

INVESTIGAÇÃO DE ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA COM FOTOCATALISADORES PARA REDUÇÃO DE CO₂

Palavras-Chave: ELETRODO DE DIFUSÃO GASOSA, FOTOELETROQUÍMICA, REDUÇÃO DE CO₂

Autores(as):

HENRIQUE PENA VERINAUD, DFQ – UNICAMP

Prof^(a). Dr^(a). CLÁUDIA LONGO, DFQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Este projeto investiga células fotoeletroquímicas para conversão de CO₂ a produtos com maior valor agregado utilizando eletrodos de difusão gasosa (EDG) contendo semicondutores tipo-p.

A conversão da luz através de semicondutores é obtida graças a um processo de separação de cargas que ocorre nestes materiais sob irradiação. De modo geral, como ilustrado na *Figura 1a*, o semicondutor absorve fótons com energia maior que o intervalo de banda proibida entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC) (i.e., a energia de *band gap* – E_{bg}), o que causa a promoção de um elétron para a BC, deixando um buraco com carga positiva na BV. Através do aproveitamento deste processo fotoinduzido de separação de cargas é possível converter a energia solar para utilizá-la em diversas aplicações de interesse tecnológico e ambiental.

Em células fotoeletroquímicas (*PEC Cells*), como ilustrado na *Figura 1b*, quando eletrodos semicondutores tipo-n são irradiados, os elétrons (portadores de carga majoritários) difundem para o circuito externo enquanto os buracos migram para a superfície do eletrodo fotoativo e podem promover reações de oxidação. Em decorrência, eletrodos semicondutores tipo-n, como o TiO₂, podem ser utilizados como fotoanodos para a reação de desprendimento de oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction*, OER) ou para degradar poluentes orgânicos presentes na água. Porém, para um eletrodo semicondutor tipo-p, como os elétrons fotogerados migram para a superfície, o fotoeletrodo pode ser usado como fotocátodo em *PEC cells* para a produção de H₂ a partir da redução da água ou para redução de CO₂ (*CO₂ reduction reaction* – i.e. CO₂RR). Em ambas as aplicações, os produtos podem ser considerados combustíveis que possibilitam armazenar a energia solar (*solar fuels*).

A viabilidade de uma reação de oxidação (ou redução) na superfície de um semicondutor depende, segundo a termodinâmica, do potencial redox da reação em relação à posição da borda da BV (ou da BC) do semicondutor. Por esse motivo, antes de discutir a cinética de tais processos, é imprescindível determinar a E_{bg} e os níveis de energia da BC e BV do semicondutor. De modo geral, óxidos de cobre apresentam níveis de energia

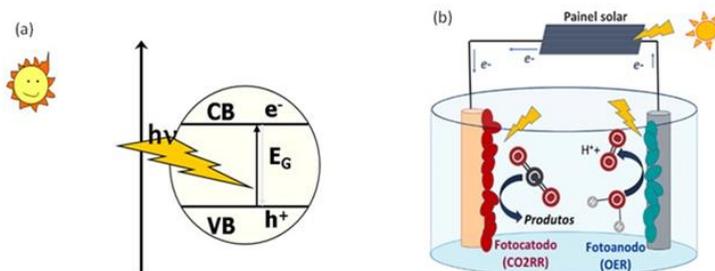


Figura 1: Esquemas ilustrativos do processo de geração de portadores de carga em semicondutores sob incidência de luz (a) e de um sistema fotoeletroquímico alimentado por energia solar, para conversão de gás carbônico no fotocátodo e oxidação da água com desprendimento de oxigênio no fotoanodo (b).^[1]

adequados para aplicação na produção de “combustíveis solares” através da CO₂RR. No entanto, os óxidos de cobre são estáveis por poucas horas.^[2]

Outra estratégia interessante para superar os desafios da CO₂RR consiste em utilizar eletrodos de difusão gasosa como cátodos. A superfície porosa e hidrofóbica do EDG possibilita a inserção do CO₂ através da estrutura eletródica, resultando em maior contato entre as fases gás/líquido/sólido, além de fornecer um fluxo contínuo do reagente gasoso através do eletrodo, minimizando os problemas da baixa solubilidade do CO₂ em meio aquoso e evitando a limitação pelo transporte de massa. Porém, a proposta de utilizar um EDG fotoativo (foto-EDG) acrescenta então mais alguns desafios que incluem a adesão do fotocatalisador no EDG (que irá operar sob fluxo do gás) e a configuração de uma célula fotoeletroquímica adequada para a irradiação do foto-EDG. Em nosso grupo de pesquisa, estamos obtendo resultados muito interessantes com foto-EDGs para descontaminação de água e para redução de CO₂.

Os objetivos deste projeto consistem em desenvolver foto-EDGs para redução foto-eletrocatalítica de CO₂ (PEC-CO₂RR) a produtos com maior valor agregado.

