

## Eletrodos de Difusão Gasosa contendo semicondutores para redução fotoeletrocatalítica de CO<sub>2</sub>

Giuvanni Mutton\*, Miguel T. Galante, Raul S. Figueiredo, Rodnei Bertazzoli, Cláudia Longo

### Resumo

O aumento nas emissões de CO<sub>2</sub> tem motivado a comunidade científica a buscar métodos que convertam este gás de efeito estufa a produtos de maior valor agregado. Com esta motivação, estamos investigando eletrodos de difusão gasosa modificados com um óxido misto de tungstato de bismuto e prata (EDG-HTS-AgBiW-ox); a presença do fotocatalisador não alterou a permeabilidade do EDG ao CO<sub>2</sub> e em solução aquosa de imidazol e sob fluxo contínuo de CO<sub>2</sub>, a irradiação com um simulador solar intensificou a corrente catódica. Os resultados indicam que o EDG-HTS-AgBiW-ox pode ser considerado um fotocátodo promissor para produção de "solar fuels" através da redução do CO<sub>2</sub>.

### Palavras-chave:

eletrodos de difusão gasosa, redução de CO<sub>2</sub>, fotoeletroquímica

### Introdução

A preocupação da comunidade científica em buscar alternativas para reduzir a quantidade liberada de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, ou para reaproveitá-lo, convertendo este gás de efeito estufa a produtos de maior valor agregado, tem se intensificado nos últimos anos. A redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> a metanol e ácido fórmico envolve valores muito intensos de potencial; resultados interessantes foram obtidos em líquido iônico,<sup>[1]</sup> em meio aquoso utilizando eletrodos de difusão gasosa (EDG),<sup>[2]</sup> e ainda em solução aquosa de imidazol com eletrodos semicondutores sob irradiação.<sup>[3]</sup> Em nosso Grupo de Pesquisa, estamos obtendo resultados promissores com um óxido misto de tungstato de bismuto e prata obtido por síntese hidrotérmica (HTS-AgBiW-ox); neste projeto, estamos desenvolvendo EDG modificado com este semicondutor para aplicação como fotocátodo na redução fotoeletrocatalítica do CO<sub>2</sub>.

### Resultados e Discussão

Amostras de EDG (diâmetro 10 mm, espessura 2 mm), foram preparadas por prensagem de pigmento gráfico e politetrafluoroetileno a 300 °C; a seguir, depositou-se um filme de partículas do fotocatalisador. O eletrodo resultante, EDG-HTS-AgBiE-ox, apresentou constantes de permeabilidade de 0,8 a 1,1 md para os gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Estes valores são similares aos apresentados por EDG em estudos anteriores,<sup>[2]</sup> indicando que o fotocatalisador depositado não obstruiu a porosidade destes eletrodos. As propriedades eletroquímicas foram avaliadas em uma célula adequada, com pressão de CO<sub>2</sub> de 0,07 kgf/cm<sup>2</sup>, em solução aquosa 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 20 mmol/L de imidazol. A Figura 1 apresenta a curva de cronoamperometria obtida sob polarização a -0,35 V (vs Ag/AgCl) e, como detalhe inserido, os voltamogramas cíclicos (20 mV/s) registrados em iluminação ambiente e sob irradiação com um simulador solar. Sob irradiação, o EDG-HTS-AgBiW-ox apresentou fotocorrente catódica, indicando comportamento de semicondutor tipo-p. A intensificação da corrente catódica pode ser atribuída à interação entre elétrons fotogerados na superfície do semicondutor HTS-AgBiW-ox com o imidazol, um aceptor de elétrons que forma um complexo com o CO<sub>2</sub>.<sup>[3]</sup>

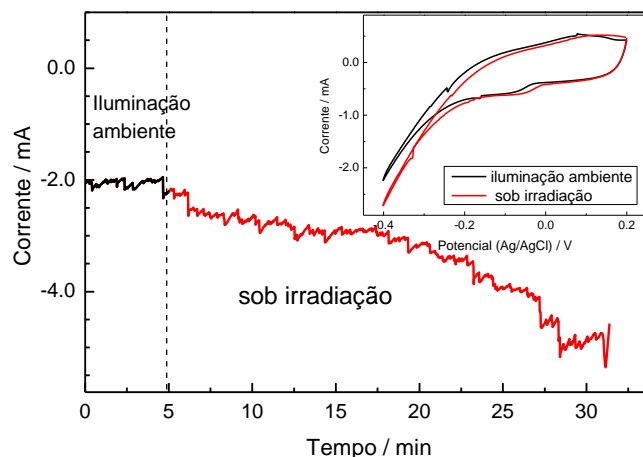


Figura 1. Eletrodo de difusão gasosa modificado com um semicondutor em solução aquosa 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 20mM de imidazol, sob fluxo de CO<sub>2</sub>: variação da corrente sob polarização a -0,35 V (vs Ag/AgCl) e voltamogramas cíclicos (20 mV/s) em iluminação ambiente e sob irradiação com simulador solar.

### Conclusões

A deposição de um óxido misto de tungstato de bismuto e prata não alterou a permeabilidade do eletrodo de difusão gasosa ao CO<sub>2</sub>. O eletrodo resultante, EDG-HTS-AgBiW-ox, em solução aquosa de imidazol e sob fluxo contínuo de CO<sub>2</sub>, apresentou corrente catódica intensificada sob irradiação com um simulador solar. Os estudos realizados revelam que o EDG-HTS-AgBiW-ox pode ser considerado um fotocátodo promissor para redução fotoeletrocatalítica de CO<sub>2</sub>.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP e INOMAT.

[1] N. Hollingsworth, S. F. Rebecca Taylor, M.T. Galante, J. Jacquemin, C. Longo, K.B. Holt, N.H. de Leeuw, C. Hardacre, *Angewandte Chemie*, **2015**, 54, 4164.

[2] Ferreira, L. H.. Eletrorredução de CO<sub>2</sub> para geração de metanol, etanol e ácido fórmico. Tese de doutorado. FEM, UNICAMP, 2011

[3] Bocarsly, A. B, Gibson, Q. D, Morris, A. J, L'Esperancr R. P, Detweiler, Z. M, Lakkaraju, P. S, Zeitler, E. L, Shaw, T. W. *ACS Catal*, 2, 2012, 1684.