



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MIGUEL TAYAR GALANTE

**ELETRODOS DE ÓXIDOS DE BISMUTO, TUNGSTÊNIO E PRATA PARA
REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO₂**

**CAMPINAS
2015**

MIGUEL TAYAR GALANTE

**ELETRODOS DE ÓXIDOS DE BISMUTO, TUNGSTÊNIO E PRATA PARA
REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO₂**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto
de Química da Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
Mestre em Química na área de Fisico-Química**

Orientadora: Profa. Dra. Claudia Longo

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO MIGUEL TAYAR GALANTE, E ORIENTADA
PELA PROFA. DRA. CLAUDIA LONGO**

**CAMPINAS
2015**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 147153/2013-1

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

G131e Tayar Galante, Miguel, 1987-
Eletrodos de óxidos de bismuto, tungstênio e prata para redução fotocatalítica de CO₂ / Miguel Tayar Galante. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Claudia Longo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Fotocatálise. 2. Eletroquímica. 3. Semicondutores. 4. Dióxido de carbono. I. Longo, Claudia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Bismuth, tungsten and silver oxides electrodes for the photocatalytic reduction of CO₂

Palavras-chave em inglês:

Photocatalysis
Electrochemistry
Semiconductors
Carbon dioxide

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Claudia Longo [Orientador]
Mauro Coelho dos Santos
Rodnei Bertazzoli

Data de defesa: 29-07-2015

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Cláudia Longo (Orientadora)

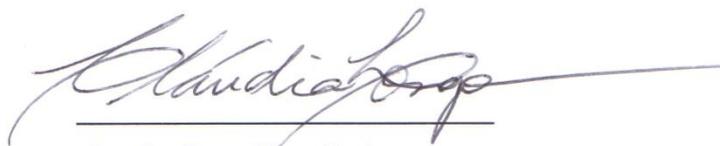


Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos (CCNH-UFABC)



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli (FEM-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **MIGUEL
TAYAR GALANTE**, aprovada pela Comissão Julgadora
em 29 de julho de 2015.



Profa. Dra. Cláudia Longo

(Presidente da Banca)

“Aprender sem pensar é tempo perdido”
Confúcio

“Em todas as coisas da natureza existe algo de maravilhoso”
Aristóteles

Aos meus pais, Nassab e Wallace

Aos meus irmãos, Elias e Gabriel

Agradecimentos

À Professora Dra. Claudia Longo, por me receber em seu laboratório e pela orientação atenciosa e respeitosa no decorrer destes dois anos.

A todos que pertenceram ao grupo de pesquisa neste período, pela colaboração, convivência e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli e aos integrantes de seu grupo, Drs. Raul e Haroldo, pela colaboração e por disponibilizar o laboratório.

Ao Prof. Dr. Christopher Hardacre e à Dra. Rebecca Taylor, à Profa. Dra. Nora de Leeuw e ao Dr. Nathan Hollingsworth, pela colaboração e o carinhoso acolhimento durante toda minha estadia no Reino Unido.

Ao Prof. Dr. Carlos Giles e à doutoranda Kelin Tasca, pela imprescindível colaboração com as análises de Raios-X.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Zagonel e ao mestrando Raul Ramos, pelo tempo e pela atenção com as análises de XPS.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado concedida.

À *Royal Society of Chemistry*, pelo financiamento concedido para realização de intercâmbio.

A todos os meus amigos e companheiros de universidade, que fizeram parte da minha vida desde o dia 06/03/2006 às 08:00h, início da minha vida acadêmica, até o momento em que escrevo estes agradecimentos. Seria impossível citar todos e injusto não incluir alguém, pois todos foram igualmente fundamentais para que me tornasse quem sou hoje.

Ao CAEQ e ao Star Clean, pois ninguém é de aço!

E por fim, porém mais importante: a minha mãe Nassab Maria Tayar Galante, ao meu pai Wallace Fernandes Galante, aos meus irmãos Elias Tayar Galante e Gabriel Tayar Galante. Por todo o apoio e amor incondicionais, que me trouxeram até aqui e me darão força para atingir qualquer objetivo.

RESUMO

Eletrodos de filmes porosos de um óxido misto de bismuto, tungstênio e prata (ABW) foram utilizados como foto-catodo para redução de CO_2 . As amostras do ABW foram obtidas a partir da mistura de soluções aquosas de AgNO_3 e Na_2WO_4 a uma solução de nitrato básico de Bi(III) dissolvido em ácido nítrico e etilenoglicol; a suspensão resultante foi colocada em autoclave e mantida a 200°C por 24 h. Após lavagem com água, as partículas de cor cinza obtidas foram misturadas a uma solução de polietilenoglicol (PEG), resultando em uma suspensão aquosa com quantidades relativas de PEG:ABW: H_2O de 10:30:60 (em massa). Os eletrodos foram preparados pela deposição de um filme da suspensão de ABW sobre titânio metálico ou vidro revestido com $\text{SnO}_2\text{:F}$, vidro-FTO, seguido por aquecimento (350°C , 30 min e 450°C , 30 min). Este tratamento térmico garante a eliminação gradual do PEG, resultando em um filme poroso de partículas do óxido depositadas sobre o substrato.

A caracterização de amostras em pó do ABW, obtidas a partir do tratamento térmico da suspensão, foi realizada por Difração de Raios-X e Reflectância Difusa na região do UV-Vis. Nos difratogramas, identificou-se AgBiW_2O_8 , além da presença das fases cristalinas de Bi_2WO_6 e prata metálica. O espectro de reflectância difusa indicou considerável absorvância em toda a região do visível, intensificada para a $\lambda < 450$ nm.

A caracterização dos eletrodos incluiu análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que revelaram excelente cobertura do substrato por um filme poroso, constituído por partículas aglomeradas com diâmetro variando entre 50 e 100 nm. As propriedades eletroquímicas dos eletrodos (área ativa de $1,0\text{ cm}^2$) foram avaliadas em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 M como eletrólito de suporte, contendo ou não 20 mM de imidazol, agente que atua como catalisador no processo de redução eletroquímica de CO_2 . A comparação dos resultados obtidos na ausência de luz e sob irradiação proveniente de um simulador solar revelou que o eletrodo de ABW apresenta comportamento de semicondutor tipo-p; observou-se também maior corrente catódica para eletrodos irradiados em solução saturada com CO_2 .

Os eletrodos foram então utilizados em processos de eletrólise sob irradiação (controle potenciostático), em meio aquoso e em líquidos iônicos saturados com CO_2 . Em meio aquoso, identificou-se a formação de metano como produto na fase gasosa. Em líquidos iônicos, observou-se uma diminuição significativa do sobrepotencial necessário para a redução do CO_2 . Em um sistema contendo 8 mL de líquido iônico, a polarização do eletrodo de ABW a $-1,15$ V (vs Ag/Ag^+) durante 2h resultou na formação de CO e ácido fórmico, que foi quantificado em $12,2\text{ }\mu\text{mol}$ e $14,4\text{ }\mu\text{mol}$ para sistemas na ausência de luz e sob irradiação, respectivamente. Os resultados obtidos revelam que o eletrodo de ABW é um material promissor para ser utilizado como foto-catodo para redução de CO_2 .

ABSTRACT

Porous film electrodes based on bismuth, tungsten and silver mixed oxide (ABW) were used as photocathodes for the CO₂ reduction. ABW samples were obtained from aqueous solutions of AgNO₃ and Na₂WO₄ mixed with Bi(III) basic nitrate solution in nitric acid and ethyleneglycol; the resulting suspension was transferred to an autoclave and kept at 200°C for 24 hours. After H₂O washing, the gray-coloured obtained particles obtained were mixed with a PEG aqueous solution, resulting in a suspension with PEG:ABW:H₂O mass ratio of 10:30:60. Electrodes were prepared by the deposition of ABW suspension film over metallic titanium or SnO₂:F-coated glass, glass-FTO, followed by heating (350°C, 30min and 450°C, 30min). The thermal treatment allows the slow removal of PEG, resulting in a porous film of the oxide over the substrate.

Characterisation of ABW powder samples, obtained by heat treatment, was performed by X-ray diffraction and UV-Vis diffuse reflectance. XRD analysis revealed the presence of AgBiW₂O₈, Bi₂WO₆ and metallic silver phase. Diffuse reflectance spectrum indicates high absorbance values across the whole visible region, intensified for $\lambda < 420$ nm.

Electrodes characterisation included Scanning Electron Microscopy (SEM), which revealed excellent coating of the substrate by a porous film, constituted of agglomerated particles with diameter in the 50 – 100nm range. Electrochemical properties of the electrodes (active area of 1,0 cm²) were evaluated in 0,1M Na₂SO₄ aqueous solution as supporting electrolyte, in the presence and absence of 20 mM imidazole, which acts as a catalyst in CO₂ electrochemical reduction process. Comparison between the obtained results in the dark and under illumination with solar simulator revealed p-type semiconductor behavior for the ABW electrodes; also, increased cathodic current was observed at CO₂-saturated solution.

The electrodes were then utilised in electrolyses under illumination (potentiostatic control), in aqueous medium and ionic liquids saturated with CO₂. In aqueous medium, methane formation was identified as gas phase product. In ionic liquids, a great diminishment of the required overpotential for CO₂ reduction was observed. In 8mL ionic liquid system, ABW electrode polarization at -1,15 V (vs Ag/Ag⁺) for 2 hours resulted in the formation of carbon monoxide and formic acid, the later being quantified: 12,2 and 14,4 umol for the dark and illuminated systems, respectively. The obtained results revealed that ABW electrodes are a promising material as a photocathode for the reduction of CO₂.

Lista de tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1 Potenciais-padrão de redução do CO₂ associados à conversão em diferentes produtos

19

Capítulo 4

Tabela 4.1 Quantificação das fases presentes na amostra de ABW estimada por refinamento do difratograma de raios-X obtido para um filme da amostra depositado em vidro-FTO seguido por calcinação

43

Capítulo 5

Tabela 5.1 Valores de potencial de circuito aberto e de redução do CO₂ (múltiplos processos, quando presentes) em solução 0,1M IL, 0,7M H₂O em MeCN

63

Capítulo 6

Tabela 6.1 Eletrólises realizadas utilizando-se líquidos iônicos para captura e conversão do CO₂; potenciais versus Ag/Ag⁺, aos quais os eletrodos permaneceram polarizados por período de 2 horas de eletrólise

71

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 Evidências experimentais do aumento da concentração de gases estufa na atmosfera e sua relação com o aumento da temperatura média global. a) concentração de metano e gás carbônico na atmosfera, em ppb. b) anomalia de temperatura observada para as últimas 15 décadas

17

Figura 1.2 Equilíbrio na interface eletrólito|semicondutor: fenômeno de *band bending* através da redistribuição de cargas na interface de semicondutores tipo-n (acima) e tipo-p (abaixo)

20

Figura 1.3 Esquema ilustrativo da geração de portadores de carga pela incidência de fóton de energia $h\nu$ na interface semicondutor|solução aquosa

21

Figura 1.4 Diagrama de energia apresentando os valores de potencial das bordas das bandas de Valência e de Condução para diferentes semicondutores e dos processos associados à reação de redução do CO_2

22

Capítulo 3

Figura 3.1 Estrutura cristalográfica *Aurivillius*, característica de tungstato de bismuto e seus derivados

28

Figura 3.2 Exemplo de heterojunção semicondutor-semicondutor, permitindo a separação de portadores de carga foto-gerados

31

Figura 3.3 Transferência de elétrons foto-gerados em um semicondutor a um co-catalisador metálico, favorecendo a transferência destes elétrons a espécies em solução, em detrimento da recombinação dos portadores de carga.

32

Figura 3.4 Estruturas dos principais ânions e cátions constituintes de líquidos iônicos descritos pela literatura

35

Capítulo 4

Figura 4.1 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as partículas de ABW obtidas após a síntese hidrotérmica, em diferentes magnitudes.

42

Figura 4.2 Difratoograma de raios-X para partícula de ABW e padrões JCPDS dos possíveis produtos da síntese.

43

Figura 4.3 Espectro de absorção na região do UV-Vis obtido por reflectância difusa para partículas de ABW obtidas por tratamento hidrotérmico após calcinação a 450 °C.

45

Capítulo 5

Figura 5.1 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para filme de ABW depositado sobre vidro FTO em diferentes magnitudes de aumento

50

Figura 5.2 Voltamograma cíclico, a 20 mV/s , para eletrodo de vidro-FTO|ABW em solução aquosa 0,1M Na₂SO₄ saturada com N₂, na ausência de irradiação: varredura de potenciais incluindo região

51

Figura 5.3 Voltamograma cíclico, a 20 mV/s , para eletrodo de vidro-FTO|ABW em solução aquosa 0,1M Na₂SO₄ saturada com N₂, na ausência de irradiação: janela de potencial somente na região catódica.

51

Figura 5.4 Perfil corrente-potencial (varredura a 1 mV/s) para eletrodo de vidro-FTO|ABW em solução aquosa 0,1M Na₂SO₄ saturada com N₂ sob irradiação intermitente em intervalos de 30s com simulador solar (os marcadores indicam os intervalos sob irradiação)

52

Figura 5.5 Eletrodo de vidro-FTO|ABW em solução aquosa 0,1M Na₂SO₄: (a) voltametrias cíclicas (20mV/s) para avaliar a Influência da presença de imidazol (20 mM) em sistema saturado com CO₂ e (b) medidas de amperometria em sistemas saturados com CO₂ e N₂ para eletrodo de ABW polarizado a -0.3V sob irradiação intermitente (“chopper” manual).

53

Figura 5.6 Curva i-V obtida por voltametria linear, (20 mV/s) para eletrodo de ABW em solução 0,1M Na₂SO₄, 20mM imidazol, saturada com N₂ ou CO₂, sob iluminação ambiente ou irradiação por meio de simulador solar.

