doi:10.20396/revpibic262018102

XXVI Congresso de Iniciação Científica Unicamp
17 a 19 de outubro Campinas | Brasil

Eletrodos de difusão gasosa contendo semicondutores para redução fotoeletrocatalítica de CO2

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

Resumo
Os altos índices de CO2 vem promovendo a busca por métodos de mediação dessa espécie ,como por exemplo,conversão em "solar fuels". Seguindo tal caminho,o Grupo busca, aplicando EDGs associados a semicondutores, realizar a conversão fotoeletroquímica do CO2. Por caracterizações eletroquímicas (VC e amperometria),foi possível constatar fotocorrente.Por análises físicas verificou-se a boa incorporação semicondutor-EDG. Tal trabalho é continuidade do antes desenvolvido pelo Iniciando Giuvanni Mutton.

Palavras-chave:
Fotoeletroquímica, redução de CO2,eletrodos de difusão gasosa

Introdução

A crescente emissão de CO2 é um problema que instiga as ciências a décadas, tanto por suas origens, quanto por seus impactos. O relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, de 2014, afirma que o aquecimento do clima é inequívoco, sendo
que muitas das mudanças climáticas não têm precedentes, de décadas a milênios. As causas mais prováveis tendem ao constante aumento da concentração de gases do efeito estufa, dentro os quais encontra-se o CO2. Muitos esforços vem sendo tomados a fim de agregar maior valor a tal matriz, como, por exemplo, conversão à metanol. Uma das linhas de atuação envolve conversões de caráter fotoeletroquímico, que visam sua transformação em "solar fuels". Aplicando eletrodos de difusão gasosa (EDG), reduzindo o problema de transporte de massas (parceria com o Grupo do Prof. Rodnei Bertazzoli, FEM) , associado a um semicondutor, sintetizado pelo próprio Grupo (óxido misto de tungstato de bismuto e prata obtido por síntese hidrotérmica (HTS-AgBiW-ox)), visa-se a redução fotoeletrocatalítica do CO2 a fim de ser obter outros derivados orgânicos. Para tanto, realizamos o desenvolvimento de cela eletroquímica, otimização de fotocorrente e avaliações fotoquímicas do sistema.

Resultados e Discussão

Amostras de eletrodos (EDG ,diâmetro 10 mm e espessura 3 mm), foram preparadas por prensagem de pigmento grafítico+PTFE a 300 ^{o}C. Sobre o eletrodo adiciona-se suspensão de fotocatalisador em álcool isopropílico, a fim de se obter um filme do mesmo. O eletrodo resultante, EDG-HTS-AgBiE-ox, apresentou para caracterização de permeabilidade, valor na ordem 10^{-5} d (dada pela equação de Darcy, Figura 1) para os gases CO2 e N2, sem semicondutor. Não se pode dizer nada até o momento sobre a relação permeabilidade-fotocorrente. As propriedades eletroquímicas foram avaliadas em uma célula adequada para EDG, com pressão de CO2 de, aproximadamente, 0,03 kgf/cm², em eletrólito Na2SO4+ Imidazol.

A cronoamperometria a seguir ilustra o comportamento fotoeletroquímico observado para amostra de EDG, sujeito a radiação luminosa de baixa intensidade (lâmpada doméstica).

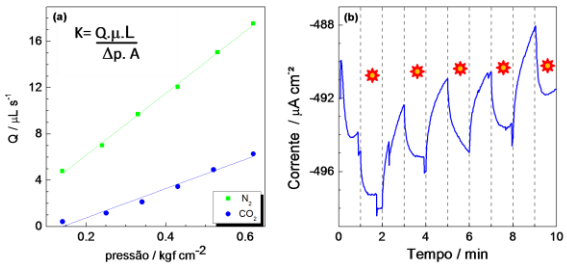

Figura 1.EDG-semicondutor: determeninação da permeabilidade através da vazão de gases em função da pressão aplicada (a) e cronoamperometria em solução aquosa 0,1 M Na2SO4 + 20mM imidazol, sob fluxo de CO2 Potencial -0,30 V (vs Ag/AgCl), janela de radiação de 60s (claro simulado por fonte de radiação de baixa intensidade).Contraeletrodo e referência em compartimentos separados. Fotocorrente ~ 5□A/cm².

Conclusões

Para as avaliações eletroquímicas aplicadas até o momento, observou-se fotocorrente associada ao eletrodo resultante (EDG-HTS-AgBiW-ox), onde sua corrente catódica foi influenciada pela situação de claro, conforme esperado. A fotocorrente obtida (~5μA/cm²) é considerada satisfatória dada a fonte de irradiação empregada. Os estudos realizados revelam, então, que a associação pode ser considerado um fotocatodo promissor para redução fotoeletrocatalítica de CO2, valendo destacar, ainda, a boa adesão do semicondutor ao eletrodo, mesmo após caracterizações em cela.

Agradecimentos

CNPq,CAPES, FAPESP, INOMAT, Grupo de Pesquisa (Laboratório de Fotoeletroquímica e Conversão de Energia – coordenado pela Prof.ª Dr. Claudia Longo) e "Laboratório de Corrosão e Eletroquímica Aplicada" da FEM-Unicamp, dirigido pelo Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli.

[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 CO2 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'Esperancer R. P, Detweiler, Z. M, Lakkaraju, P. S, Zeitler, E. L, Shaw, T. W. ACS Catal, 2, 2012, 1684.

(cc) BY-NC-ND