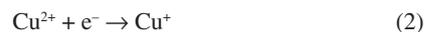


**Figura 4.** Voltamogramas cíclicos do Cu sobre DDB obtidos nas três diferentes soluções eletrolíticas. (a)  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ; (b)  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ , e (c)  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ , respectivamente. Velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Detalhe: ampliação do voltamograma cíclico do Cu na solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ .

Na varredura negativa de potencial, o comportamento voltamétrico do Cu em soluções de pH~2 apresentou praticamente a mesma resposta eletroquímica. Este resultado mostra uma contribuição não significativa dos diferentes ânions presentes na solução ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ ), evidenciando que o processo de adsorção desses ânions sobre o DDB não interfere no processo de eletrodeposição de Cu. Entretanto, uma maior corrente catódica associada à reação de evolução de hidrogênio foi observada para a solução contendo o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , devido a uma diferença de composição na interface DDB/eletrólito. Por outro lado, o comportamento voltamétrico do Cu na solução de pH~5 foi diferente, sendo que o deslocamento do potencial de redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para valores mais positivos pode ser associado à

elevada força iônica da solução de pH~5, o que favoreceu a descarga dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  na interface DDB/eletrólito.

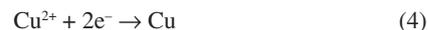
A presença de dois processos catódicos (Ic e IIc) na solução de pH~5, melhor observados no gráfico inserido na Figura 4, pode ser associada à redução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  (processo Ic) e à redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu metálico (processo IIc). Um ponto importante a ser considerado é que em soluções de  $\text{CuSO}_4$  com pH~5 podem ocorrer reações de hidrólise das espécies  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , formando espécies  $\text{Cu}_x(\text{OH})_y^{(2x-y)+}$ ,<sup>41</sup> o que pode justificar uma melhor definição do processo Ic baseada na corrente catódica resultante na solução de pH~5. Os processos catódicos Ic e IIc atribuídos neste mecanismo também foram observados por Gujici e Pesic nos estudos de eletrodeposição de Cu sobre carbono vítreo.<sup>42</sup> A corrente catódica inicial atribuída ao processo Ic foi associada à redução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  a íons  $\text{Cu}^+$  de acordo com a reação 2:



No mecanismo, sugere-se que a reação 2 é seguida pela reação de desproporcionamento dos íons  $\text{Cu}^+$  produzidos, formando os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e o Cu metálico conforme mostra a reação 3:



O processo Ic é imediatamente acompanhado pelo processo IIc, devido à redução direta de  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu metálico (a partir do íons  $\text{Cu}^{2+}$  da solução *bulk* e dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  resultantes da reação de desproporcionamento (reação 3)), de acordo com a reação 4:



De acordo com os voltamogramas cíclicos do Cu em solução de pH~2, observa-se apenas a corrente catódica envolvida no processo IIc. Nesta condição de pH, o processo Ic não é observado, porém o aparecimento de um ombro de corrente anódica, representado pelo processo Ia, na varredura de potencial para valores mais positivos, pode ser uma evidência da ocorrência da reação de redução associada ao processo Ic, conforme discutido a seguir.

Na varredura positiva de potenciais, os dois cruzamentos entre os ramos de corrente catódica, observados nas três soluções estudadas, definem o sobrepotencial de nucleação ( $E_n$ ) e o potencial reversível do sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E_{rev}$ ).<sup>43,44</sup> Ambos os potenciais foram definidos na Figura 4. Nas três soluções eletrolíticas,  $E_{rev}$  apresentou o mesmo valor de  $-0,06 \text{ V}$ . Entretanto, o valor do  $E_n$  mais positivo verificado para a solução de pH~5 indica que a energia necessária para a formação de núcleos de Cu foi menor quando comparada às soluções de pH~2, devido ao favorecimento da descarga dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  na interface do DDB/eletrólito, associada à condutividade iônica da solução de pH~5. Em potenciais mais positivos, duas regiões de corrente anódica são observadas nas três soluções eletrolíticas. O primeiro processo anódico (IIa) corresponde à oxidação do Cu metálico a íons  $\text{Cu}^{2+}$ , conforme mostra a reação 5:



