



“Obtenção de “combustíveis solares” através da redução de CO₂ com eletrodos de difusão gasosa contendo fotocatalisadores”

Leonardo A. Silva (IC), Miguel T. Galante (PQ), Natalia A. dos Reis (IC), Claudia Longo (PQ).

Palavras chave: Eletrodo de Difusão Gasosa, Redução de CO₂, Fotocatálise, Combustíveis Solares

Introdução

A conversão do CO₂ em produtos de maior valor agregado é assunto de grande interesse acadêmico, tecnológico e ambiental. A reação de redução de CO₂ (“CO₂ reduction reaction”, CO₂RR) pode ser realizada em diversos processos, pelos quais é possível converter o gás carbônico a gás de síntese, hidrocarbonetos ou outros portadores de alta densidade de energia (“Dense Energy Carriers, DEC”). Dentre estes processos, a CO₂RR pode ser realizada por meio da eletrólise de soluções aquosas contendo CO₂ dissolvido ou sob fluxo de CO₂ utilizando um eletrodo de difusão gasosa (EDG); enquanto a CO₂RR ocorre no compartimento catódico, ocorre a reação de desprendimento de oxigênio (“oxygen evolution reaction”, OER) no compartimento anódico.

A eletrólise para CO₂RR pode ser foto-assistida utilizando eletrodos semicondutores sob irradiação; para o caso de semicondutores tipo-p, que são o objeto de estudo deste trabalho, os elétrons foto-gerados são transferidos à superfície do eletrodo onde promovem reações de redução. Neste processo, os compostos orgânicos gerados podem então ser considerados combustíveis que armazenam a energia solar (“solar fuels”).

Esse projeto teve como objetivo principal investigar eletrodos de difusão gasosa contendo óxido de cobre I (Cu₂O) para aplicação como fotocátodos para produzir moléculas de maior valor agregado a partir da CO₂RR. As atividades propostas incluíram a síntese e caracterização dos fotocatalisadores; a preparação dos foto-EDGs por meio da deposição do Cu₂O em substratos condutores e a avaliação das propriedades fotoeletroquímicas dos fo-EDGs.

Materiais e Métodos

Neste trabalho, como substrato para EDG, utilizou-se papel carbono condutor Sigracet 39 BA, que apresenta 5 % de Teflon (politetrafluoroetileno, PTFE). Primeiramente a deposição do semicondutor na superfície porosa do papel carbono foi realizada com spray, utilizando suspensão de Cu₂O em álcool isopropílico (2,1%). A caracterização do papel carbono com o semicondutor depositado por spray foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia por energia dispersiva EDS) e Difractometria de Raios X (DRX). Em um segundo momento o método para deposição do Cu₂O no papel carbono consistiu da eletrodeposição sobre o papel carbono no meio de duas telas de titânio a partir de solução de Sulfato de Cobre 0,4 mol/L e ácido láctico 2,5 mol/L, em pH 11^[1]. O método de eletrodeposição também foi utilizado para preparar eletrodos utilizando vidro com um filme condutor de SnO:F (FTO) como substrato.

A caracterização das propriedades eletroquímicas dos EDGs foi realizada por meio de análises de voltametria cíclica e cronoamperometria com potenciostato Ecochimie Autolab PGSTAT 302-N conectado a uma célula eletroquímica adaptada para eletrodo de difusão gasosa. A célula eletroquímica foi montada com fotocátodo, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, e como eletrólito utilizou-se uma solução aquosa de Bicarbonato de Sódio 0,5 mol/L. Utilizou-se o simulador solar HAL-320 como fonte de luz. Foram feitas também análises de Determinação da eficiência de conversão de fótons em corrente (“*Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency*” - IPCE) em eletrodos de FTO|Cu₂O

Resultados e discussões

A utilização de papel carbono, bem como a deposição por spray do semiconductor, foram iniciadas em nosso grupo de pesquisa com esse projeto de iniciação científica. A confirmação da deposição eficiente com spray do óxido depositado foi realizada por meio de análises apresentadas na Figura 1a, junto com o padrão de Cu₂O (código #52043 do catálogo ICSD) .A deposição do óxido de cobre sobre o papel foi confirmada pela presença de picos característicos do óxido de cobre, que não são observados no difratograma do substrato. A imagem do mapeamento EDS realizada no papel carbono com óxido depositado por spray na Figura 1b revela-de maneira mais nítida por meio da diferença das cores, que as partículas de óxido estão relativamente bem espalhadas sobre as fibras do papel carbono