METODOLOGIA:

Os estudos foram realizados com os semicondutores tipo-p Cu₂O e Cu₂WO₄. As amostras do Cu₂WO₄ foram obtidas por *arc-melting* dos óxidos precursores, Cu₂O e WO₃. Para cada um destes semicondutores, foi feita a preparação de uma suspensão do sólido em isopropanol que, então, foi gotejada sobre eletrodo transparente, vidro revestido com SnO₂:F (FTO). Avaliou-se o efeito de incluir óxido de grafeno (GO) nos eletrodos de Cu₂O e de camadas protetivas do polímero poli-siloxano funcionalizado com aminas (AF-PSi), sobre o eletrodo de Cu₂WO₄ já pronto.

Os EDGs foram preparados a partir da deposição da suspensão de partículas do catalisador sobre papel carbono (C_p), utilizando a suspensão do semicondutor com Nafion. A caracterização foi realizada por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades eletroquímicas foram estudadas sob iluminação ambiente e sob irradiação policromática proveniente de um simulador solar (com potência de 100mWcm⁻²). Os estudos foram realizados em solução aquosa de NaHCO₃ saturada com CO₂. Para identificação e quantificação dos produtos no eletrólito foi utilizada a técnica HPLC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os estudos se iniciaram com eletrodos de Cu₂O e, embora não tivesse sido inicialmente previsto, investigou-se também a aplicação do GO no fotocátodo para avaliar um possível aumento na eficiência para a reação de redução de CO₂.

Primeiramente, as propriedades eletroquímicas foram investigadas em eletrodos do semicondutor depositado em FTO, FTO|Cu₂O e FTO|Cu₂O-GO e posteriormente em C_p|Cu₂O. Obtiveram-se filmes uniformes e reprodutíveis, como pode ser observado nas fotografias dos eletrodos de FTO|Cu₂O (Fig. 2a) e C_p|Cu₂O (Fig. 2b), assim como na imagem de microscopia eletrônica (Fig. 2c). A partir disso, foram obtidos perfis corrente-potencial por voltametrias lineares sob irradiação intermitente de vários eletrodos, demonstrando que há um incremento de fotocorrente de cerca de 300% em eletrodos com 10% de GO (w/w). Isso possivelmente se deve a um aumento de condutividade elétrica do semicondutor. Apesar da coloração escura do GO, até a concentração investigada não houve evidência de bloqueio da luz incidente.

Já o eletrodo de Cu₂O-GO em papel carbono (C_p|Cu₂O-GO) foi aplicado como fotocátodo para a PEC-CO₂RR. Após 2h de eletrólise com um potencial aplicado de -0,25 V (vs. Ag|AgCl), a morfologia do eletrodo foi severamente afetada, com fortes indícios de fotocorrosão.

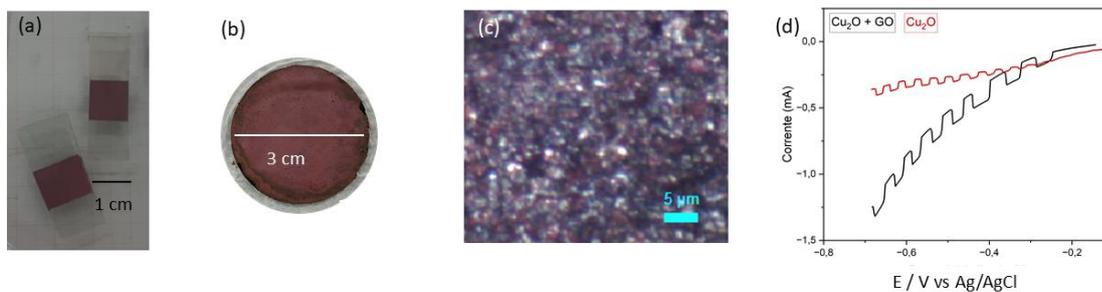


Figura 2: Fotografia de eletrodos FTO/Cu₂O (a); fotografia (b) e microscopia ótica (c) de um eletrodo C_p/Cu₂O-GO; e curvas de corrente-potencial para eletrodos FTO/Cu₂O e FTO/Cu₂O-GO em solução aquosa de NaHCO₃ saturada com CO₂ sob irradiação intermitente (d).

Tendo em vista esses resultados preliminares, decidimos então investigar EDGs contendo camadas protetivas para minimizar a fotocorrosão. Em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa, o pesquisador Miguel Galante fez um estudo aprofundado da aplicação do polímero AF-PSi como camada protetiva para eletrodos e as consequências de sua aplicação em Cu₂O. A partir disso, buscamos investigar a aplicação do AF-PSi em um semicondutor menos estudado e mais estável, o tungstato de cobre (I) (Cu₂WO₄).