55

Figura 5.7 Voltamogramas cíclicos (20mV/s) apresentados pelo eletrodo de ABW em solução 0,1M Na₂SO₄, contendo 20 mM imidazol saturada com N₂ ou CO₂

56

Figura 5.8 Amperometria sob irradiação intermitente para eletrodos suportados em titânio metálico, polarizados a -0,3 V vs Ag/AgCl. Ciclos de irradiação de 120 segundos.

57

Figura 5.9 Eletrodos de filme de ABW suportado em titânio, em solução 0,1 M de Na₂SO₄ contendo 20 mM de imidazol a) voltametria cíclica em solução saturada com N₂ ou CO₂; b) amperometria sob irradiação intermitente, em solução saturada com CO₂.

58

Figura 5.10 Estrutura molecular do líquido iônico [P_{6,6,6,14}][1,2,4-Triz]

59

Figura 5.11 Voltamogramas cíclicos (50 mV s⁻¹) obtidos para eletrodo de carbono vítreo em solução 0,1M [P_{6,6,6,14}][1,2,4-Triz] em MeCN saturada com CO₂ ou argônio e na presença de H₂O

60

Figura 5.12 Voltametria cíclica utilizando eletrodo de prata em solução 0,1M [P_{6,6,6,14}][1,2,4-Triz] em MeCN: influência da adição de CO₂ e H₂O ao sistema

61

Figura 5.13 Voltametria cíclica utilizando eletrodo de prata em solução 0,1M [P_{6,6,6,14}][1,2,4-Triz] em MeCN: influência da adição de CO₂ e H₂O ao sistema

61

Figura 5.14 Voltametria cíclica utilizando eletrodo de ABW em solução 0,1M [P_{6,6,6,14}][1,2,4-Triz] em MeCN: a) influência da adição de CO₂ e H₂O ao sistema; b) contribuição do semiconductor na redução do potencial necessário à redução do CO₂ (solução 0,7M H₂O, saturado com CO₂)

62

Figura 5.15 Influência da irradiação de luz sobre eletrodos de ABW em sistema contendo líquido iônico: a) voltametria cíclica em sistema sob saturação de CO₂, velocidade de varredura 20mV/s; b) amperometria sob irradiação intermitente, eletrodo polarizado a -1,15V vs Ag/Ag⁺

63

Capítulo 6

Figura 6.1 Variação da corrente no decorrer do tempo durante eletrólise a) em célula de compartimentos separados, no “escuro” e sob irradiação, com eletrodo de FTO|ABW, polarizado a -0,3 V (vs Ag/AgCl). b) eletrólise em célula de dois compartimentos com potencial assistido por célula solar.

69

Figura 6.2 Variação da corrente em função do tempo para eletrodo de ABW suportado em Ti metálico (9 cm²), polarizado a -0,3 V versus Ag/AgCl, em solução 0,1M Na₂SO₄, 20 mM imidazol, saturada com CO₂. Medidas realizadas sob irradiação policromática proveniente de um simulador solar.

70

Figura 6.3 Eletrólise em meio orgânico na ausência e na presença de irradiação. Eletrodos de titânio|ABW polarizados a -1,15V.

72

Figura 6.4 Formação de produtos ao longo do tempo para eletrodos de ABW suportados em titânio: sistemas com líquido iônico

72

SUMÁRIO

Cap.1 Introdução Geral	16
1.1 Conversão fotoeletroquímica do CO₂ utilizando eletrodos semicondutores	18
Cap.2 Objetivos	25
Cap.3 Revisão Bibliográfica	27
3.1 Modificações do Bi₂WO₆ utilizando precursores de prata	28
3.2 Redução fotoeletroquímica do CO₂	29
3.2.1 Heterojunções semicondutor-semicondutor	30
3.2.2 Heterojunções metal-semicondutor	32
3.2.3 Fotocatalisadores não baseados em TiO₂	33
3.3 Líquidos iônicos na redução do CO₂	34
Cap. 4 Síntese e caracterização do óxido misto de Ag, Bi e W	39
4.1 Introdução	40
4.2 Parte Experimental	40
4.3 Resultados e Discussão	41
Cap. 5 Propriedades eletroquímicas dos eletrodos de ABW	46
5.1 Introdução	47
5.2 Parte Experimental	47
5.3 Resultados e Discussão	49
5.3.1 Morfologia dos eletrodos de ABW	49
5.3.2 Propriedades eletroquímicas dos eletrodos de ABW em meio aquoso	49

5.3.3 Propriedades eletroquímicas dos eletrodos de ABW em meio orgânico	56
Cap. 6 Experimentos de eletrólise para a redução do CO ₂	63
6.1 Introdução	64
6.2 Parte Experimental	64
6.3 Resultados e Discussão	65
6.3.1 Redução de CO ₂ com eletrodo de ABW em solução aquosa	65
6.3.2 Redução de CO ₂ com eletrodo de ABW em solução orgânica	67
Cap. 7 Principais resultados e conclusões	71
Cap. 8 Sugestões para trabalhos futuros	74
Anexo – Refinamento dos resultados de DRX	76

Capítulo 1

Introdução Geral

A questão energética surge como um dos grandes desafios a serem enfrentados pela humanidade neste século. A matriz dominante, baseada na queima de combustíveis fósseis, mostra-se cada vez mais ameaçada por diversos fatores: elevada demanda, decorrente do crescimento da população e da qualidade de vida, inevitável escassez e depleção a longo prazo, custos cada vez mais elevados na extração e refino e, por fim, impacto ambiental presente desde a extração do petróleo até a queima de combustíveis para geração de energia.

Um dos impactos ambientais mais significativos está associado à emissão de gases de efeito estufa (e.g. CO₂, CH₄). Quando presentes na atmosfera, estes gases provenientes da queima de combustíveis fósseis absorvem a radiação solar e a dissipam na forma de calor, provocando o aumento na temperatura global. Atualmente, o maior causador do efeito estufa e principal objeto de preocupação dos cientistas é o dióxido de carbono, produto final da combustão completa do carvão e de todos os combustíveis derivados do petróleo. A concentração de CO₂ atmosférico apresenta-se em níveis cada vez mais elevados: informações publicadas no relatório anual do IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) do ano de 2013 mostram diversas evidências relacionando o aumento da temperatura global à emissão de CO₂ pela ação antropogênica¹. Analisando os dados apresentados é possível notar claramente que o balanço natural de gás carbônico foi perturbado após o início da era industrial, assim como a concordância entre os aumentos dos níveis de CO₂ e da temperatura média global (Figura 1.1).

Dessa forma, é de fundamental importância o desenvolvimento de novas tecnologias para a redução da emissão e da concentração dos níveis de CO₂ na atmosfera e para a geração de energia limpa e renovável. Dentre as muitas alternativas possíveis, tecnologias baseadas na conversão da energia solar despertam especial interesse: a disponibilidade da energia solar é virtualmente inesgotável e seu aproveitamento pode ser realizado em qualquer parte do planeta, com baixíssimo impacto sobre o meio (sem geração de subprodutos e mínimo impacto sócio-ambiental). No período de 12 meses, os raios solares irradiam a superfície da Terra com energia equivalente a 10000 vezes a demanda energética anual de nossa sociedade².

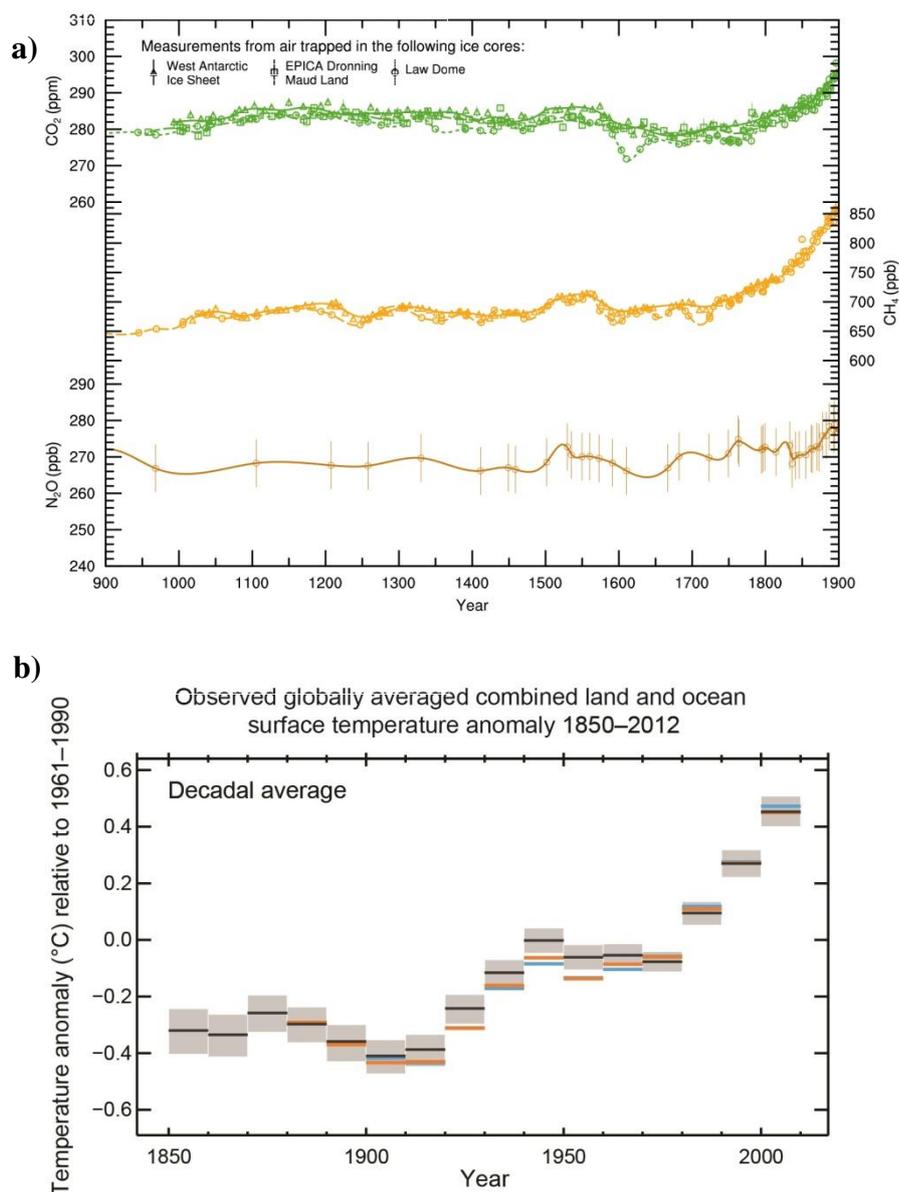


Figura 1.1 Evidências experimentais do aumento da concentração de gases estufa na atmosfera e sua relação com o aumento da temperatura média global. a) concentração de metano e gás carbônico na atmosfera, em PPB. b) anomalia de temperatura observada para as últimas 15 décadas

1.1 Conversão fotoeletroquímica do CO₂ utilizando eletrodos semicondutores

A energia solar pode ser aproveitada de diversas maneiras, como células solares (convertem a energia dos fótons incidentes diretamente em energia útil na forma de corrente elétrica) ou por dispositivos que sejam capazes de utilizar a energia para promover reações químicas. A formação de produtos possibilita o armazenamento da energia solar como energia química (“solar fuels”), o que apresenta algumas vantagens, como a possibilidade de se utilizar a energia não só no momento e no local de geração.

Desde o trabalho pioneiro de Inoue e Honda em 1979, que mostrou ser possível a redução do gás carbônico em solução na superfície de semicondutores utilizando luz solar³, diversos materiais e sistemas foram desenvolvidos no sentido de aumentar a eficiência e o rendimento destes fotocatalisadores. Estes semicondutores tornam possível a conversão do CO₂ em moléculas de grande interesse, como CO, CH₄, metanol, etanol, ácido fórmico e formaldeído. Assim, estes materiais são capazes de, simultaneamente, gerar combustíveis a partir de uma fonte de energia totalmente limpa e remover o dióxido de carbono presente no meio. Porém, as principais dificuldades estão associadas à baixa solubilidade do gás carbônico em água e ao elevado potencial catódico necessário para se promover a conversão do CO₂ em produtos de interesse, conforme indicado na Tabela 1.1:

Tabela 1.1. Potenciais-padrão de redução do CO₂ em seu estado padrão associados à conversão em diferentes produtos (adaptado de Tang et al, *Catalysis Today*, **224** (2014), 3 - 12)

Reaction	E° (V vs NHE)
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \bullet\text{CO}_2^-$	-1.90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+0.81
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42

O mecanismo de ação de semicondutores como fotocatalisadores em reações químicas baseia-se no princípio da separação de portadores de carga por meio da incidência de fótons. Os processos que ocorrem quando um eletrodo semicondutor entra em contato com uma solução podem ser discutidos considerando os esquemas apresentados na Figura 1.2, que apresenta os níveis de energia para o nível de Fermi (E_F) e para as bordas das bandas de Valência e de Condução (E_{VB} e E_{CB}) do semicondutor e o potencial de óxido-redução das espécies presentes na solução. Inicialmente, os níveis de energia presentes no semicondutor e na solução irão entrar em equilíbrio por meio da redistribuição dos portadores de carga em ambas as fases; os íons presentes na solução se organizam (camadas de Helmholtz e difusa) e, no eletrodo semicondutor, ocorre uma distribuição espacial da carga (“space charge layer”) e o dobramento das bandas.