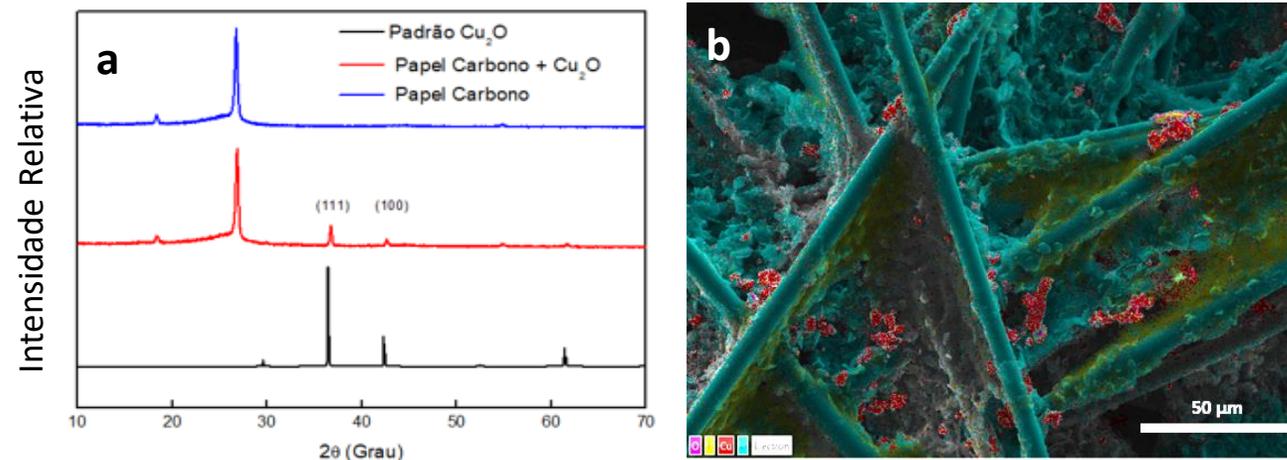


Figura 1- (a) Difratogramas de DRX para amostras de papel carbono (azul), papel carbono com 5 aplicações de suspensão 2,1% Cu₂O (vermelho) e o Padrão Cu₂O ICSD (preto). (b) Imagem obtida por EDS, diferenciando os átomos de Cobre (vermelho), Carbono (azul) e flúor (amarelo).

Para a caracterização eletroquímica, ao realizar as primeiras análises de voltametria cíclica utilizando papel carbono com Cu₂O depositado por spray, observou-se a presença de partículas de Cu₂O suspensas nas soluções eletrolíticas devido ao desprendimento do óxido. Surgiu então a necessidade de desenvolver um método de deposição que promovesse melhor adesão do semiconductor ao substrato para que o foto-EDG pudesse ser utilizado sob fluxo de gás.

Com o EDG|Cu₂O montado com o método de eletrodeposição realizaram-se análises de cronoamperometria sob irradiação intermitente com o eletrodo polarizado em 5 potenciais diferentes, com duração de 180 segundos para cada potencial. Os resultados mostrados na Figura 2a indicam que a irradiação promove a intensificação da corrente catódica para potenciais mais negativos que -0,1 V e que a fotocorrente catódica é mais intensa sob fluxo de CO₂.

Realizaram-se também análises IPCE em eletrodos de FTO|Cu₂O eletrodepositado. Os resultados da Figura 2b permitem constatar que o Cu₂O tem ótima capacidade de converter a luz irradiada na redução de CO₂, uma vez que essa conversão ocorre em todo intervalo de absorção do óxido de cobre.