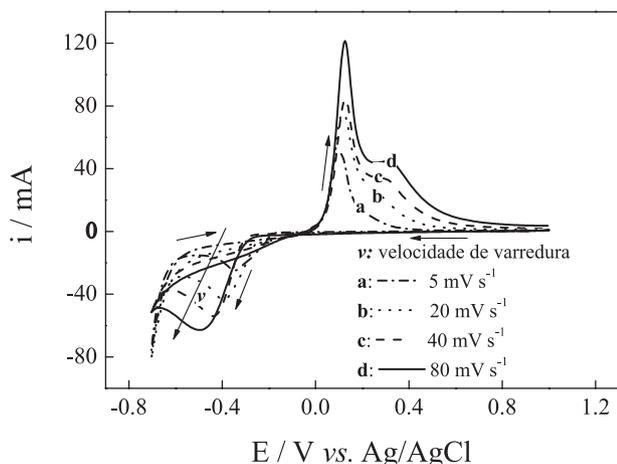
O aparecimento do ombro de corrente anódica referente ao processo Ia pode ser associado à oxidação dos íons  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$  (reação 7) produzidos em decorrência da reação de desproporcionamento (reação 6), onde uma melhor definição do processo Ia para a solução de pH~5 pode ser justificada pela reação de oxidação de íons  $\text{Cu}^+$  favorecida pela condição de pH e força iônica, conforme já discutido. Após o processo Ia, a corrente decai a zero, indicando que todo o Cu depositado sobre o DDB foi exaurido da superfície do DDB e que os íons  $\text{Cu}^+$  foram oxidados a íons  $\text{Cu}^{2+}$ .



A partir dos resultados previamente apresentados, verificou-se que as reações 2 e 7, particularmente, foram influenciadas pelo pH da solução, onde os processos Ic e Ia não foram bem definidos em soluções de pH~2.

Huang *et al.* também verificaram a presença de um ombro de corrente anódica, porém, associaram esse comportamento à possível ocorrência do processo de desorção de ad-íons de Cu sobre eletrodo de grafite pirrolítico.<sup>45</sup> Segundo eles, este processo pode ser atribuído ao processo de adsorção específica de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ocorrida durante a varredura negativa de potencial, a qual dependendo da diferença intrínseca do substrato, pode ocorrer processo de deposição a subtensão. A princípio, a deposição a subtensão não foi atribuída ao processo Ic, porque não foi observada a principal evidência, que se refere à ocorrência do mesmo em um potencial mais positivo com relação ao  $E_{rev}$  do sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  apresentado na Figura 4.

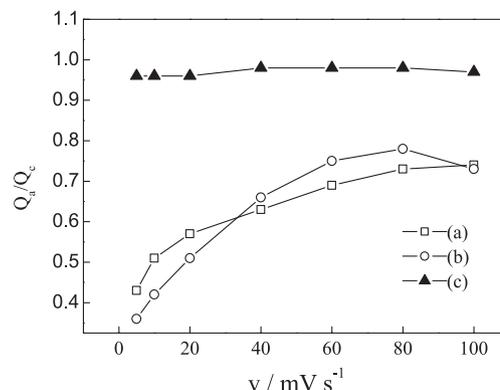
Os processos de deposição e dissolução de Cu nos eletrodos de DDB foram também avaliados em função da velocidade de varredura. Para exemplificar as medidas, a Figura 5 apresenta um conjunto de voltamogramas cíclicos obtido em solução de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ . Com relação ao processo de deposição (processo  $\text{II}_c$ ) e dissolução (processo  $\text{II}_a$ ) massiva de Cu sobre eletrodo de DDB, a dependência da corrente de pico tanto catódico ( $i_{pc}$ ) como anódico ( $i_{pa}$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) (Figura não apresentada) indica que a transferência de massa de Cu é controlada por difusão, segundo a equação de Randles Sevcik.<sup>35</sup> Analisando-se os processos Ia e IIa, verificou-se um aumento da corrente anódica em função do aumento da velocidade de varredura. Este comportamento está diretamente associado à oxidação das espécies de Cu que foram formadas durante a varredura negativa de potencial, uma vez que o fluxo de espécies de Cu para a superfície do DDB envolvidas no processo redução foi consideravelmente maior à medida que aumentou a velocidade de varredura.



**Figura 5.** Voltamogramas cíclicos dos processos de deposição e dissolução de Cu sobre o DDB obtidos em uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  em diferentes velocidades de varredura

De acordo com a Figura 6, a razão entre as cargas anódica ( $Q_a$ ) e catódica ( $Q_c$ ) calculada a partir dos voltamogramas cíclicos, em função da velocidade de varredura, mostra que, independente da velocidade de varredura, a eficiência do processo de eletrodeposição de Cu em solução  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  é de aproximadamente 100%, representando a dissolução total de Cu que

foi depositado durante a varredura negativa de potencial. Por outro lado, em soluções de pH~2, a razão entre  $Q_a$  e  $Q_c$  em função da velocidade de varredura apresentou o mesmo comportamento. Porém, em velocidades de varredura baixas foi verificada uma diminuição da razão entre a  $Q_a$  e  $Q_c$ , o que representou uma menor eficiência do processo de eletrodeposição de Cu sobre o eletrodo de DDB. Este comportamento pode ser justificado pelo mecanismo reacional de Cu, onde se verifica que a etapa de reação envolvendo a redução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  é a mais lenta do mecanismo.<sup>46</sup> Desta forma, em uma velocidade de varredura mais lenta, a formação de espécies  $\text{Cu}^+$  é favorecida, o que leva a crer uma possível influência da adsorção dessas espécies na superfície do eletrodo de DDB, diminuindo a razão  $Q_a$  e  $Q_c$  no processo de eletrodeposição de Cu.