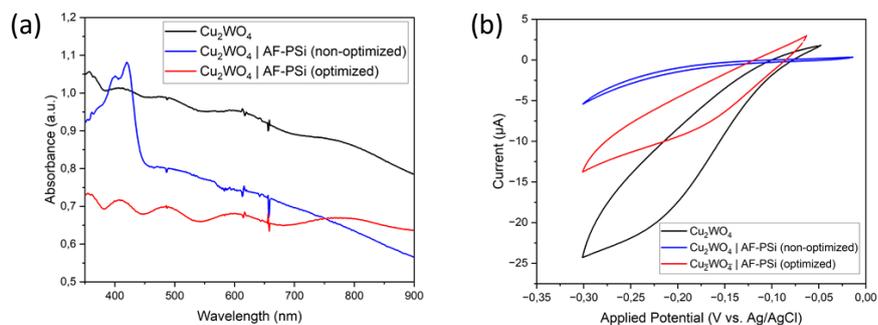


Figura 3: (a) curvas de absorvância versus comprimento de onda absorvido de eletrodos FTO/Cu₂WO₄, FTO/Cu₂WO₄/AF-PSi (não-otimizado – maior concentração) e FTO/Cu₂WO₄/AF-PSi (otimizado – menor concentração); (b) voltametrias cíclicas de eletrodos FTO/Cu₂WO₄, FTO/Cu₂WO₄/AF-PSi (não-otimizado – maior concentração) e FTO/Cu₂WO₄/AF-PSi (otimizado – menor concentração).

Nos estudos realizados, buscamos otimizar a espessura do filme de AF-PSi através do controle da concentração (m/m) de AF-PSi adicionado. Os resultados mostram um aumento expressivo de fotocorrente (30%-60%). O ganho de estabilidade foi nítido em filmes com maior concentração de AF-PSi, mas inconclusivo nos filmes com concentração já otimizada. Esse aumento pode ser atribuído às cadeias de siloxano, que impedem o contato excessivo do semicondutor com a solução aquosa, o que evita que várias reações de fotocorrosão degradem o eletrodo. Por fim, a seletividade para formato ainda está sendo investigada através da quantificação dos produtos obtidos nas várias eletrólises realizadas.

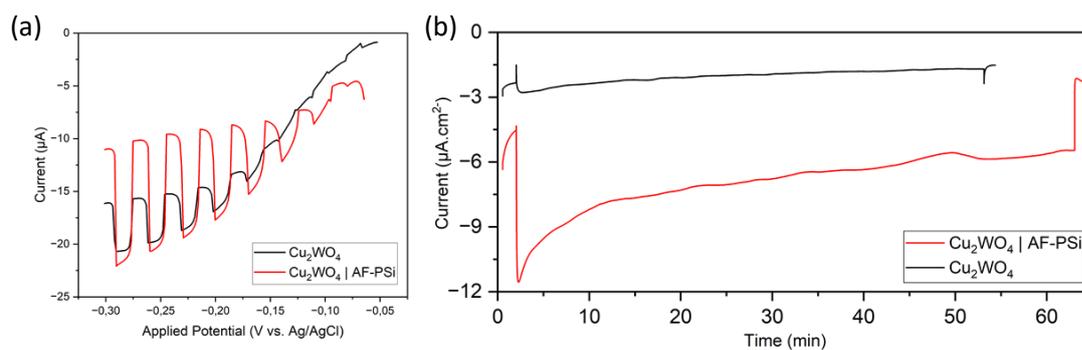


Figura 4: (a) voltametrias lineares sob irradiação intermitente de eletrodos FTO/Cu₂WO₄ e FTO/Cu₂WO₄/AF-PSi; (b) eletrodos C_p/Cu₂WO₄/AF-PSi e C_p/Cu₂WO₄ em solução aquosa de NaHCO₃ saturada com CO₂ sob irradiação com um simulador solar.

CONCLUSÕES:

Foram preparados eletrodos com diferentes tipos de modificação e diferentes semicondutores e substratos. Apesar de não inicialmente planejado, eletrodos de Cu₂O com GO foram estudados em FTO e papel carbono (C). O ganho de fotocorrente foi significativo, mas houve uma queda severa de estabilidade. Tendo isso em vista, prosseguimos os estudos com o Cu₂WO₄ e passamos a investigar os efeitos do uso de camadas protetivas. Os resultados foram bastante promissores, com um aumento de 30% a 60% de fotocorrente e ganho de estabilidade em concentrações mais elevadas de AF-PSi. A seletividade para formato ainda está sendo investigada.

BIBLIOGRAFIA

GALANTE, Miguel et Al. **Trabalhando por um processo viável e sustentável para conversão de CO₂ em produtos químicos**. ComCiência, 2021.

DE GREGORIO, Gian et Al. Facet-dependent selectivity of Cu catalysts in electrochemical CO₂ reduction at commercially viable current densities. **ACS Catalysis**, v. 10, p. 4854-4862, 2020.

MEDEIROS, Jéssyca et Al. Solar-driven photoreactor for water remediation based on n-type TiO₂ and p-type Ag/AgBiW₂O₈/Bi₂WO₆ light-responsive air-fed gas diffusion electrodes. **ACS Environmental Science & Technology**, v. 2, p. 982-993, 2022.

ALVIM, Jéssica et Al. Unassisted photoelectrochemical CO₂ conversion into liquid products by a light responsive gas diffusion electrode. **ACS Sustainable Chemical Engineering**, v. 13, n. 24, p. 8988–8998, 2025.

GALANTE, Miguel et Al. Aminopolysiloxane as Cu₂O Photocathode Overlayer: Photocorrosion Inhibitor and Low Overpotential CO₂-to-formate Selectivity Promoter. **ChemCatChem**, v. 13, p. 859-866, 2021.