

ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA CONTENDO FOTOCATALISADORES PARA REDUÇÃO DE CO₂

Palavras-Chave: CO₂RR, fotocatalisadores, EDG, eletrodos semicondutores, fotoeletroquímica.

Autores:

HENRIQUE PENA VERINAUD, IQ – UNICAMP

ÍCARO LEVI TOMAZ NASCIMENTO, IQ – UNICAMP

JÉSSICA COSTA ALVIM, IQ – UNICAMP

LEONARDO CARVALHO SOARES, IQ – UNICAMP

MIAN ABDUL ALI, IQ – UNICAMP

Prof^a. Dr^a. CLÁUDIA LONGO, IQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A concentração de CO₂ na atmosfera vem apresentando um crescimento vertiginoso nos últimos dois séculos e gerando uma série de desafios ambientais graves. Seus usos na indústria são bastante limitados e, na corrida técnico-científica da Humanidade contra as mudanças climáticas, uma série de formas de processar o CO₂ e convertê-lo em produtos de maior valor agregado e utilidade industrial vem sendo discutidas, com soluções variando entre vias bioquímicas e físico-químicas. Neste projeto, investigou-se a fotoeletrocatalise, utilizando eletrodos semicondutores sob irradiação com simulador solar.

Os princípios de funcionamento giram em torno da utilização de luz para excitar elétrons e permitir o fluxo de corrente elétrica pelo material. Isso se dá através da absorção de fótons com energia suficiente por parte dos elétrons presentes na *banda de valência*, que então são promovidos à *banda de condução*, deixando um *buraco* na banda de valência. Denomina-se o conjunto elétron-buraco *éxciton*, e quando separados eles se tornam *portadores de carga*. O tipo de portador de carga predominante na superfície do material irradiado determina seu tipo, sendo *tipo n* predominante em buracos e *tipo p* predominante em elétrons. A diferença de energia entre as duas bandas é denominada *energia de bandgap* e determina, dentre vários parâmetros, o quão adequado é um determinado material para fotocatalise. Os semicondutores têm como característica comum *energia de bandgap* mediana (isto é, entre isolantes e condutores) e são capazes de absorver fótons para promover elétrons. No entanto, o que nos interessa neste projeto especificamente são semicondutores que absorvem luz na região do visível.

A partir dessas características gerais foi imperativo escolher o óxido de cobre (I) (Cu₂O) como semicondutor principal, já que, além de absorver na região do visível, apresenta uma foto-atividade altíssima, não é tóxico e é particularmente barato.^[1] Apesar dessas vantagens, não buscamos aplicar o

material sozinho. Ao invés disso, modificamos os eletrodos produzidos com óxido de grafeno (GO) para facilitar a redução do CO₂ por compatibilidade química, aprimorar o transporte de portadores de carga (devido ao caráter metálico do material) e comportamento ainda pouco explorado.^[2]

METODOLOGIA:

O semicondutor e modificante escolhidos foram, respectivamente, o Cu₂O e o óxido de grafeno (GO). A primeira etapa do projeto consistia em desenvolver eletrodos sobre vidro FTO para coletar uma série de dados relacionados ao desempenho dos filmes produzidos.

A primeira etapa experimental do projeto foi a análise ampla dos materiais (Cu₂O e GO) e de suas misturas com o objetivo de coletar dados fundamentais para a engenharia de reatores contendo EDGs, isto é: *bandgap*, fotocorrentes e potenciais de oxirredução. Nas etapas de caracterização (para obtenção de fotocorrentes e potenciais) suspensões tiveram de ser preparadas para avaliar tanto os efeitos da modificação do Cu₂O com GO quanto os efeitos das diferentes composições de solventes (EtOH, ⁱPrOH, H₂O etc.).

No entanto, para as caracterizações, o processo foi um tanto distinto. Inicialmente, foram preparadas três diferentes suspensões com composição sólida e líquida variando entre a suspensão padrão (75 mg Cu₂O, 400,0 µL ⁱPrOH, 200,0 µL H₂O, 30,0 µL Nafion(1%)), suspensão de etanol (75,0 mg Cu₂O + 630,0 µL EtOH) e suspensão com GO (75,0 mg Cu₂O + 8,3 mg GO + 400,0 µL ⁱPrOH + 200,0 µL H₂O + 30 µL Nafion(1%)). Cada uma das misturas foi então agitada por 2 h consecutivas após trituração do Cu₂O em um almofariz de ágata até que uma suspensão se formasse. As suspensões então foram depositadas cuidadosamente sobre uma área de 1 cm² de FTO previamente limpo através do método de gotejamento (*dropcasting*). Após a secagem parcial dos FTOs com suspensão depositada, foram levados para a mufla a uma temperatura de 200 °C por 30 min, com resfriamento subsequente gradual.