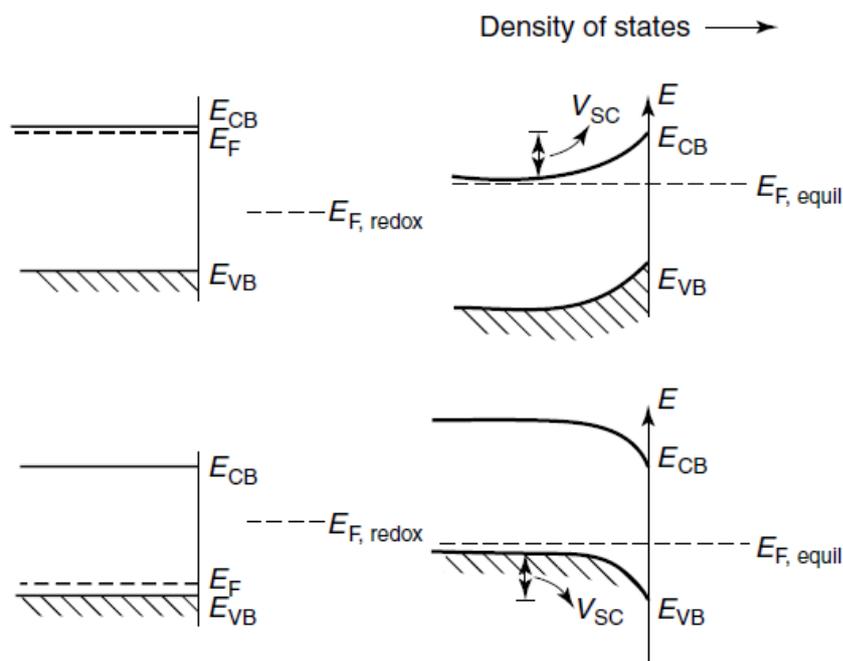


Figura 1.2. Equilíbrio na interface eletrólito|semicondutor: fenômeno de *band bending* devido à redistribuição de cargas na interface de semicondutores tipo-n (acima) e tipo-p (abaixo); adaptado de K. Rajeshwar, Encyclopedia of Electrochemistry⁴

Ao incidir um fóton neste sistema, se o mesmo possuir energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida do semicondutor (E_g), ocorre a promoção de um elétron para a banda de condução, gerando simultaneamente uma lacuna (portador de carga positivo) na banda de valência. No caso da interface semicondutor|solução, a presença de elétrons ou buracos pode promover a redução ou oxidação de espécies em solução, respectivamente. A **Figura 1.3** mostra este fenômeno, exemplificando a transferência de elétrons para o CO_2 em solução. Neste diagrama, é exibido o caso de um eletrodo semicondutor tipo-p, no qual os portadores de carga majoritários (as lacunas de carga positiva) possuem maior mobilidade. Ao serem transferidos ao circuito externo, a interface com a solução permanece com excesso de elétrons e, por tal razão, eletrodos semicondutores tipo-p podem ser utilizados como fotocátodos para promover a fotorredução de espécies em solução.

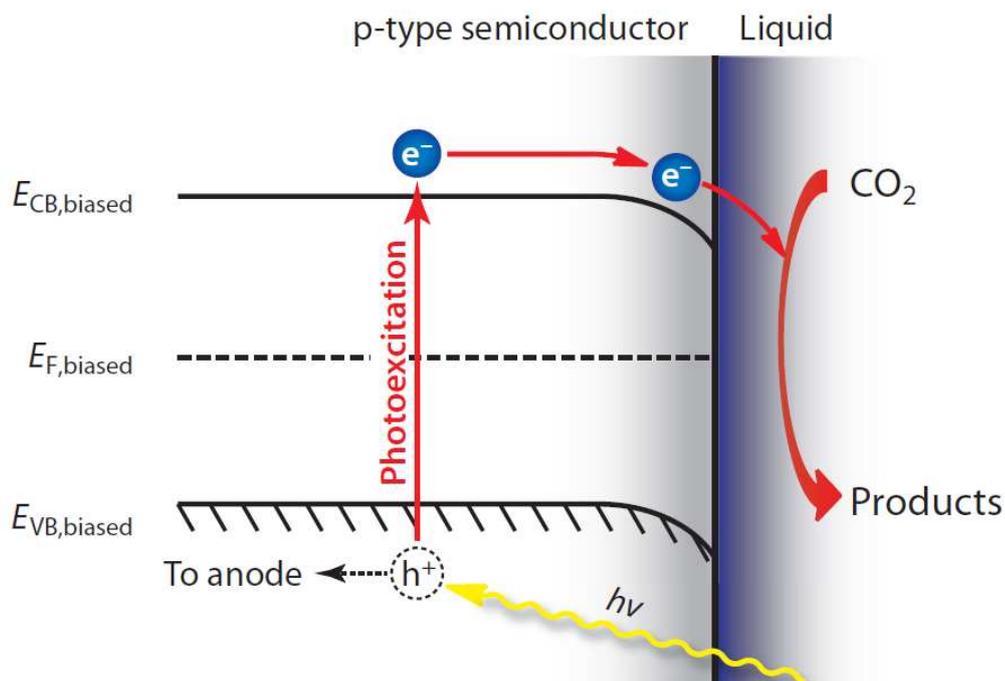


Figura 1.3. Esquema ilustrativo da geração de portadores de carga pela incidência de fóton de energia $h\nu$ na interface semicondutor|solução aquosa. Adaptado de Kumar et al.⁶

Considerando este modelo, a atividade de um semicondutor para a fotorredução do CO_2 depende principalmente da sua estrutura de bandas: valores menores de E_g implicam em maior aproveitamento da energia solar; além disso, a borda da BC do semicondutor deverá estar posicionada acima do potencial de redução do dióxido de carbono, de modo a favorecer a transferência de elétrons para a espécie em solução.

Outro desafio que se apresenta na reação de redução eletroquímica do CO_2 decorre da proximidade dos valores de potencial de redução do gás carbônico e da água, a última resultando na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Caso o material do eletrodo não seja seletivo para os processos envolvidos na redução do CO_2 , a ocorrência simultânea da RDH reduzirá a eficiência global da reação de redução do gás carbônico.

A **Figura 1.4** apresenta em um diagrama os níveis de energia para BV e BC de alguns semicondutores tipo-p e os valores de potencial para alguns dos principais processos redox associados às reações de redução do CO_2 em solução. Neste diagrama é possível observar a semelhança entre os valores de potencial para formação de gás hidrogênio e de moléculas como metanol e formaldeído.

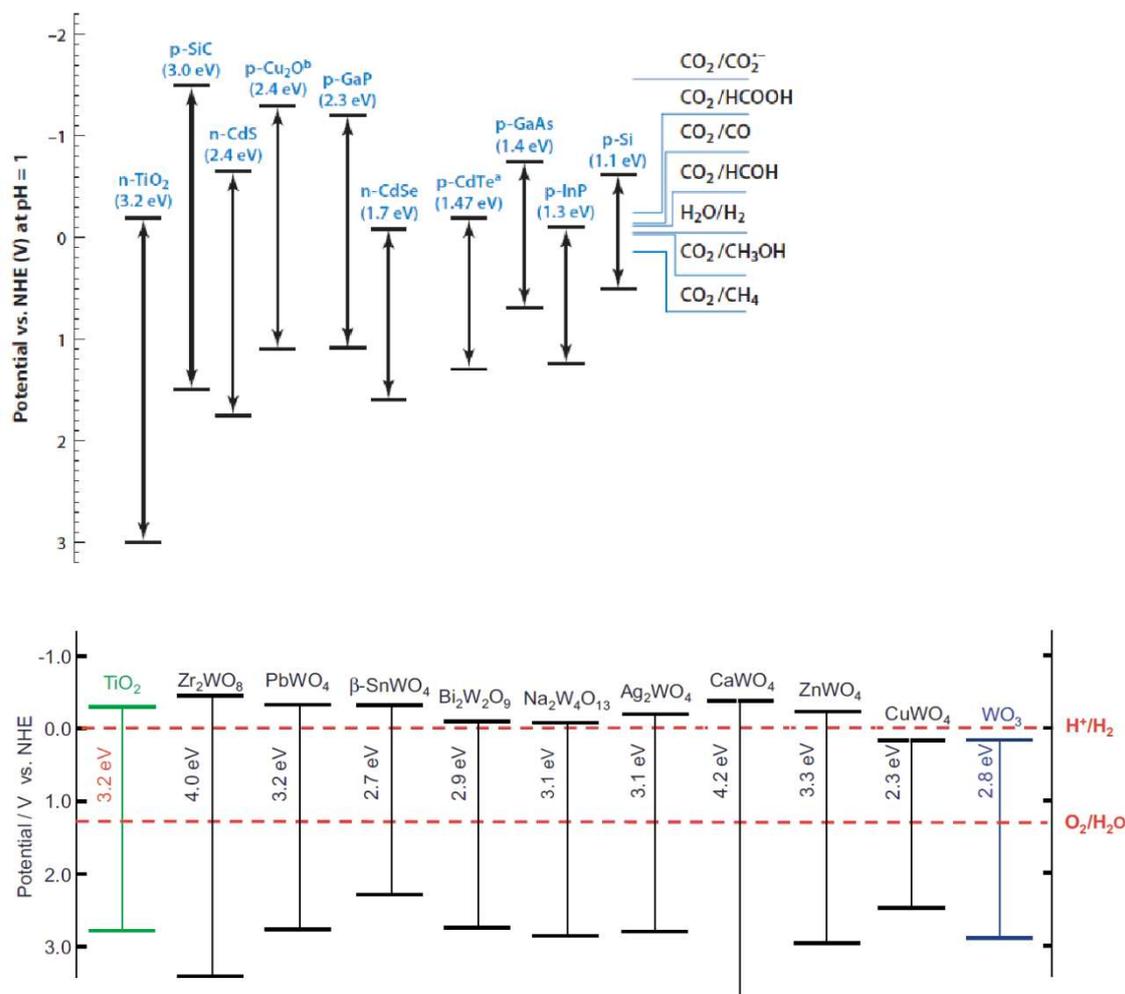


Figura 1.4. Diagramas de energia apresentando os valores de potencial das bordas das bandas de Valência e de Condução para diferentes semicondutores e dos processos associados à reação de redução do CO₂; adaptados de Janáky et al⁵, Kubiak et al⁶

A aplicação de um potencial elétrico ao fotoeletrodo permite aumentar a eficiência da reação, já que a polarização do eletrodo evita a recombinação dos portadores de carga fotogerados⁶, aumentando seu tempo de vida e sua disponibilidade para participar de processos na interface semicondutor|eletrólito. Porém, como a aplicação de potencial pode resultar em diminuição do tempo de vida útil do fotoeletrodo⁷, a estabilidade da célula fotoeletroquímica pode ser comprometida.

Esta dissertação descreve os estudos realizados com um óxido misto de bismuto, tungstênio e prata sintetizado por método hidrotérmico. Os estudos com este material, constituído de diferentes fases semicondutoras e metálicas, foram iniciados em colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Krishnan Rajeshwar (*University of Texas at Arlington*). Nesta dissertação, avaliou-se a sua capacidade de atuar como fotocatalisador na redução do dióxido de carbono, sendo observados valores satisfatórios

de fotocorrente e um baixo sobrepotencial necessário para se atingir esta reação. Antes da apresentação dos resultados obtidos, é apresentada uma breve revisão bibliográfica no Capítulo 3, na qual são resumidos alguns resultados recentes na literatura relativos às principais motivações deste trabalho. São descritos resultados recentes de modificações do tungstato de bismuto, bem como o desenvolvimento de semicondutores em geral para a redução fotoeletroquímica do CO_2 . Também são apresentados os resultados mais recentes na aplicação de líquidos iônicos na captura e conversão do gás carbônico. O Capítulo 4 descreve a etapa de síntese do novo óxido, bem como os resultados obtidos com técnicas de caracterização morfológico-estrutural. O Capítulo 5 apresenta as propriedades eletroquímicas de eletrodos confeccionados com o óxido misto depositado em diferentes substratos. Estes eletrodos foram testados em meio aquoso contendo imidazol como aceptor de elétrons e em meio orgânico contendo o líquido iônico $[\text{P}_{6,6,6,14}][1,2,4\text{-Triz}]$ como eletrólito. No Capítulo 6 são mostrados os resultados dos ensaios de eletrólise realizados nos meios aquoso e orgânico identificando e quantificando, quando possível, os produtos formados. O Capítulo 7 resume os principais resultados e conclusões deste trabalho. Por fim, o Capítulo 8 apresenta sugestões e perspectivas para a continuidade deste trabalho.

Referências

1. http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf.

Acessado em 30/03/2015

2. Grätzel, M. "Photoelectrochemical Cells". *Nature* **414** (2001) 338 – 344

3. Inoue, T.; Fujishima, A.; Konichi, S.; Honda, K. "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders". *Nature* **277** (1979) 637 – 638

4. Krishnan Rajeshwar 2007. "Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry". *Encyclopedia of Electrochemistry*. John Wiley & Sons

5. Janáky, C.; Rajeshwar, K.; de Tacconi, N.R.; Chammanee, W.; Huda, M.N.; "Tungsten-based oxide semiconductors for solar hydrogen generation". *Catalysis Today* **199** (2013) 53 – 64

6. Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. "Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂". *Annu. Rev. Phys. Chem* **63** (2012) 541 – 569

7. Jorge, S. M. A.; de Sene, J. J.; Florentino, A. O. "Photoelectrocatalytic treatment of *p*-nitrophenol using Ti/TiO₂ thin-film electrode". *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **174** (2005) 71 - 75

Capítulo 2

Objetivos

Esta dissertação de Mestrado visa desenvolver um novo fotocatalisador, um semicondutor constituído de um óxido misto de bismuto, tungstênio e prata (referido neste trabalho como “ABW”) para aplicação na reação de redução fotoeletrocatalítica do CO₂. De maneira mais específica, os objetivos deste trabalho incluem:

- Síntese do óxido misto de bismuto, tungstênio e prata (ABW) pelo método hidrotérmico;
- caracterização das propriedades morfológico-estruturais do ABW ;
- Preparação de eletrodos de filme poroso de ABW depositado em vidro revestido com SnO₂:F(vidro-FTO) e em placa de titânio
- estudo das propriedades eletroquímicas dos eletrodos em meio aquoso e orgânico, em soluções saturadas com gás inerte ou CO₂, em iluminação ambiente ou sob irradiação policromática proveniente de um simulador solar;
- avaliação da atividade dos eletrodos de ABW como fotocátodos na reação de redução fotoeletrocatalítica de CO₂ em eletrólises em meio aquoso e orgânico, identificando e quantificando de eventuais produtos formados ao longo do processo.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Este capítulo irá apresentar uma breve revisão bibliográfica associada aos principais temas abordados ao longo do trabalho. Primeiramente, são apresentados os principais dados relativos à modificação do óxido Bi_2WO_6 publicados nos últimos anos, juntamente com um resumo das propriedades eletroquímicas e fotocatalíticas observadas para estes materiais. A seguir, são avaliadas as tendências e os principais resultados descritos na literatura relacionados à redução fotoeletroquímica do CO_2 utilizando semicondutores. Por fim, são revisadas as principais informações relacionadas ao uso de líquidos iônicos na captura e conversão do CO_2 .

