



Eletródos de difusão gasosa modificados com fotocatalisadores para aplicação nas reações de redução de O_2 e redução de CO_2

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

Instituto de Química (IQ)- Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unicamp - 30 de novembro a 03 de dezembro de 2020

Programa de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC 2019/2020

No período de agosto/2019 à agosto/2020 realizaram-se as etapas de preparo e caracterização das propriedades morfológicas-estruturais e eletroquímicas de foto-eletródos de difusão gasosa (Foto-EDGs) modificados com fotocatalisadores. O semicondutor óxido de cobre foi imobilizado utilizando técnicas como o spray-coating e eletrodeposição sobre papel carbono, vidro com filme condutor de $SnO_2:F$ (FTO) e cilindro de aço inoxidável. A caracterização foi feita por microscopia ótica, microscopia eletrônica e medidas eletroquímicas em solução aquosa, em iluminação ambiente e sob irradiação proveniente de um simulador.

1. Introdução

A conversão da energia solar é um assunto de grande relevância acadêmica, tecnológica, econômica e ambiental considerando o contexto atual da necessidade de diminuir a poluição gerada pela emissão de gases causadas pela queima dos combustíveis fósseis. Considerando este contexto, os semicondutores vêm sendo investigados para o aproveitamento da energia da luz solar e sua conversão em diferentes aplicações. Através do mecanismo foto-induzido de separação de cargas, eletródos de semicondutores tipo-n podem ser utilizados para promover reações de oxidação, que tem como aplicação a degradação poluentes na água. Os eletródos de semicondutores tipo-p, estudados neste trabalho, podem ser aplicados como fotocátodos para reações de redução, p.ex. na redução de oxigênio (O_2 reduction reaction, O_2RR) e de CO_2 (CO_2 reduction reaction, CO_2RR), para conversão do gás carbônico à combustíveis que possibilitam armazenar a energia solar ("solar fuels")^[1,2].

As reações que envolvem gases, como a CO_2RR e O_2RR , em geral são limitadas pela solubilidade do gás no

eletrólito. Este problema pode ser minimizado utilizando eletródos de difusão gasosa (EDG), que são constituídos por uma matriz porosa que possibilita o fluxo do gás através do eletrodo.

Os objetivos deste projeto consistiram em desenvolver eletródos de difusão gasosa modificados com fotocatalisadores (foto-EDGs), visando avaliar sua aplicação como foto-catodos nas reações foto-eletrocatalíticas de O_2RR e de CO_2RR .

2. Materiais e métodos

O semicondutor Cu_2O foi utilizado como fotocatalisador e depositado sobre a superfície do papel carbono condutor Sigracet 39 BA para montagem do foto-EDG. Inicialmente, as condições de deposição de Cu_2O foram investigadas utilizando spray-coating e eletrodeposição em vidro revestido com um filme condutor de $SnO_2:F$ (FTO) como substrato. A eletrodeposição foi feita com solução precursora de $CuSO_4$ 0,4 M, ácido láctico 3M e pH entre os valores 9 e 13 ajustado com NaOH. A solução foi mantida a $60^\circ C$, utilizou-se

controle potenciostático de -0,5 V por 20 minutos e a corrente foi medida por cronoamperometria³. Realizaram-se análises de difração de raio-X utilizando o equipamento Shimadzu XRD 7000, utilizando a linha de emissão CuK α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) e varredura de 2θ na faixa de 0 a 70. As propriedades eletroquímicas dos eletrodos de papel carbono foram caracterizadas por medidas de voltametria e cronoamperometria em solução aquosa utilizando uma célula eletroquímica de vidro adaptada para o uso com o EDG, um fio de platina como contra eletrodo e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

3. Resultados e Discussão

A eletrodeposição apresentou uma melhor aderência do semiconductor sobre o substrato que a técnica de spray-coating. Inicialmente, utilizou-se FTO como substrato para determinar o pH mais adequado para eletrodeposição do Cu₂O. Os melhores resultados foram obtidos para soluções com pH entre 10 e 13, pois apresentaram uma maior quantidade de material depositado em relação aos resultados obtidos com solução de pH 9. Nos difratogramas apresentados na Fig. 1 para filmes eletrodepositados a partir das soluções com diferentes valores de pH, pode ser observado o pico associado ao plano cristalino (111), característico do óxido de cobre.

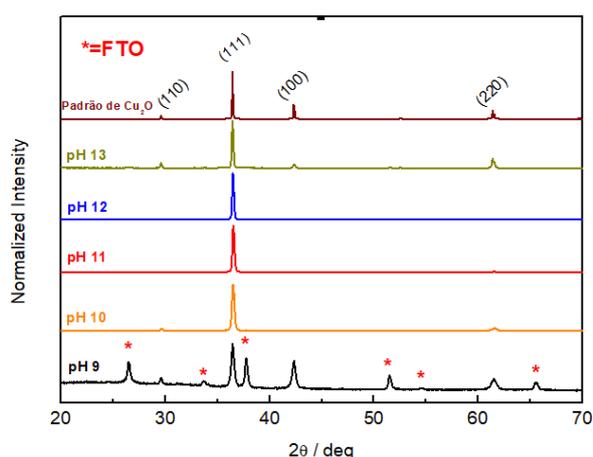


Figura 1. Difratogramas de raios X de amostras de Cu₂O eletrodepositado sobre FTO utilizando soluções precursoras de diferentes pH.