Já a montagem das células eletroquímicas para as caracterizações seguiu os procedimentos recomendados para evitar desvios de resultados e outras dificuldades de aferição. A célula foi montada com o eletrodo de trabalho (WE) no centro, eletrodo de referência (RE) de AgCl e contra-eletrodo (CE) de platina a uma distância considerável para dificultar interações entre as camadas de difusão dos vários polos. Todo o sistema, em todas as caracterizações, estava imerso em uma solução eletrolítica aquosa com bicarbonato de potássio (KHCO₃) 1,0 M. Os diferentes eletrodos foram submetidos a amperometrias a potencial controlado, voltametrias lineares e voltametrias cíclicas com o auxílio de um potenciostato e variações entre atmosfera que saturava a solução: ar comprimido (O₂), nitrogênio (N₂) e dióxido de carbono (CO₂).

Para avaliar especificamente a fotocorrente produzida pelos eletrodos desenvolvidos nas amperometrias e voltametrias lineares, foi utilizada uma fonte de luz branca (5700 K), com a célula sendo mantida a uma distância tal que a potência da luz incidente fosse aproximadamente de 100 mWcm⁻². Os

testes foram conduzidos de forma que, nas amperometrias, havia uma alternância entre momentos de “escuro” (luz apagada) e “claro” (luz acesa) de cerca de 90 s; o mesmo foi feito para as voltametrias lineares, mas os períodos de alternância flutuavam em torno de somente 1 s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As análises dos filmes produzidos foram feitas sob uma ótica comparativa, tendo os filmes com suspensão padrão como referência. Os filmes a base de suspensão de etanol apresentaram potenciais mais negativos, associados a menores taxas de redução, o que é coerente com maior dificuldade no transporte de cargas, o que pode ser explicado pela ausência de Nafion.^[3] Já os filmes a base de suspensão com GO apresentaram maior fotocorrente como um todo, assim como maiores taxas de redução, o que demonstra que o GO atuou como esperado e aumentou o transporte de cargas entre a superfície do eletrodo e o FTO. As diferentes atmosferas atuaram, principalmente, alterando levemente os potenciais desenvolvidos sem mudanças particularmente bruscas.

A preparação dos filmes de acordo com o processo descrito na seção anterior resultou em eletrodos resistentes ao estresse físico, diluição pela solução eletrolítica e durabilidade como esperado. Os filmes a base de suspensão padrão (i.e., contendo somente Cu_2O e solventes) apresentaram coloração característica do Cu_2O . Já os filmes contendo GO adquiriram coloração e aspecto bastante distintos, com a cor predominante sendo muito próxima de preto, o que destoava da coloração castanha característica do GO e pode indicar uma mudança estrutural mais profunda na mistura de ambos os óxidos. Exemplos para comparação de filmes produzidos podem ser vistos na Fig. 1.

Quanto ao desempenho eletroquímico dos filmes, três grupos distintos foram comparados entre si (diferentes atmosferas, diferentes solventes e não-modificados/modificados) e em duas métricas principais (potencial e fotocorrente). Os efeitos de diferentes atmosferas (i.e., principal gás dissolvido na solução eletrolítica) foram avaliados a partir de medidas simples de OCP (“potencial de circuito aberto”), mostrando um padrão particularmente rígido de potenciais mais catódicos (negativos) para O_2 , seguido de N_2 e, por fim, CO_2 – um resultado bastante coerente com a oxidação do O_2 e redução do CO_2 . Estes resultados são demonstrados na Fig. 2, que inclui potenciais para O_2 e CO_2 . Os impactos de diferentes solventes na composição das suspensões pôde ser avaliado pelo potencial comparativo e também é visível na Fig. 2. Podemos observar que o potencial de suspensões padrão (iPrOH, H_2O e Nafion) são particularmente mais catódicos, o que pode ser explicado pelas propriedades condutoras do Nafion, que atua como uma membrana que, entre várias propriedades importantes, facilita transferência de portadores de carga pela estrutura do filme. Isto, por sua vez, facilita processos de oxirredução. Em ambos os grupos analisados, as mudanças de potencial demonstraram protagonismo, enquanto alterações de fotocorrente foram marginais e facilmente atribuíveis a ruído. Essa conclusão não se sustenta quando analisamos as consequências da modificação com GO, já que o caso é mais complexo e apresenta resultados mais diversos. Analisando a Fig. 3, podemos observar que tanto o potencial de *onset* (um parâmetro importante para avaliar a eficiência energética do filme) quanto a fotocorrente são particularmente mais pronunciados.