3.1. Modificações do Bi_2WO_6 utilizando precursores de prata

Os tungstatos de bismuto têm apresentado resultados promissores quando utilizados como fotocatalisadores em diversos sistemas baseados no aproveitamento da energia solar. O óxido mais simples dessa família, Bi_2WO_6 , é um semicondutor tipo-n com E_g de 2.8 eV que apresenta razoável atividade fotocatalítica para oxidação de poluentes orgânicos sob radiação visível. Este material apresenta estrutura denominada *Aurivillius*¹, com camadas alternadas de Bi_2O_2 e WO_6 .

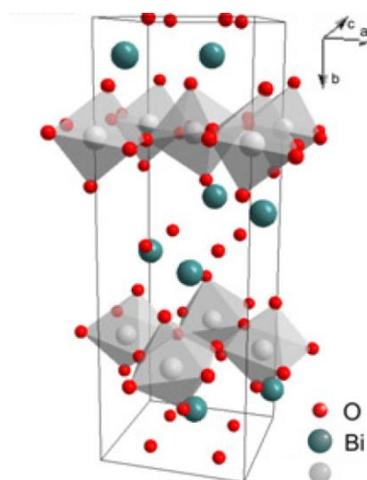


Figura 3.1 Estrutura cristalográfica *Aurivillius*, característica de tungstato de bismuto e seus derivados (adaptado de Patzke e colaboradores¹)

Nos últimos anos alguns trabalhos foram realizados no sentido de modificar a estrutura dos tungstatos de bismuto e, conseqüentemente, suas propriedades fotocatalíticas. A literatura descreve diferentes metodologias para obtenção de tungstatos de bismuto modificados com prata, entre as quais reações de estado sólido (“*solid state reaction*”, SSR), por combustão de soluções precursoras (“*solution combustion synthesis*”, SCS) ou por métodos que utilizam tratamento hidrotérmico²⁻⁴. Para obtenção do material

desejado utilizando o tratamento hidrotérmico, os precursores são mantidos em autoclave sob temperatura moderada, o que garante elevada pressão no meio reacional e favorece o processo de nucleação em detrimento do crescimento dos grãos, resultando em partículas pequenas com estreita distribuição de tamanho.

Rajeshwar e colaboradores investigaram as propriedades de partículas de duas amostras de AgBiW_2O_8 , obtidas pela combustão de soluções precursoras na presença de uréia e reação no estado sólido. Na forma de partículas em suspensão, o SCS- AgBiW_2O_8 apresentou alta atividade fotocatalítica para remoção da coloração de soluções aquosas do corante alaranjado de metila e, para amostras modificadas com nanopartículas de Pt, observou-se a produção de gás de síntese em soluções aquosas de ácido fórmico. No mecanismo proposto, sugeriu-se que o CO resultaria da foto-oxidação do ácido carboxílico enquanto H_2 seria foto-gerado sobre as nanopartículas de Pt. Dentre os trabalhos recentemente publicados, Tang e Ye utilizam prata ao modificar a estrutura do tungstato de bismuto, aumentando significativamente a atividade fotocatalítica no processo de produção de hidrogênio. Porém, ainda não existem resultados publicados que descrevam a utilização destes materiais na redução fotoeletroquímica de CO_2 .

3.2. Redução fotoeletroquímica do CO_2

O aumento da concentração atmosférica de gases estufa, resultando em consequências cada vez mais alarmantes, promove atualmente um grande esforço coletivo de governos, industriais e acadêmicos na busca contínua de soluções para a redução destes níveis, tanto por meio da diminuição das emissões como na captura e conversão dos gases gerados.

No campo da captura e conversão do CO_2 , a redução fotocatalítica deste gás utilizando semicondutores tem se mostrado umas das alternativas mais promissoras: ao mesmo tempo que utiliza a energia solar (virtualmente inesgotável e limpa), é capaz de gerar combustíveis e moléculas de interesse comercial como produto. Em uma célula fotoeletroquímica, os possíveis produtos são monóxido de carbono, formaldeído, metanol, metano, ácido fórmico, etc. a depender do número de elétrons transferidos no processo⁵.

Dentre os inúmeros trabalhos publicados neste campo, o dióxido de titânio, TiO_2 , é indubitavelmente o material mais estudado para esta aplicação⁵⁻⁷. Apesar de ser um semicondutor tipo-n com alta energia de *band gap* ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), o TiO_2 é um material já consagrado em fotocatalise, com suas características muito bem descritas ao longo de

décadas de pesquisa. Dessa forma, grande parte das publicações no campo da redução fotoeletroquímica do CO_2 envolve modificações do dióxido de titânio, no sentido de alterar sua capacidade de absorver luz e o comportamento dos portadores de carga do óxido. O uso do TiO_2 puro como fotocatalisador na redução do CO_2 é reportado no trabalho pioneiro de Inoue e Honda⁸, no qual diferentes semicondutores em suspensão aquosa são irradiados com luz proveniente de simulador solar, observando-se a formação de diferentes produtos na superfície destes materiais.

Halmann e colaboradores⁹, reportam a primeira utilização do TiO_2 na forma de fotocátodo, em estudo no qual se observa a formação de HCOOH (eficiência faradaica de 22%) no fotocátodo de TiO_2 , quando submetido a potencial de -1,84V versus Ag/AgCl , em sistema contendo atmosfera de CO_2 a 8atm. Este resultado continua sendo a maior eficiência observada para a redução do gás carbônico utilizando apenas dióxido de titânio puro⁶.

As principais estratégias de incremento nestas propriedades envolvem reduzir o *band gap* óptico e promover a maior separação dos portadores de carga. Destaque especial é dado para as modificações por meio de heterojunções semicondutor-semicondutor e metal-semicondutor. Mais recentemente, diversos trabalhos têm sido realizados na busca de materiais alternativos ao TiO_2 , em especial semicondutores tipo-p de *band gap* estreito e suas modificações.

3.2.1. Heterojunções semicondutor-semicondutor

Uma das alternativas viáveis para o aumento na eficiência de processos fotoeletroquímicos é a mistura de diferentes fases semicondutoras. Havendo um posicionamento adequado das bandas dos semicondutores presentes na heterojunção, é possível promover caminhos alternativos para os portadores de carga, o que permite novos processos ocorrerem no sistema e evita a recombinação dos portadores de carga no interior do material, favorecendo a transferência de elétrons fotogerados às espécies em solução¹⁰ (**Figura 3.2**).

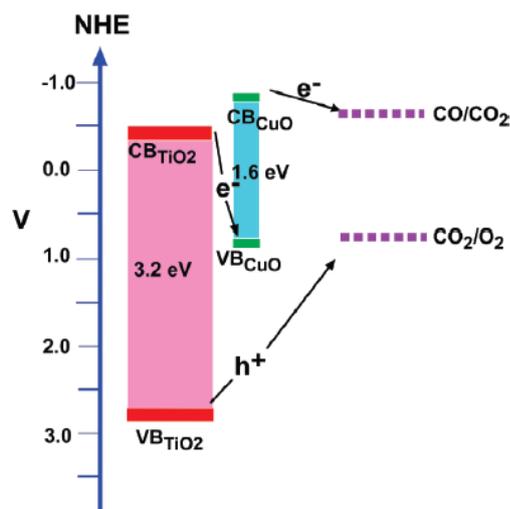


Figura 3.2 Exemplo de heterojunção semicondutor-semicondutor, permitindo a separação de portadores de carga fotogerados. Adaptado de Grimes et al¹⁰

Xu e colaboradores basearam-se nestes conceitos ao sintetizar o material constituído da mistura de fases TiO_2 e Cu_2O , no qual o óxido de cobre(I) de *band gap* 2.0 eV aumenta a região de absorção do fotocatalisador como um todo¹¹. O material, obtido por meio de síntese solvotérmica a 200°C por 40 minutos, com auxílio de microondas, é disperso em reator de vidro. Após aplicação de vácuo, o sistema é preenchido com CO_2 a 80 kPa de pressão e irradiado com lâmpada de arco de xenônio de 300 W de potência. O que se observa é a formação de metano a uma taxa média de $28,4 \text{ ppm} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 7 vezes maior quando comparada à utilização do TiO_2 puro aplicado à fotorredução do CO_2 .

Wang e colaboradores¹² utilizam o mesmo princípio ao sintetizar fotocatalisador baseado na heterojunção $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Neste caso, o material é obtido dispersando os precursores metálicos em uma matriz mesoporosa de sílica, posteriormente submetida a calcinação a 200°C por 6h. Além da elevada área superficial do material obtido, o óxido de cério, que possui energia de banda proibida de 2,16 eV, é capaz de aumentar a absorção da radiação solar. O material obtido é utilizado como fotocatalisador na redução do CO_2 disperso em reator de aço inoxidável submetido a 130kPa de pressão da mistura $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 95:5. Comparando-se com o uso de TiO_2 puro, observa-se aumento de 9,5 vezes e 2,4 vezes na formação de metano e monóxido de carbono, respectivamente. Após 6 horas de irradiação, observa-se valores de até $12 \text{ mmol CH}_4 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $70 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

3.2.2. Heterojunções metal-semicondutor

A incorporação de nanopartículas metálicas à estrutura do semicondutor também se apresenta como alternativa promissora no incremento de propriedades fotocatalíticas. Estas “ilhas” metálicas (mais comumente Pt, Au, Ag e Cu) são capazes de acomodar elétrons promovidos para a banda de condução do semicondutor, atuando como uma armadilha de elétrons (**Figura 3.3**), aumentando o tempo de vida dos portadores de carga gerados⁷. Além disso, são capazes de ampliar o espectro de absorção do sistema, em decorrência do fenômeno de ressonância dos plasmons de superfície⁵.

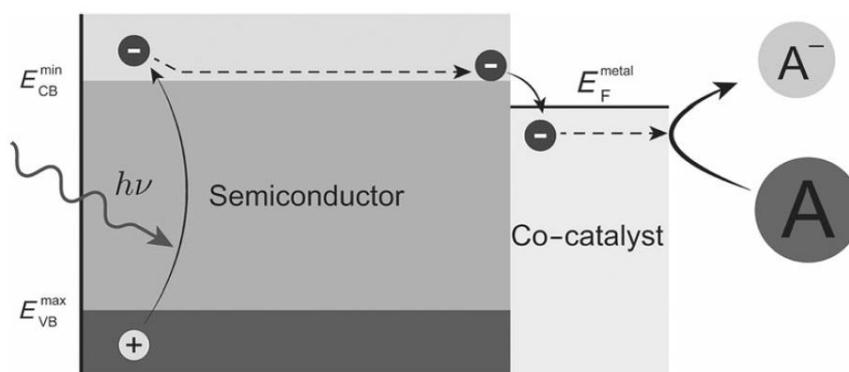


Figura 3.3 Transferência de elétrons foto-gerados em um semicondutor a um co-catalisador metálico, favorecendo a transferência destes elétrons a espécies em solução, em detrimento da recombinação dos portadores de carga. Adaptado de Stolarczyk⁷.

Alguns exemplos relatados na literatura demonstram o aumento na performance resultante da modificação com nanopartículas metálicas. Rasko e colaboradores¹³ são os primeiros a relatarem a formação do ânion radical $\cdot\text{CO}_2^-$ na conformação angular, o que representa a etapa com maior barreira energética no processo de redução do gás carbônico.

Liu e colaboradores precipitam espécies contendo Cu^{2+} na superfície do TiO_2 , posteriormente submetido a tratamento térmico em atmosfera redutora, resultando na formação de nanopartículas de cobre metálico na superfície do semicondutor¹⁴. O resultado é o aumento da formação de CH_4 em cerca de 189 vezes, comparando-se com o dióxido de titânio puro. Foram observadas taxas de formação de CH_4 e CO com picos de até 1,6 e 7,0 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Porém, após 2h de irradiação é observado rápido decréscimo destas taxas, indicando instabilidade do material ao longo do processo fotocatalítico.

Wang e colaboradores incorporam nanopartículas de Pt à estrutura do TiO_2 . Neste estudo, os autores conseguem atingir taxas de formação de metano com valores acima de 1300 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, utilizando o óxido modificado na forma de filme, irradiado com

lâmpada de Xe de 400 W. A eficiência obtida em alguns casos chega a ser 124 vezes maior quando comparada ao TiO₂ puro¹⁵.

Ishitani e colaboradores reportam a tendência geral de incremento na atividade fotocatalítica do CO₂ por nanopartículas metálicas¹⁶, na qual a eficiência de fotoconversão diminui na ordem Pt > Rh > Pt > Au > Cu > Ru, baseando-se na formação de metano e ácido acético a partir de suspensões aquosas de TiO₂ modificado.