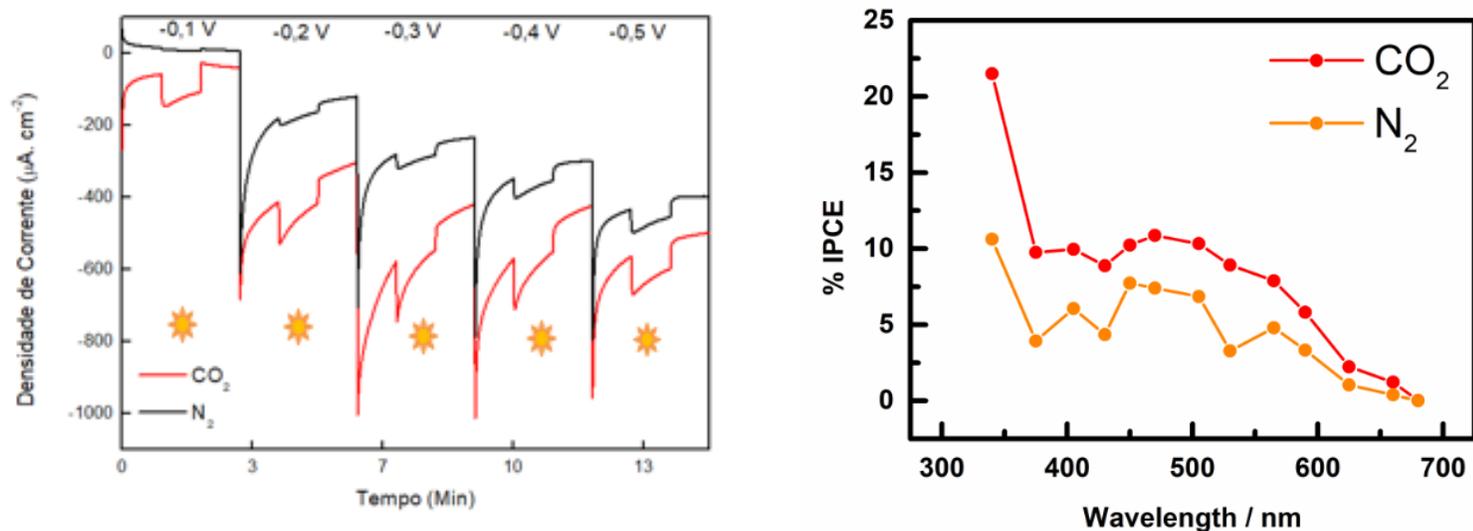


Figura 2 – (a) Cronoamperometria de EDG|Cu₂O em eletrólito aquoso de NaHCO₃ (0,5 mol. L⁻¹) com eletrodo polarizado em cinco potenciais diferentes (-0,1 V a -0,5V) sob irradiação intermitente. **(b)** Curvas de IPCE realizadas em solução sulfato de sódio saturada com CO₂ (vermelho) ou N₂ (laranja) com eletrodo FTO-Cu₂O modificado com agente estabilizante

A partir dos resultados que indicam a atividade fotoeletrocatalítica do EDG na redução de CO₂, deu-se início a investigação a influência que filmes de diferentes materiais depositados sobre o óxido de cobre teriam na estabilidade e seletividade do fotocátodo. Os resultados iniciais foram satisfatórios e indicam que a presença de certos materiais podem reduzir a corrosão do óxido e favorecer a formação de alguns produtos.

Conclusão

A montagem do foto-EDG incorporado com papel carbono e óxido de cobre, que foi introduzida no grupo de pesquisa neste projeto, foi bem sucedida. A investigação das propriedades fotoeletroquímicas de eletrodos contendo o óxido de cobre e sua aplicação como fotocátodo em eletrolises para redução de CO_2 apresentou resultados promissores, pois além de minimizar a corrosão e a reação de redução da água, promoveu as reações envolvidas no processo de redução de CO_2 .

Bibliografia

1. Golden, T. D.; Shumsky, M. G.; Zhou, Y.; VanderWerf, R. A.; Van Leeuwen, R. A.; Switzer, J.A. Electrochemical deposition of copper (i) oxide films. Chem. Mater. 1996, 8 (10), 2499–2504.

Agradecimentos

“CINE-Center for Innovation on New Energies”, PIBIC, CNPq, Fapesp.