Depois de determinar a melhor condição de pH para a eletrodeposição, foram feitas deposições do Cu₂O em substrato de papel carbono envolvido com tela de titânio utilizando a solução precursora de pH 11.

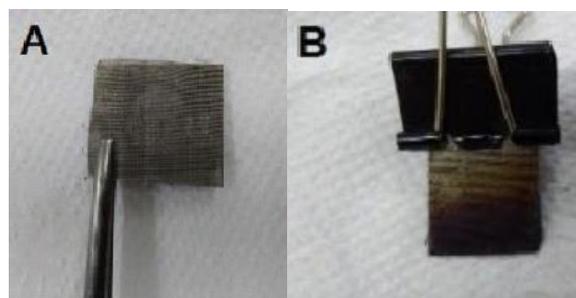


Figura 2. Imagens do papel carbono envolvido em tela de titânio (A) e de papel carbono envolvido com tela de titânio com Cu₂O eletrodepositado (B)

As propriedades fotoeletroquímicas do eletrodo foram avaliadas por cronoamperometria com o sistema saturado de CO₂. O sistema foi mantido sob luz ambiente no primeiro minuto, irradiado no segundo minuto e a seguir mantido novamente sob luz ambiente. Quando o sistema foi irradiado, o eletrodo apresentou um valor mais negativo de corrente catódica, que pode ser atribuído à fotoatividade do eletrodo devido à presença do Cu₂O, um semiconductor tipo-p.

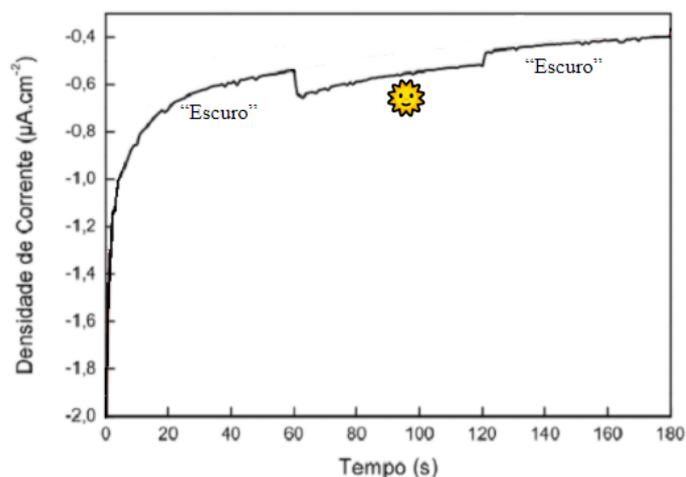


Figura 3. Cronoamperometria a -0,3V (vs Ag/AgCl) do EDG de papel carbono envolto em tela de titânio com Cu₂O eletrodepositado em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de NaHCO₃ sob fluxo de CO₂. Medida inicialmente realizada em iluminação ambiente (“escuro”) por 60 s e,

a seguir, sob irradiação com simulador solar por mais 60 s e o final da medida com o simulador desligado novamente.

Por fim, iniciaram-se os estudos para avaliar o efeito da presença de agentes estabilizantes sobre o eletrodo de Cu_2O . Os estudos realizados com diferentes agentes estabilizantes revelaram que, além de aumentar a seletividade para produtos da reação de redução do CO_2 , a proteção do eletrodo dificultou a fotocorrosão do Cu_2O .

4. Conclusão

A eletrodeposição de Cu_2O se mostrou uma técnica eficiente para o preparo do foto-EDG, pois resultou em ótima adesão do semicondutor ao substrato. As medidas feitas para determinar a atividade fotoeletroquímica do foto-EDG preparado a partir de papel carbono, tela de titânio e Cu_2O apresentaram resultados excelentes, sendo possível sua aplicação em reações de redução de CO_2 como fotocátodo. A proteção do foto-EDG por agentes estabilizantes também apresentou bons resultados uma vez que dificultou a fotocorrosão do material e favoreceu a reação de redução do CO_2 .

5. Referências

1. Jane L. Inglis, Brian J. MacLean, Mary T. Pryce, Johannes G. Vos "Electrocatalytic pathways towards sustainable fuel production from water and CO_2 ", Coord. Chem Reviews 256 (2012) 2571– 2600
2. 13. Lan Yuan, Yi-Jun Xu, "Photocatalytic conversion of CO_2 into value-added and renewable fuels". Applied Surface Science 342 (2015) 154–167.
3. Golden, T. D.; Shumsky, M.G.; Zhou,Y.; Vanderwerf, R.A.; Van Leeuwen, R. A.; Switzer, J. A. Electrochemical Deposition of Copper (I) Oxide Filmes. Chem. Mater. 1996, 8, 2499-2504.

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), ao Instituto de Química (IQ) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) que fomenta o Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC). Agradeço também à professora Claudia Longo e ao grupo de pesquisa como um todo.