3.2.3. Fotocatalisadores não baseados em TiO₂

A pesquisa em fotocatalisadores não baseados em TiO₂ está concentrada majoritariamente em semicondutores tipo-p baseados em silício, gálio, germânio e tungstênio, além de materiais baseados em carbono⁵. O desenvolvimento de novos óxidos cria não só a possibilidade de descoberta novos materiais com menor energia de *band gap*, mas também entender e controlar a seletividade e eficiência dos semicondutores.

Junfu e colaboradores reportam a utilização de fotocátodos de p-Si em sistema aquoso sob irradiação proveniente de lâmpada de tungstênio¹⁷, observando máxima eficiência faradaica para a redução do CO₂ no potencial de -1,2 V vs SCE.

Sears e colaboradores relatam a fotorredução do gás carbônico em eletrodos de GaAs tipo n e tipo p¹⁸. A formação de metanol com eficiência faradaica próxima de 100% é obtida polarizando o fotocátodo a -0,8 V vs Ag/AgCl. Porém, é possível a detecção de H₃COH formado mesmo sem qualquer valor de corrente, fenômeno este que é associado à corrosão do semicondutor em solução.

Bocarsly e seu grupo de pesquisa avaliaram a utilização de Fe₂S como eletrodo de trabalho na redução fotoeletroquímica do dióxido de carbono¹⁹. A importância deste trabalho está não só no fato de exemplificar diferentes métodos de análise para a avaliação da capacidade de um material atuar como um fotocátodo, mas também na descrição da utilização de imidazol em solução aquosa como agente aceptor de elétrons, participando do mecanismo de redução do CO₂ na forma radicalar, alterando a conformação da molécula de CO₂ e reduzindo a barreira de energia para a redução do mesmo. De fato, a utilização de aminas heterocíclicas foi reportada inicialmente pelo mesmo grupo, em estudos que avaliaram a utilização de piridina como aceptor de elétrons em solução, promovendo a redução do gás carbônico a metanol²⁰.

A redução direta de CO₂ a metanol envolve 6 elétrons, com potencial padrão de -0,52 V vs. SCE. Barton e Bocarsly obtiveram a produção de metanol sobre eletrodo de GaP irradiado em solução aquosa contendo piridina, saturada com CO₂. Entre -0,2 a -0,5 V, a densidade de corrente variou de 0,2 a 0,9 mA cm⁻²; em condições com correntes mais intensas, o desprendimento de H₂ resulta em menor eficiência na produção de metanol. Relata-se que a espécie eletroativa, o *piridinium*, complexa com o CO₂, resultando em alta eficiência na geração de metanol.

3.3 Líquidos Iônicos na redução do CO₂

O processo de redução eletrocatalítica do dióxido de carbono em sistemas aquosos se apresenta como uma das alternativas mais interessantes, não só pelo baixo custo, mas também por não apresentar toxicidade e problemas de biodegradabilidade. Porém, a maior limitação para sistemas aquosos é a baixíssima solubilidade do CO₂ em água (cerca de 33 mmolL⁻¹). Para superar essa barreira, a utilização de líquidos iônicos (IL, de “ionic liquid”) para captura e conversão de gás carbônico tem se mostrado uma das mais viáveis alternativas. Os ILs apresentam valores excepcionais de solubilidade de CO₂ e alta condutividade, além destas vantagens, são pouco nocivos ao meio ambiente, quando comparados com solventes orgânicos convencionais^{21,22}.

Definem-se como líquidos iônicos os sais orgânicos com ponto de fusão inferior a 100°C. Diversos ILs vêm sendo estudados na literatura para as mais variadas aplicações, destacando-se a biocatálise, catálise orgânica assimétrica, eletrocatalise, síntese de nanopartículas metálicas, entre outras. Suas estruturas moleculares interferem diretamente em propriedades como viscosidade, condutividade, hidrofobicidade e capacidade de captura de CO₂. A **Figura 3.4** mostra alguns dos tipos mais comuns de líquidos iônicos descritos na literatura.

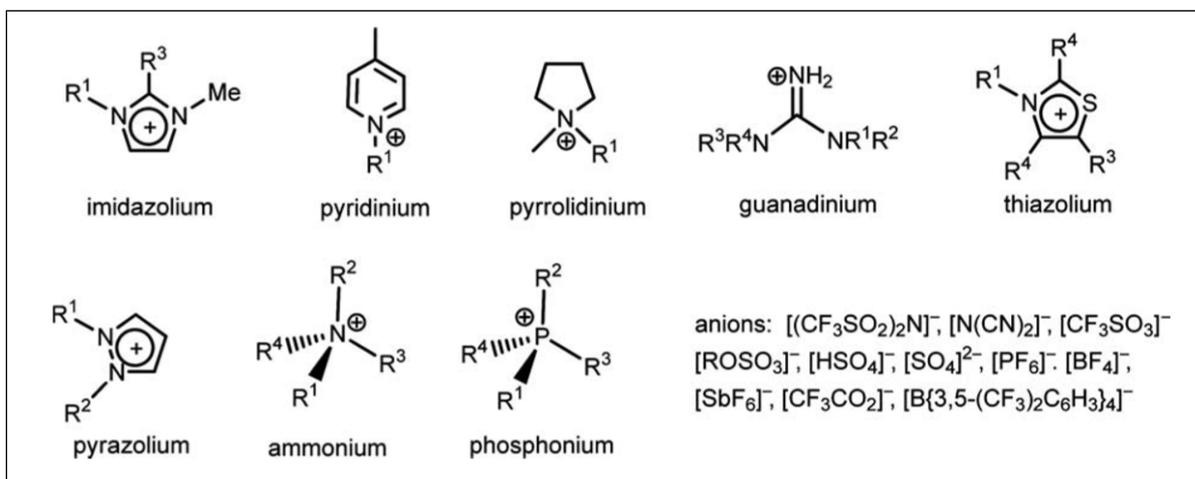


Figura 3.4. Estruturas dos principais ânions e cátions constituintes de líquidos iônicos descritos pela literatura; adaptado de Hardacre e Parvulescu²³

Por apresentarem, em geral, longas cadeias orgânicas, a elevada capacidade de captura de gás carbônico é esperada para esses materiais. Porém, é possível ainda que a estrutura do cátion, do ânion ou de ambos permita que a solubilidade do CO₂ seja ainda maior, por meio da captura envolvendo reações ácido-base entre o líquido iônico e o dióxido de carbono. Neste caso, o CO₂ se liga covalentemente ao líquido iônico utilizado, resultando em um complexo no qual é convertido de sua forma linear para uma conformação angular, o que diminui a barreira de ativação para a transferência de múltiplos elétrons à molécula²⁴. Estes líquidos iônicos, chamados *superbases*, promovem uma grande diminuição no sobrepotencial necessário para se atingir a redução eletroquímica do dióxido de carbono.

Recentemente, Hardacre e colaboradores²⁵ sintetizaram e avaliaram a capacidade de captura do CO₂ pelo líquido iônico superbásico [P_{6,6,6,14}][1,2,4-Triz]. A elevada solubilidade do gás carbônico neste meio, combinado à formação de um complexo com o CO₂ que apresenta forma angular, torna este IL um candidato promissor para a utilização na fotorredução do dióxido de carbono. Estudos eletroquímicos e a realização de eletrólises usando este composto em solução são alternativas para avaliar sua eficiência na redução do dióxido de carbono.

Dessa forma, o uso desta classe de materiais associado ao desenvolvimento de novos semicondutores tipo-p baseados no tungstato de bismuto se mostra como alternativa promissora na busca de sistemas mais eficientes para a redução fotoeletroquímica do dióxido de carbono.

Referências

1. Zhou, Y.; Vuille, K.; Andre, H.; Patzke, G. R. "Studies of Nanostructured Bi_2WO_6 : Convenient Hydrothermal and TiO_2 -Coating Pathways". *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635** (2009) 1848 – 1855.
2. de Tacconi, N. R.; Timaji, H. K.; Chanmanee, W.; Huda, M. N.; Sarker, P.; Janaky, C.; Rajeshwar, K. "Photocatalytic generation of syngas using combustion-synthesized silver bismuth tungstate". *ChemPhysChem* **13** (2012) 2945-2955.
3. Tang, J.; Ye, J. "Correlation of crystal structures and electronic structures and photocatalytic properties of the W-containing oxides". *J. Materials Chemistry* **15** (2005) 4246 – 4251
4. Zhou, Y.; Zhang, Q.; Lin, Y.; Antonova, E.; Bensch, W.; Patzke, G. R. "One-step hydrothermal synthesis of hierarchical $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composites: *In situ* growth monitoring and photocatalytic activity studies". *Science China* **56** (2013) 435 – 442
5. Marszewski, M., Cao, S., Yu, J. Jaroniec, M. "Semiconductor-based photocatalytic CO_2 conversion". *Mater. Horiz.* **2** (2015) 261 - 278
6. Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. "Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO_2 ". *Annu. Rev. Phys. Chem* **63** (2012) 541 – 569
7. Schmidt-Mende, L., Stolarczyk J. K., Habisreutinger, S. N. "Photocatalytic reduction of CO_2 on TiO_2 and other semiconductors". *Angew. Chem. Int.* **52** (2013) 7372 - 7408
8. Inoue, T.; Fujishima, A.; Konichi, S.; Honda, K. "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders". *Nature* **277** (1979) 637 – 638
9. Halmann, M., Aurian-Blajeni, B. "Electrochemical reduction of carbon dioxide at elevated pressure on semiconductor electrodes in aqueous solution". *J. Electroanal. Chem.* **375** (1994) 379 - 382
10. Roy, S., Varghese, O., Paulose, M., Grimes, C. "Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons". *ACS Nano* **4** (2010) 1259 - 1278

11. Xu, H., Ouyang, S., Liu, L., Wang, D., Kako, T., Ye, J. "Porous-structured Cu₂O/TiO₂ nanojunction material toward efficient CO₂ photoreduction". *Nanotechnology* **25** (2014) 1 - 8
12. Wang, Y., Li, B., Zhang, C., Cui, L., Kang, S., Li, X., Zhou, L. "Ordered mesoporous CeO₂-TiO₂ composites: Highly efficient photocatalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation". *App. Catal. B: Environ.* **130** (2013) 277 - 284
13. Rasko, J., Solymosi, F. "Infrared spectroscopic study of the photoinduced activation of CO₂ on TiO₂ and Rh/TiO₂ Catalysts". *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 7147 - 7152
14. Liu, L., Gao, F., Zhao, H., Li, Y. "Tailoring Cu valence and oxygen vacancy in Cu/TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ photoreduction efficiency". *App. Catal. B: Environ.* **134** (2013) 349 - 358
15. Wang, W., An, W., Ramalingam, B., Mukherjee, S., Niedzwiedski, D., Gangopadhyay, S., Biswas, P. "Size and structure matter: Enhanced CO₂ photoreduction efficiency by size-resolved ultrafine Pt nanoparticles on TiO₂ single crystals". *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 11276 - 11281
16. Ishitani, O., Inoue, C., Suzuki, Y., Ibusuki, T. "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by an aqueous suspension of metal deposited TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **72** (1993) 269 - 271
17. Junfu, L., Baozhu, C. "Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide on a p+/p-Si photocathode in aqueous electrolyte". *J. Electroanal. Chem.* **324** (1992) 191 - 200
18. Sears, W., Morisson, S., "Carbon dioxide reduction on gallium arsenide electrodes". **89** (1985) 3295 - 3298
19. 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. "Comparative study of imidazole and piridinium catalyzed reduction of carbon dioxide at illuminated iron pyrite electrodes". *ACS Catal*, **2** (2012), 1684-1692.
20. Barton, E., Rampulla, D., Bocarsly, A. "Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell". *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 6342 - 6344
21. Rogers, R. D.; Seddon, K. R. "Ionic Liquids – Solvents of the Future?" *Science* **302** (2003) 792 – 793

22. Sun, L.; Ramesha, G.; Kamat, P.; Brennecke, J. F. "Switching the Reaction Course of Electrochemical CO₂ Reduction with Ionic Liquids". *Langmuir* **30** (2014) 6302 – 6308
23. Christopher Hardacre, Vasile Parvulescu, 2014. "Catalysis in Ionic Liquids: From Catalyst Synthesis to Application". RSC Catalysis Series n° 15. The Royal Society of Chemistry
24. Rosen, B.; Salehi-Khojin, A.; Thorson, M.; Zhu, W.; Whipple, D.; Kenis, P. J. A.; Masel, R. I. "Ionic Liquid-Mediated Selective Conversion of CO₂ to CO at low overpotentials". *Science* **334** (2011) 643 – 644
25. Taylor, S. F. R.; McCrellis, C.; McStay, C.; Jacquemin, J.; Hardacre, C.; Mercy, M. Bell, R.; de Leeuw, N. H. "CO₂ Capture in Wet and Dry Superbase Ionic Liquids". *J. Sol Chem.* **44** (2015) 511 – 527

Capítulo 4

Síntese e caracterização do óxido misto de Ag, Bi e W

4.1. Introdução

Neste capítulo será descrito o método de síntese utilizado para a obtenção do óxido ABW, bem como os resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização utilizadas. Estes resultados são comparados com a literatura relacionada às modificações do tungstato de bismuto

4.2. Parte experimental

A síntese do semicondutor foi realizada pelo método hidrotérmico, partindo-se de soluções aquosas dos precursores de cada metal.