É particularmente visível que a presença do Nafion e do CO_2 gera potenciais mais catódicos e, portanto, maior trânsito de elétrons no sentido da redução. Analisando a Fig. 3, podemos observar que os picos de fotocorrente também se tornam mais pronunciados, com um aumento de quase 197% entre $\text{Cu}_2\text{O} - \text{EtOH} (\text{O}_2)$ e $\text{Cu}_2\text{O} - \text{EtOH} (\text{CO}_2)$ e de 47% entre $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Padrão} (\text{O}_2)$ e $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Padrão} (\text{CO}_2)$. Já O maior pico registrado para o Cu_2O puro foi de $49,4 \mu\text{A}$, enquanto o maior pico para o $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}$ foi de $143,9 \mu\text{A}$ – ou seja, quase o triplo.

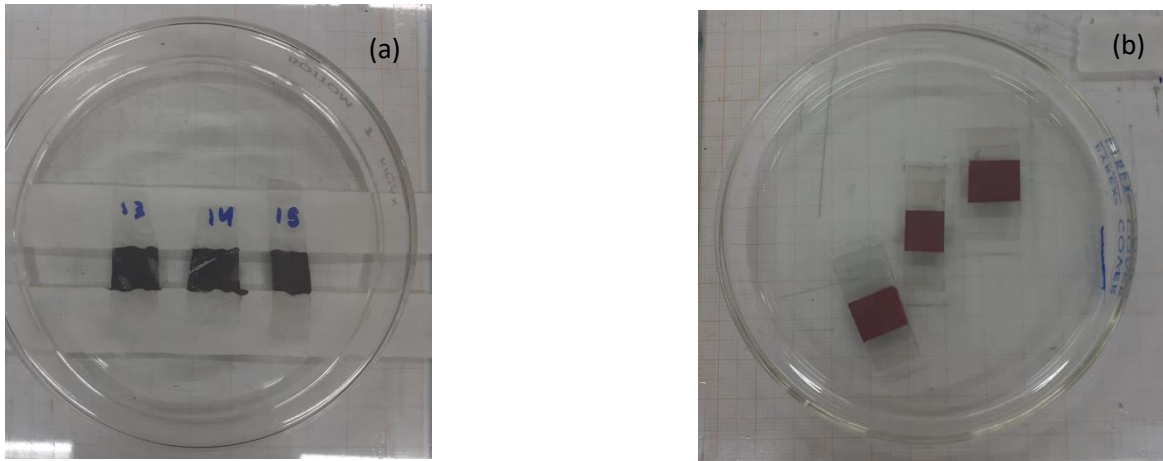


Figura 1: imagens dos eletrodos $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (a) e $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}$ (b).

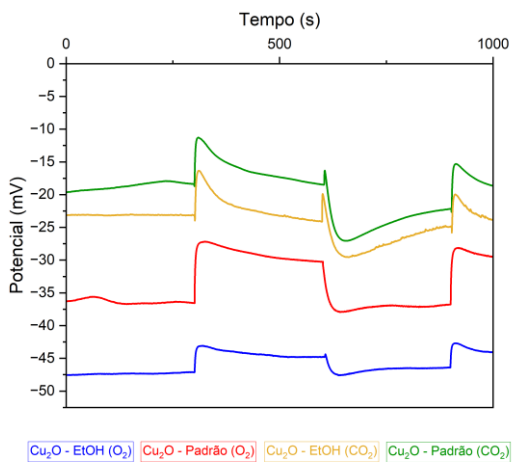


Figura 2: comparação em potencial de circuito aberto (OCP) dos filmes com suspensão de etanol ($\text{Cu}_2\text{O} - \text{EtOH}$) e suspensão padrão ($\text{Cu}_2\text{O} - \text{Padrão}$; i.e., $^i\text{PrOH}$, H_2O e Nafion) em diferentes atmosferas (O_2 e CO_2).