**Figura 6.**  $Q_a/Q_c$  versus  $v$  para o DDB nas três diferentes soluções eletrolíticas. (a)  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ; (b)  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$  e (c)  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ , respectivamente. Velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$

A Figura 2S, material suplementar, apresenta as imagens de MEV dos filmes de DDB modificados com NPs-Cu, nas três soluções eletrolíticas. Em soluções de pH~2, como mostram as Figuras 2S(a) e (b), o aspecto morfológico dos filmes modificados é semelhante, apresentando uma morfologia constituída por grãos globulares de Cu depositados de forma homogênea na superfície do DDB. Sob a influência do pH e da força iônica das soluções, verifica-se uma mudança significativa na morfologia, na qual grãos dendríticos de Cu foram depositados em solução de pH~5, conforme pode ser visualizado na Figura 2S(c), material suplementar. Esta diferença de morfologia pode ser associada à intensidade de inibição superficial devido à estrutura resultante da dupla camada elétrica com a variação de pH da solução, que favoreceu a deposição metálica com uma determinada orientação cristalográfica.

## CONCLUSÕES

Os três lotes de filmes de DDB utilizados apresentaram características morfológica, estrutural e eletroquímica semelhantes. A análise topológica dos filmes de DDB por MEV mostrou uma superfície formada por grãos facetados e simétricos, com textura uniforme e orientação predominante (111). A qualidade dos filmes de diamante foi confirmada por análise Raman. Um pico em torno de  $1320 \text{ cm}^{-1}$  é característico do diamante e duas bandas localizadas em  $500$  e  $1230 \text{ cm}^{-1}$  estão associadas à incorporação de boro nos filmes de diamante.

Cálculos a partir dos espectros Raman e medidas de Mott-Schottky confirmaram filmes de diamante altamente dopados com boro ( $N_A = 10^{20}$  átomos de boro  $\text{cm}^{-3}$ ). Os filmes de DDB apresentaram uma excelente resposta eletroquímica e um comportamento reversível para o sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ .

A eletrodeposição de NPs de Cu sobre os eletrodos de DDB, estudada em três eletrólitos diferentes, mostrou uma dependência do pH e da força iônica das soluções. Os voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de pH~2 mostraram que não houve a contribuição do processo de adsorção dos diferentes ânions no comportamento eletroquímico do Cu.

O deslocamento do potencial de redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para valores mais positivos, devido à elevada força iônica da solução de pH~5, evidenciou a ocorrência do processo de eletrodeposição de Cu energeticamente favorável. O pH da solução foi fundamental para a definição dos processos eletroquímicos do Cu, particularmente, para os processos Ic e Ia onde se observou processos bem definidos na solução de pH~5. A razão entre  $Q_a$  e  $Q_c$  em função da velocidade de varredura analisada nos três diferentes eletrólitos mostrou uma maior eficiência do processo de eletrodeposição de Cu para a solução de pH~5.

A diferença morfológica das NPs-Cu eletrodepositadas sobre DDB mostrou a importância do controle dos parâmetros avaliados neste trabalho para a definição das propriedades das NPs.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso gratuito, as Figuras: 1S - imagens MEV do filme de DDB (a) morfologia da superfície; (b) imagem da seção de corte transversal mostrando a espessura do filme; 2S - imagens MEV dos eletrodepósitos de Cu sobre DDB nas três soluções eletrolíticas: (a)  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ; (b)  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$  e (c)  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ , respectivamente.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP, ao CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro, segundo os processos em vigência nº 2007/00013-4 (FAPESP), nº 471356 (CNPQ) e nº 02491/09-5 (CAPES).