Etapa 1 – Inicialmente, prepararam-se as soluções dos precursores: (i) AgNO_3 0,2 M em HNO_3 3,2 M aquoso; (ii) Na_2WO_4 0,2 M em água e (iii) $\text{Bi}_5\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_{22}$ 0,2 M em etilenoglicol + HNO_3 3,2 M (proporção entre a solução de HNO_3 e etilenoglicol de 2:5). A seguir, em um erlenmeyer, misturou-se 10 mL da solução de AgNO_3 e 10 mL da solução de bismuto à temperatura ambiente. Sob agitação magnética, adicionou-se 20 mL da solução de Na_2WO_4 gota a gota. Após a adição das primeiras gotas, observou-se a ocorrência de leve turbidez. Após 1 mL adicionado, a turbidez tornou-se forte e permanente. A seguir, com o sistema ainda sob agitação, iniciou-se o procedimento de ajuste de pH. NaOH sólido, previamente triturado em almofariz, foi adicionado lentamente à solução até que fosse atingido pH na faixa de valores entre 4,0 e 5,0.

Etapa 2 – Após o ajuste de pH, a suspensão obtida foi transferida para autoclave e mantida a 200°C por 24h. Após resfriamento, o material em suspensão foi submetido a ciclos de lavagem com água e centrifugação, com a finalidade de remover íons que eventualmente não foram incorporados à estrutura cristalina do material.

Após secagem em estufa, obteve-se um material em forma de pó e coloração cinza. Após processo de calcinação a 350 °C durante 30 minutos e a 450 °C durante 30 minutos, o material apresentou coloração roxa.

As análises de MEV foram realizadas para filmes finos do material depositado em vidro-FTO, em equipamento modelo *JSM 6360-LV* da empresa JEOL Ltd.

Nas análises de DRX, o material foi analisado em equipamento Shimadzu XRD 7000, em $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$), utilizando valores de 2θ na faixa de 5° a 50°. O refinamento dos dados foi realizado no software GSASII (General Structure Analysis System-II Crystal

Structure Refinement), aplicando o método de Rietveld para refinamento matemático da estrutura.

As análises de reflectância difusa na região do UV-Vis foram realizadas em espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR.

4.3. Resultados e discussão

Após o tratamento hidrotérmico a 200 °C por 24 h de soluções precursoras de prata, tungstênio e bismuto, seguido por lavagem com água, centrifugação e secagem em estufa, foram obtidas partículas de cor cinza, material referido a partir deste ponto como “ABW”. A **Figura 4.1** mostra imagens obtidas por MEV para partículas de ABW depositadas sobre uma lâmina de vidro.

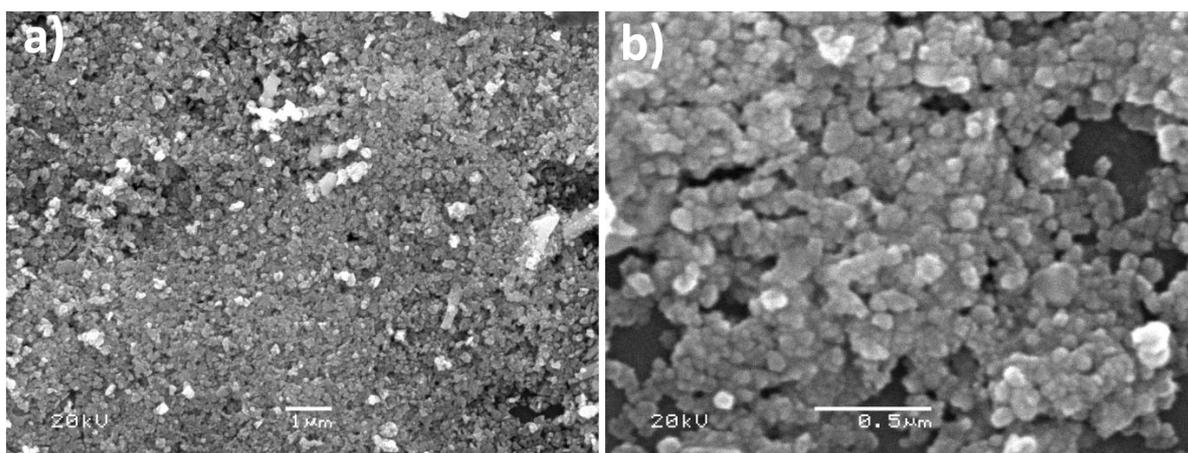


Figura 4.1. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as partículas de ABW obtidas após a síntese hidrotérmica, em diferentes magnitudes.

Nota-se a formação de material granular, com tamanho de partícula uniforme, inferior a 100 nm.

A **Figura 4.2** mostra o difratograma obtido para as partículas de ABW e os sinais de padrões de referência JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para os possíveis produtos formados nesta síntese.

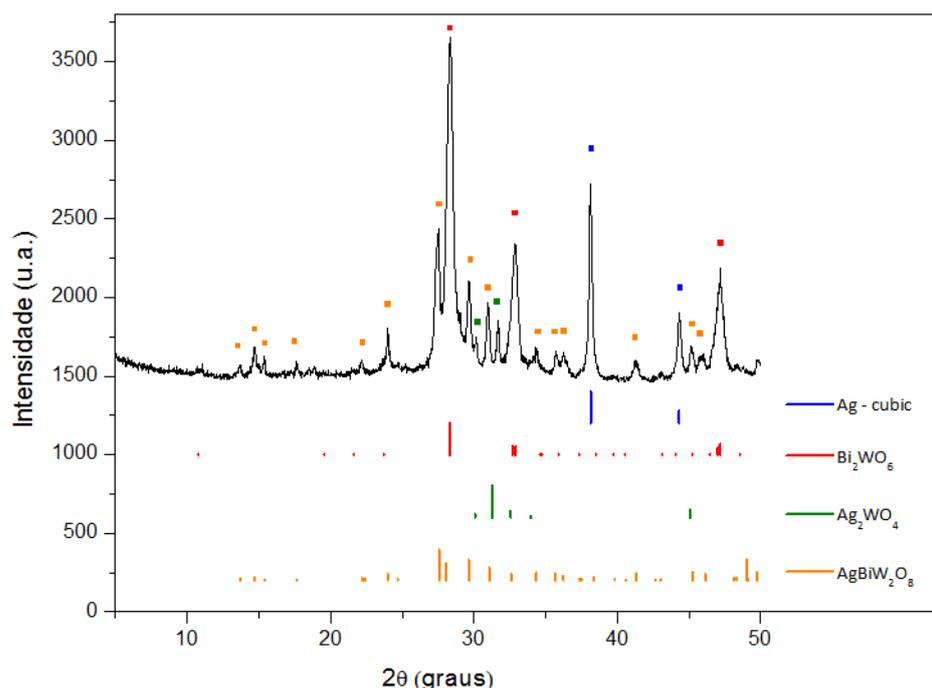


Figura 4.2. Difratoograma de raios-X para partícula de ABW e padrões JCPDS dos possíveis produtos da síntese.

É possível observar a presença da fase AgBiW_2O_8 , além da formação de fases constituídas por prata metálica e Bi_2WO_6 .

Aplicando-se tratamento matemático de Rietveld sobre os dados obtidos nesta análise foi possível estimar a quantidade relativa de cada uma das fases presentes no material*. Considerando-se o número de celas unitárias de cada fase, constata-se que a fase AgBiW_2O_8 corresponde a aproximadamente 8,1% do material obtido. As fases majoritárias são Bi_2WO_6 e Ag^0 , que corresponde a 22,2% e 69,7%, respectivamente. A fase minoritária, Ag_2WO_4 , não pôde ser quantificada com um valor de desvio aceitável. Os detalhes referentes ao tratamento matemático para a simulação da estrutura cristalina estão apresentados em anexo.

Tabela 4.1. Quantificação das fases presentes na amostra de ABW estimada por refinamento do difratograma de raios-X obtido para um filme da amostra depositado em vidro-FTO seguido por calcinação

Fase	Composição relativa em massa (%)	Volume de cela unitária difratado (%)
AgBiW_2O_8	$22,25 \pm 0,01$	$8,11 \pm 0,01$
Bi_2WO_6	$52,36 \pm 0,02$	$22,21 \pm 0,01$
Ag^0	$25,392 \pm 0,004$	$69,68 \pm 0,01$

* Análises realizadas pela doutorando Kelin Tasca (grupo de pesquisa do Prof. Dr. Carlos Giles, IFGW – UNICAMP)

A literatura ainda apresenta poucos relatos da síntese e propriedades de tungstato de bismuto modificado com prata. Em um dos relatos, Patzke e colaboradores realizaram procedimento similar ao utilizado neste trabalho, tendo misturado soluções dos precursores com etilenoglicol e ácido acético, seguido por tratamento hidrotérmico em diferentes condições de tempo e temperatura¹. Após lavagem análises revelaram que o material era constituído apenas por Bi_2WO_6 e Ag^0 . Provavelmente, o uso de etilenoglicol em excesso promoveu a redução completa dos íons Ag^+ presentes no meio reacional à prata metálica (razão molar de $\text{Ag}:\text{EG}$ de $\sim 1:715$). Rajeshwar e colaboradores descreveram a síntese do óxido misto de bismuto, tungstênio e prata por dois métodos distintos². Na síntese em estado sólido, (*solid state reaction*, SSR) misturou-se Ag_2O , Bi_2O_3 e WO_3 ; no método de síntese por combustão (“*solution combustion synthesis*”, SCS), uma solução contendo os precursores metálicos e ureia (o combustível) sofre ignição. Nos difratogramas de raios-X obtidos para os produtos resultantes de ambos os métodos observaram apenas a presença da fase AgBiW_2O_8 . O fato de não se observar prata metálica como uma das fases constituintes explica-se pela ausência de etilenoglicol como agente redutor dos íons Ag^+ . O mesmo perfil cristalográfico, sem a presença de prata metálica, é observado por Tang e Ye, utilizando-se síntese em estado sólido.³

A **Figura 4.3** apresenta o espectro de absorção do ABW calcinado, obtido em análises de reflectância difusa na região do UV-Vis.

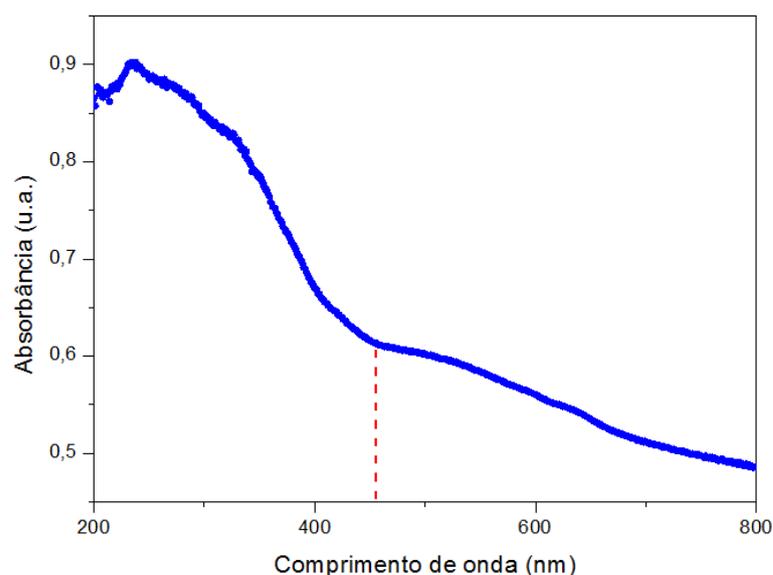


Figura 4.3. Espectro de absorção na região do UV-Vis obtido por reflectância difusa para partículas de ABW obtidas por tratamento hidrotérmico após calcinação a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Considerando que a amostra de ABW consiste de uma mistura de óxidos e prata metálica, não é possível estimar o E_g utilizando-se funções do tipo Kubelka-Munk

representadas em gráficos de Tauc. O espectro de absorbância revela que o material apresenta considerável absorção em uma ampla faixa do espectro, intensificada para radiação com comprimento de onda inferior a 455 nm. Este valor corresponde a fótons de aproximadamente 2.73 eV, valor similar aos de E_g relatados na literatura para amostras de AgBi_2WO_8 obtidas pelos métodos SCS e SRS (2.74 e 2.77 eV, respectivamente)². Deve ser ressaltado que o ABW absorve radiação correspondente à luz visível, o que torna possível o aproveitamento de uma região mais ampla do espectro eletromagnético – propriedade de grande interesse em aplicações envolvendo fotocatalise.

O perfil de absorção do material também pode oferecer informações sobre a forma com a qual ocorreu a modificação do tungstato de bismuto pelo precursor de prata. Patzke e colaboradores associam a presença de uma “cauda” de absorção a efeitos de plasmons de superfície de nanopartículas de prata (490 – 530nm)¹, enquanto Rajeshwar e colaboradores não observam tal fenômeno, devido à ausência de prata metálica na estrutura do material¹. Dessa forma, o perfil observado na Figura 6 está em concordância com a presença de prata metálica observada no difratograma de raios-X e os efeitos de plasmons de superfície esperados.

A presença de nanopartículas metálicas em semicondutores, em especial de metais mono- e divalentes, e seus efeitos nas propriedades fotocatalíticas são bem descritas na literatura. Kumar e colaboradores descrevem detalhadamente a interação das diferentes fases nestes casos, nos quais a energia dos plasmons de superfície pode aumentar a taxa de excitação dos elétrons nas fases semicondutoras vizinhas, além de induzirem mecanismos de reação inacessíveis nas fases semicondutoras puras⁴.

Referências

1. Zhou, Y., Zhang, Q., Lin, Y., Antonova, E. Bensch, W., Patzke, G. "One-step hydrothermal synthesis of hierarchical Ag/Bi₂WO₆ composites: *In situ* growth monitoring and photocatalytic activity studies". *Sci China Chem* **56** (2013), 435 - 442
2. Tacconi, N., Timmaji, H., Chanmanee, W., Huda, M., Sarker, P., Janaky, C., Rajeshwar, K. "Photocatalytic generation of syngas using combustion Synthesized silver bismuth tungstate". *ChemPhysChem* **13** (2012), 2945 – 2955
3. Tang, J. Ye, J. "Correlation of crystals structures and electronic studies and photocatalytic properties of W-containing oxides". *J. Mater. Chem.* **15** (2005), 4246–4251
4. Kumar, B., Llorente, M., Froehlich, J., Dang, T., Sathrum, A., Kubiak, C. "Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂". *Annu. Rev. Phys. Chem* **63**(2012), 541 – 69

Capítulo 5

Propriedades eletroquímicas dos eletrodos de ABW

5.1. Introdução

Os eletrodos porosos de ABW foram avaliados quanto às suas propriedades eletroquímicas em diferentes meios (aquoso e orgânico, utilizando líquidos iônicos). As análises realizadas visam obter informações quanto à capacidade do material em ser eficiente como fotocátodo na redução do CO₂, bem como obter os valores de potencial adequados para a execução posterior da conversão do CO₂ por meio de eletrólise.