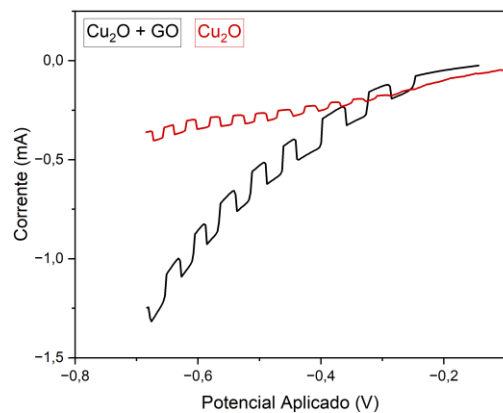


Figura 3: perfil corrente-potencial obtido sob irradiação intermitente (a intensidade de 100 mWcm^{-2}) dos eletrodos $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}$ e $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}$.

Os estudos sobre aplicação dos filmes desenvolvidos e estudados estão em andamento. A transposição se dará a partir da alteração do substrato – de FTO para papel carbono –, especialmente para permitir o fluxo gasoso de CO₂ pelo eletrodo (o que aumenta o desempenho da CO₂RR). Outras medidas serão necessárias e já estão sendo colhidas, especialmente para determinar a janela de potencial dos materiais e otimizar os filmes aplicados. Além disso, suspensões com GO em várias concentrações massa-massa serão preparadas para maximizar o processo de otimização e permitir melhor avaliação da influência da composição dos filmes no desempenho das células contendo EDGs.

CONCLUSÕES:

A confecção dos filmes modificados a serem aplicados em EDGs foi particularmente benéfica, resultando em potenciais mais catódicos (o que facilita a CO₂RR) e maiores fotocorrentes. A modificação alterou significativamente a aparência física dos filmes e, como foi possível verificar na seção anterior, as mudanças de atmosferas causaram os efeitos esperados no potencial dos eletrodos e demonstraram que os filmes, mesmo em FTOs, são capazes de reduzir CO₂, o que será particularmente aprimorado quanto aplicados em EDGs. Por fim, com otimização adicional e mais dados a respeito de parâmetros relevantes para a montagem de reatores contendo EDGs, a eficiência geral da CO₂RR será particularmente maior.^[4]

BIBLIOGRAFIA

[1] TOE, C. Y. et Al. Photocorrosion of Cuprous Oxide in Hydrogen Production: Rationalising Self-Oxidation or Self-Reduction. **Angewandte Chemie**. Agosto, 2018. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/327170570_Photocorrosion_of_Cuprous_Oxide_in_Hydrogen_Production_Rationalising_Self-Oxidation_or_Self-Reduction. Acesso em: 7 de ago. de 2024.

[2] BAN, F. Y. et Al. Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance. **International Journal of Electrochemical Science**. Malásia. Maio, 2012. Disponível em:

https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.sciencedirect.com%2Fscience%2Farticle%2Fpii%2FS1452398123195435%2Fpdf%3Fmd5%3D21929430d90dfc69649b4692a2de82ee%26pid%3D1-s2.0-S1452398123195435-main.pdf&psig=AOvVaw0bqMI0B6wHLJYHrGjDuB87&ust=1710210182096000&source=images&cd=vfe&opi=89978449&ved=0CAgQrpoMahcKEwj47f_OleuEAXUAAAAAHQAAAAAQBA. Acesso em: 7 de ago. de 2024.

[3] HOUSSEMEDDINE, B. A. et Al. Elaboration et caractérisation des membranes à base de Nafion/H3 et Nafion/H1 pour les piles à combustible. Université de Grenoble, p. 39-48, maio, 2013. Disponível em: <https://theses.hal.science/tel-01201723/>. Acesso em: 7 de ago. de 2024.

[4] O'BRIEN, C. P. et Al. CO₂ Electrolyzers. **Chemical Reviews**. Março, 2024. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.3c00206?ref=pdf>. Acesso em: 7 de ago. de 2024.