## REFERÊNCIAS

1. Meiwes-Broer, K. H.; *Metal Clusters at Surfaces – Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry*, Springer-Verlag: Berlin, 2000.
2. Welch, C. M.; Compton, R. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 601.
3. Sine, G.; Duo, I.; El Roustom, B.; Foti, G.; Comninellis, Ch.; *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 847.
4. Katz, E.; Willner, I.; Wang, J.; *Electroanalysis* **2004**, *16*, 19.
5. Oyama, M.; *Anal. Sci.* **2010**, *26*, 1.
6. Campbell, F. W.; Compton, R. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 241.
7. Martin, H. B.; Argoitia, A.; Landau, U.; Anderson, A. B.; Angus, J. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L133.
8. Pleskov, Y. U.; *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 381.
9. Angus, C.; Miller, H. B.; Landau, U.; Evstefeeva, Y. E.; Miller, B.; Vinokur, N. V.; *New Diam. Front. Carbon Technol.* **1999**, *9*, 175.
10. Saterlay, A. J.; Wilkins, S. J.; Holt, K. B.; Foord, J. S.; Compton, R. G.; Marken, F.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, E66.
11. Marken, F.; Bhambra, A. S.; Kim, D.-H.; Mortimer, R. J.; Stott, S. J.; *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 1153.
12. McKenzie, K. J.; Asogan, D.; Marken, F.; *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 820.
13. Montilla, F.; Morallon, E.; Duo, I.; Comninellis, C.; Vazquez, J. L.; *Electrochim. Acta.* **2003**, *48*, 3891.
14. Enea, O.; Riedo, B.; Dietler, G.; *Nano. Lett.* **2002**, *2*, 241.
15. Tsujimoto, K.; Mitani, S.; Teraji, T.; Ito, T.; *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *237*, 488.
16. Roustom, B. El; Foti, G.; Comninellis, C.; *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 398.
17. Zhang, Y.; Asahina, S.; Yoshihara, S.; Shirakashi, T.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 741.
18. Zhang, Y.; Suryanarayanan, V.; Nakazawa, I.; Yoshihara, S.; Shirakashi, T.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5235.
19. Mc Kenzie, K.; Marken, F.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, E47.
20. Duo, I.; Comninellis, C.; Ferro, S.; De Battisti, A. Em *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*; Wieckowski, A.; Savinova, E. R.; Vayenas, C. G., eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2003, p. 877.
21. Welch, C. M.; Hyde, M. E.; Banks, C. E.; Compton, R. G.; *Anal. Sci.* **2005**, *21*, 1421.
22. Ward-Jones, S.; Banks, C. E.; Simm, A. O.; Jiang, L.; Compton, R. G.; *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1806.
23. Lê Goff, T.; Braven, J.; Ebdon, L.; Chilcott, N. P.; Scholefield, D.; Wood, J. W.; *Analyst* **2002**, *127*, 507.
24. Rennie, P. J.; Summer, A. M.; Basketter, F. B.; *Analyst* **1979**, *104*, 337.
25. Borchering, H.; Leikefeld, S.; Frey, C.; Dieckmann, S.; Steinrucke, P.; *Anal. Biochem.* **2000**, *281*, 1.
26. Duo, I.; Michaud, P. A.; Haenni, W.; Perret, A.; Comninellis, C.; *Electrochem. Solid State Lett.* **2000**, *3*, 325.
27. Siné, G.; Comninellis, C.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2249.
28. Kruusma, J.; Banks, C. E.; Compton, R. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *379*, 700.
29. Foord, S.; Goeting, C. H.; *Diam. Relat. Mater.* **2004**, *13*, 1054.
30. Agostinho, S. M. L.; Villamil, R. F. V.; Agostinho Neto, A.; Aranha, E.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 813.
31. Bouamrane, F.; Tadjeddine, A.; Tenne, R.; Butler, J. E.; Kalish, R.; Levy-Clement, C.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 134.
32. Nakabayashi, S.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Ohta, N.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 409.
33. Yoshihara, S.; Shinozaki, K.; Shirakashi, T.; Hashimoto, K.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2711.
34. Zak, J.; Kolodziej-Sadlok, M.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2803.
35. Welch, C. H.; Simm, A. O.; Compton, R. G.; *Electroanalysis* **2006**, *18*, 965.
36. Ferreira, N. G.; Silva, L. L. G.; Corat, E. J.; Trava-Airoldi, V. J.; Iha, K.; *Braz. J. Phys.* **1999**, *29*, 760.
37. May, P. W.; Ludlow, W. J.; Hannaway, M.; Heard, P. J.; Smith, J. A.; Rosser, K. N.; *Diam. Relat. Mater.* **2008**, *17*, 105.
38. Zhang, R. J.; Lee, S. T.; Lam, Y. W.; *Diam. Relat. Mater.* **1996**, *5*, 1288.
39. Bernard, M.; Deneuille, A.; Muret, P.; *Diam. Relat. Mater.* **2004**, *13*, 282.
40. Nicholson, R. S.; Shain, I.; *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
41. Schock, M. R.; Lytle, D. A.; Clement, J. A.; *Effect of pH, DIC, Orthophosphate and Sulfate on Drinking Water Cuprosolvency*, EPA: Cincinnati, 1995, p. 11.
42. Grujicic, D.; Pesic, B.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4426.
43. Fletcher, S.; *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 917.
44. Fletcher, S.; Halliday, C. S.; Gates, D.; Westcott, M.; Lwin, T.; Nelson, G.; *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *159*, 267.
45. Huang, L.; Lee, E.; Kim, K.; *Colloids Surf., A* **2005**, *262*, 125.
46. Mattson, E.; Bockris, J. O. M.; *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 1586.