5.2. Parte experimental

Os experimentos em fase aquosa foram realizados utilizando água Milli-Q (Millipore QPACK 1), Na₂SO₄ anidro grau P.A. (Synth) e imidazol P.A. (Sigma-Aldrich). Os eletrodos foram preparados pela deposição de um filme poroso de partículas de ABW sobre substratos condutores; utilizaram-se placas de titânio metálico (Aldrich, 99,7%) ou vidro revestido com um filme condutor de SnO₂:F, vidro-FTO (Solaronix S. A., Autobonne, Switzerland 10 Ω/sq).

Inicialmente, partículas do ABW foram adicionadas a uma solução de PEG 20000 em água e trituradas em almofariz (composição relativa de ABW:PEG:H₂O de 10:30:60 em massa); a seguir, a suspensão obtida foi mantida sob agitação magnética. Uma alíquota da suspensão foi então depositada sobre o substrato, utilizando fita adesiva para definir a espessura e a área (método “*doctor blade*”), resultando em um filme fino e homogêneo. O substrato com o semicondutor depositado foi submetido a processo de calcinação, sendo aquecido em forno a partir da temperatura ambiente (10°C min⁻¹) e mantido a 350°C por 30 minutos e, a seguir, mantido por 450°C por 30 minutos.

A superfície dos eletrodos foi examinada por microscopia eletrônica de varredura, em equipamento modelo *JSM 6360-LV* da empresa JEOL Ltd.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram investigadas nos laboratórios do IQ-Unicamp e do “Centre for Theory and Application in Catalysis” - *CenTACat*, na Queen’s University Belfast, Reino Unido.

As análises eletroquímicas desenvolvidas no IQ-Unicamp foram realizadas utilizando-se equipamento *PGSTAT 128N*, fabricado pela Autolab. Para os experimentos sob irradiação, utilizou-se um simulador solar construído com uma lâmpada *Sylvania Metalarc HS-THX* como fonte de radiação policromática. Nas condições utilizadas, a intensidade da radiação corresponde a 150 mW cm⁻². Os experimentos foram realizados

em célula eletroquímica de compartimento único, com capacidade para 25 mL, com janela de vidro óptico. Utilizaram-se eletrodos de ABW com área ativa (geométrica) de 1,0 cm², irradiados frontalmente. Como contraeletrodo (CE), utilizou-se um fio de platina (em forma de anel), posicionado ao redor do eletrodo de ABW. Imediatamente antes de cada série de análises, o CE foi colocado em H₂SO₄ concentrado por 5 minutos e enxaguado exaustivamente com água destilada. Como eletrodo de referência, utilizou-se Ag/AgCl (em KCl 3M) posicionado em capilar de Luggin. Estes experimentos foram realizados em solução aquosa, utilizando-se Na₂SO₄ 0,1M como eletrólito de suporte. Para obter a saturação com CO₂ ou N₂, o sistema foi borbulhado durante 60 minutos e, após este período, o fluxo de gás foi mantido sobre a solução, garantindo a saturação ao longo dos experimentos e evitando a redissolução de oxigênio atmosférico. Em todas as análises de voltametria cíclica são exibidos o 4^o ciclo de análise, situação na qual os voltamogramas consecutivos se sobrepõem.

Nos experimentos com líquidos iônicos realizados no laboratório CenTACat utilizou-se célula eletroquímica de compartimento único, CE de platina e eletrodo de referência Ag/[bmim][NO₃]/AgNO₃ 0,01M (bmim: 1-butil-3-metilimidazol). Para os experimentos sob irradiação, utilizou-se lâmpada General Electric F8W/35. A saturação do sistema com CO₂ foi realizada borbulhando a solução com fluxo de gás carbônico durante 60 minutos. Os materiais utilizados nestes experimentos foram mantidos em atmosfera seca e manipulados no interior de uma câmara seca ("glove box"). Estes experimentos foram realizados em solução contendo 0,1M de líquido iônico e 0,7M H₂O em acetonitrila. Os voltamogramas foram obtidos a uma velocidade de varredura de 20mV/s. Para cada caso, é mostrado apenas o 4^o ciclo de varredura. Estes ensaios foram realizados para o eletrodo de filme poroso do óxido semiconductor ABW e também para diferentes eletrodos metálicos (platina, prata), além de carbono vítreo.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Morfologia dos eletrodos de ABW

A superfície dos eletrodos obtidos pela deposição de um filme de ABW foi analisada por MEV. Na **Figura 5.1**, as imagens obtidas indicam um filme de estrutura porosa de partículas interconectadas, que apresentam bom recobrimento do substrato. A comparação com as imagens obtidas para o filme não calcinado revela um pequeno aumento no tamanho das partículas, o que é esperado devido a algum grau de coalescência promovido pelo aquecimento.

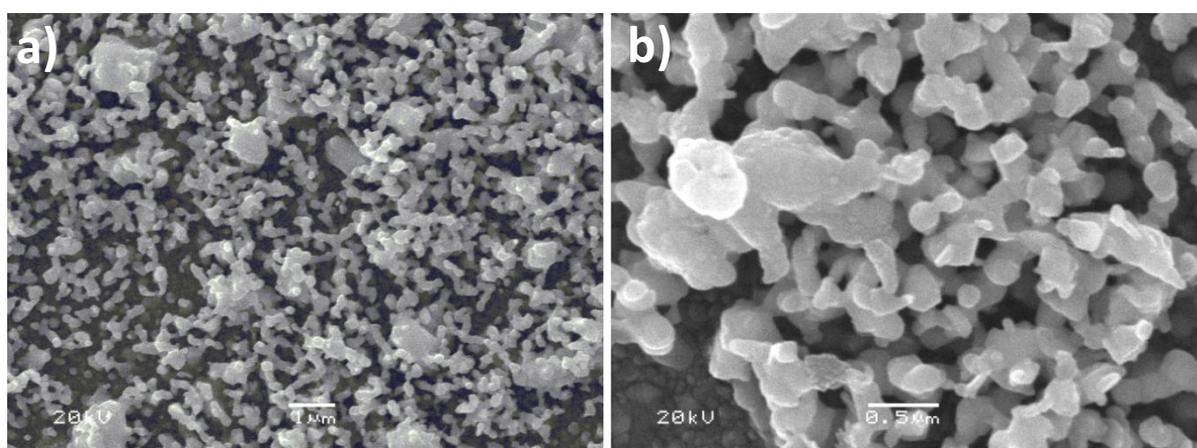


Figura 5.1. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para filme de ABW depositado sobre vidro FTO em diferentes magnitudes de aumento

5.3.2. Propriedades eletroquímicas dos eletrodos de ABW em meio aquoso

As propriedades eletroquímicas do ABW foram investigadas para eletrodos de 1,0 cm² de área ativa, em solução aquosa, de Na₂SO₄ 0,1M como eletrólito de suporte. A **Figura 5.2** apresenta o voltamograma cíclico registrado para o eletrodo de vidro-FTO|ABW em eletrólito suporte saturado com N₂, na ausência de luz. O voltamograma foi registrado a partir do potencial de circuito aberto ($V_{OC} \sim +0.17$ V) com varredura no sentido anódico a 20 mV/s.

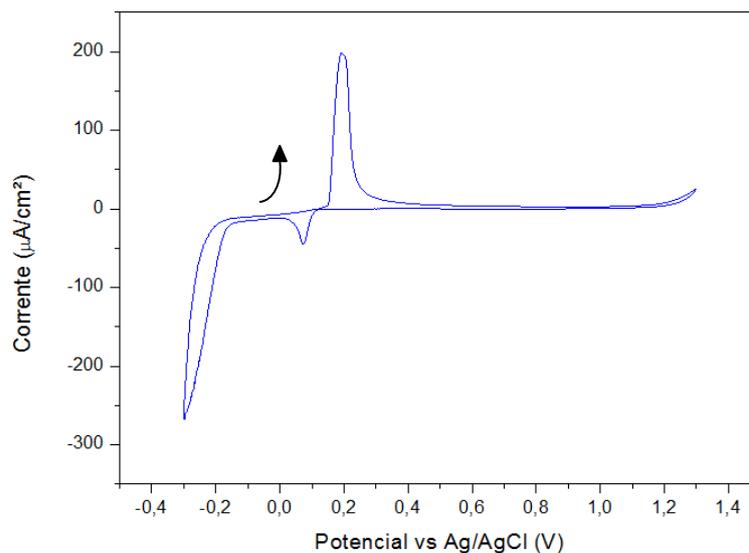


Figura 5.2. Voltamograma cíclico, a 20 mV/s , para eletrodo de vidro-FTO|ABW em solução aquosa 0,1M Na₂SO₄ saturada com N₂, na ausência de irradiação.

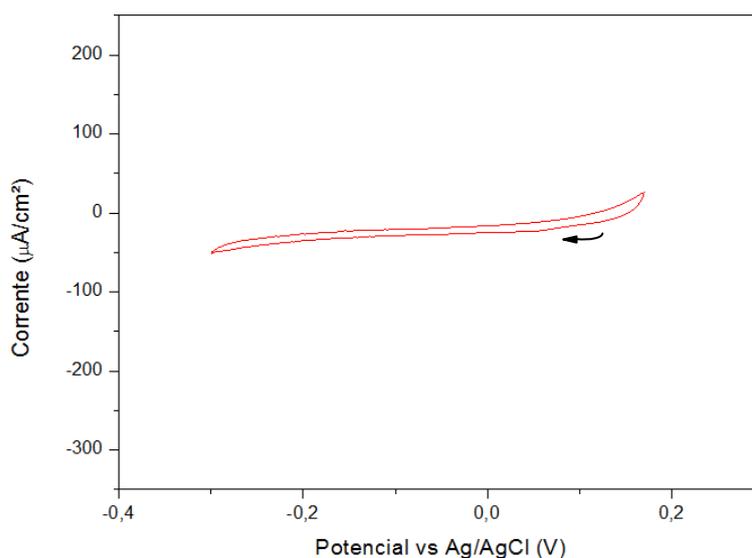


Figura 5.3. Voltamograma cíclico, a 20 mV/s , para eletrodo de vidro-FTO|ABW em solução aquosa 0,1M Na₂SO₄ saturada com N₂, na ausência de irradiação: janela de potencial somente na região catódica.

Neste experimento, no qual a varredura se inicia partindo para valores de potencial acima do V_{oc} , observa-se um intenso pico de oxidação em +0.20 V; o sistema apresenta então valores de corrente inferiores a $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ até aproximadamente +1.2 V, quando se inicia a reação de desprendimento de O₂. Ao inverter o sentido da varredura, observa-se primeiramente um pico de redução em +0,07 V e, para valores mais negativos de potencial, o aumento da corrente catódica a partir de -0.2 V.

Estes processos de redução não são observados quando o eletrodo é submetido apenas a potenciais negativos em relação ao potencial de circuito aberto (**Figura 5.3**).

Dessa forma, qualquer processo redox adicional observado em análises realizadas apenas em regiões catódicas poderá ser associado a espécies presentes em solução.

Na Fig. 5.2, os picos de oxirredução observados em + 0,2 V e -0,07 V podem ser associados à presença de compostos de prata no ABW. Unal e colaboradores observaram um perfil eletroquímico similar para diferentes óxidos lamelares contendo prata em sua composição¹. Naquele trabalho, diferentes materiais foram fabricados por deposição *layer-by-layer*, inserindo complexos de íons Ag^+ entre as lamelas. O par redox observado em torno de +0.1V versus Ag/AgCl foi associado à oxidação e redução destas espécies. O segundo processo catódico, observado em torno de -0.2V (Fig. 5.2) também foi verificado para AgMnO ¹, porém, nenhum mecanismo foi proposto com detalhes na literatura.

Em razão do interesse em avaliar a atividade do eletrodo de ABW como foto-catodo para promover a reação de redução do CO_2 , investigaram-se suas propriedades fotoeletroquímicas em eletrólito de suporte, em valores de potencial negativos em relação ao V_{OC} . A **Figura 5.4** mostra o perfil corrente-potencial obtido por voltametria linear (1 mV/s) sob irradiação intermitente em intervalos de 30 s para um eletrodo de filme poroso de ABW suportado em vidro-FTO em solução aquosa contendo Na_2SO_4 0,1M saturada com N_2 .

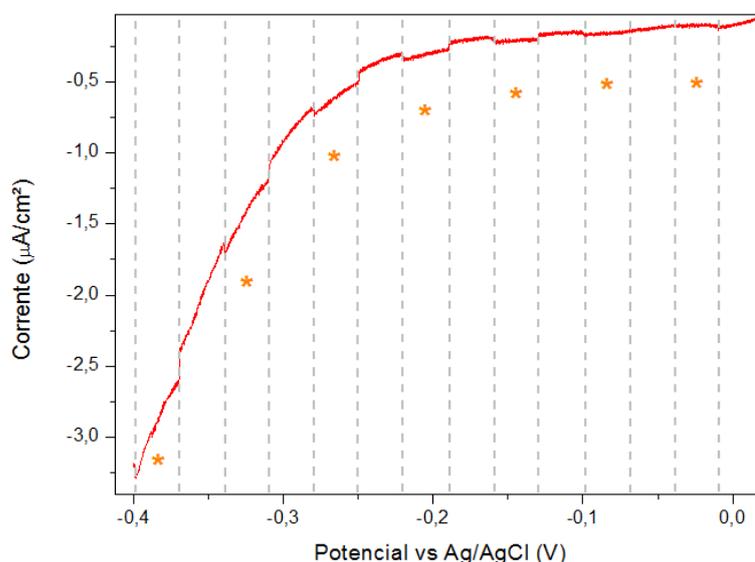


Figura 5.4. Perfil corrente-potencial (varredura a 1 mV/s) para eletrodo de vidro-FTO|ABW em solução aquosa 0,1M Na_2SO_4 saturada com N_2 sob irradiação intermitente em intervalos de 30s com simulador solar

Na Fig. 5.4 é possível observar, para potenciais a partir de -0,1V, o surgimento de fotocorrente catódica. Embora os valores da fotocorrente sejam muito baixos, este resultado pode ser considerado um indício de que o eletrodo de ABW apresenta comportamento de semicondutor tipo-p nesta região de potencial. Quando eletrodos

semicondutores tipo-p são irradiados, elétrons migram para sua superfície, onde podem reduzir espécies em solução e produzir uma fotocorrente catódica. Como os experimentos foram realizados em eletrólito de suporte saturado em N_2 , este meio não apresenta nenhuma espécie que possa atuar como um eficiente acceptor de elétrons, resultando em valores muito baixos de fotocorrente.

A possível aplicação dos eletrodos de ABW como fotocátodos para a reação de redução fotoeletroquímica de CO_2 foi então avaliada em solução aquosa contendo imidazol. Conforme sugerido por Bocarsly e colaboradores² para eletrodos de Fe_2S , o imidazol em solução aquosa forma um complexo com o CO_2 e atua como um agente de transferência de elétrons que catalisa a reação de redução fotoeletroquímica do CO_2 . A influência do imidazol é avaliada por meio de análises de voltametria cíclica utilizando-se eletrodos de Fe_2S no escuro e sob irradiação.

Para os eletrodos de ABW, experimentos similares foram realizados, além de medidas de cronoamperometria sob irradiação intermitente para eletrodos polarizados a -0,3V em soluções saturadas com N_2 e CO_2 .

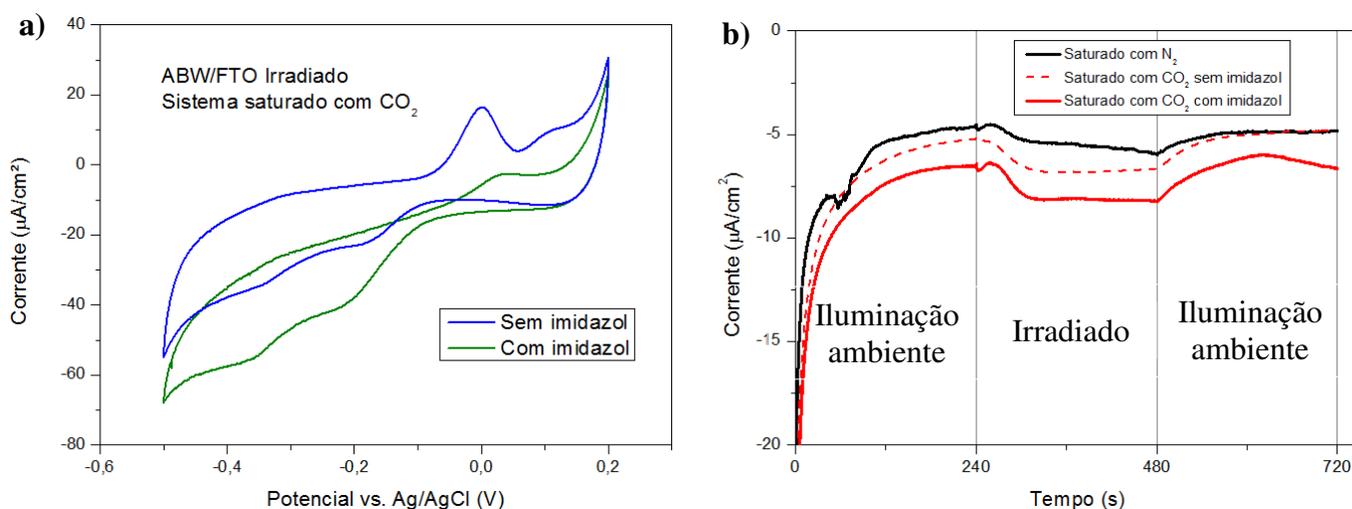


Figura 5.5. Eletrodo de vidro-FTO|ABW em solução aquosa 0,1M Na_2SO_4 : (a) voltametrias cíclicas (20mV/s) para avaliar a influência da presença de imidazol (20 mM) em sistema saturado com CO_2 e (b) medidas de amperometria em sistemas saturados com CO_2 e N_2 para eletrodo de ABW polarizado a -0,3V sob irradiação intermitente (“chopper” manual).

A **Figura 5.5a** apresenta os voltamogramas obtidos para varreduras registradas desde o V_{OC} até -0,5 V para o eletrodo de ABW em solução saturada com CO_2 , contendo ou não imidazol. Neste intervalo de potenciais, em ambas as soluções, observam-se dois processos redox na varredura catódica, na presença de CO_2 . Na ausência de imidazol, observam-se dois processos oxidativos na onda anódica, em torno de 0,0 e +0,1V. Estes processos não são observados na ausência do ABW, i.e., quando se utilizam eletrodos de FTO nestes sistemas; ainda, também não são observados para eletrodos de ABW em

soluções de imidazol saturadas com N_2 . Estes resultados sugerem que os processos observados na onda anódica devem estar associados à reoxidação de produtos formados e adsorvidos à superfície do eletrodo de ABW. Nota-se também que o processo redox presente na onda anódica próximo ao potencial de $-0,05V$ é suprimido com a presença de imidazol, o que pode ser indicativo de uma mudança no mecanismo redox envolvido na redução do CO_2 . É possível que o dióxido de carbono passe a ser reduzido em solução por elétrons transportados pelo imidazol, evitando que espécies reduzidas permaneçam adsorvidas à superfície do eletrodo.

A **Figura 5.5b** apresenta os efeitos da luz e da presença de imidazol em solução sobre a corrente apresentada pelo eletrodo de ABW polarizado a $-0,3 V$ vs $Ag/AgCl$, sob irradiação intermitente em intervalos de 4 minutos. As curvas de amperometria indicam que o material apresenta a fotocorrente catódica típica de semicondutores tipo-p, intensificada na presença de imidazol (que atua como um aceptor de elétrons). Nota-se também que os valores de corrente, em iluminação ambiente e sob irradiação, se tornam mais negativas na presença de imidazol e CO_2 .

Investigaram-se então os perfis corrente-potencial para eletrodos de ABW em sistemas saturados com N_2 ou CO_2 , bem como na presença ou ausência de irradiação policromática proveniente de um simulador solar, por meio de análises de voltametria linear.

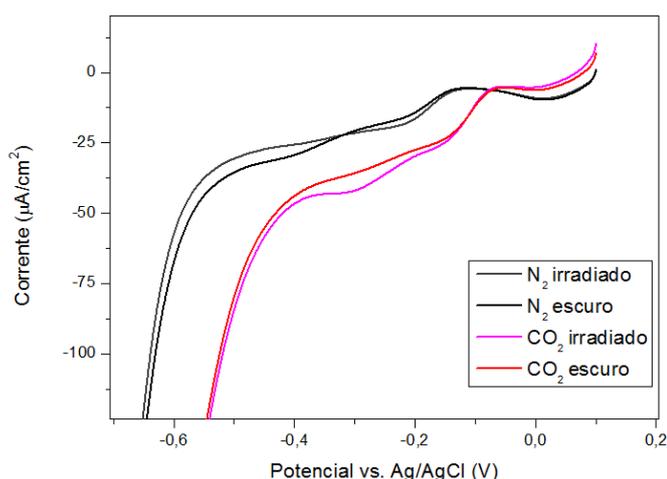


Figura 5.6. Curva i-V obtida por voltametria linear, (20 mV/s) para eletrodo de ABW em solução 0,1M Na_2SO_4 , 20mM imidazol, saturada com N_2 ou CO_2 , sob iluminação ambiente ou irradiação por meio de simulador solar.

Observa-se maior corrente catódica na solução saturada de CO_2 , bem como a intensificação de processo redox em torno de $-0,3V$ ao se irradiar o sistema. Perfil similar foi observado nas análises de voltametria linear realizadas por Bocarsly e colaboradores²,

evidenciando o efeito da irradiação no favorecimento dos processos catódicos que ocorrem na superfície do eletrodo semiconductor tipo-p.

A influência da saturação de CO_2 no sistema pode também ser avaliada em ensaios de voltametria cíclica, conforme indicado na **Figura 5.7**. Os voltamogramas cíclicos apresentam um aumento significativo de corrente em toda a onda catódica, bem como o deslocamento do potencial de “onset” no qual se iniciam estes processos para valores mais próximos ao V_{OC} .

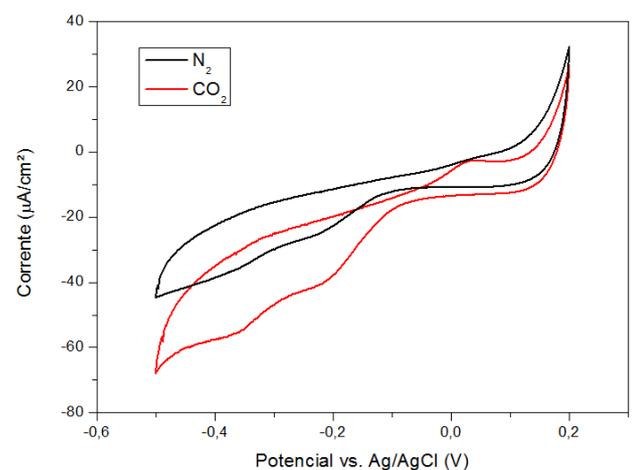


Figura 5.7. Voltamogramas cíclicos (20mV/s) apresentados pelo eletrodo de ABW em solução 0,1M Na_2SO_4 , contendo 20 mM imidazol saturada com N_2 ou CO_2

Os resultados obtidos com os eletrodos de filme poroso de ABW depositado em vidro-FTO indicaram que o óxido misto ABW apresenta características promissoras para sua aplicação como fotocátodo na reação de redução fotoeletrocatalítica de CO_2 . Entretanto, tais eletrodos apresentaram valores de corrente relativamente baixos, possivelmente resultantes da fraca adesão do semiconductor ao substrato de vidro, o que poderia comprometer o contato elétrico entre substrato e fotocatalisador.

Os filmes de ABW aparentemente apresentaram maior aderência quando suportados em titânio metálico, o que deve ter promovido o contato elétrico entre substrato e fotocatalisador já que estes eletrodos apresentaram valores mais intensos de corrente (Figs. 5.8 e 5.9). Para estes eletrodos, a influência da presença de CO_2 tornou-se muito mais evidente, resultado que sugere que o ABW sintetizado pelo método descrito neste trabalho apresenta atividade catalítica para redução de CO_2 .

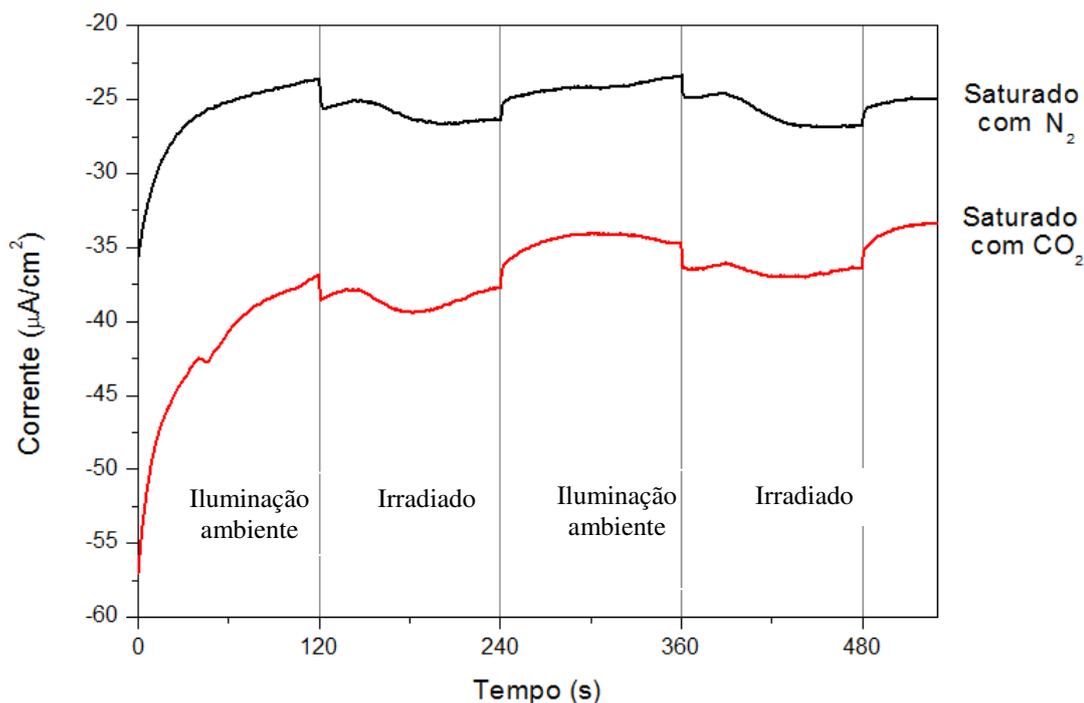


Figura 5.8. Amperometria sob irradiação intermitente para eletrodos suportados em titânio metálico, polarizados a $-0,3$ V vs Ag/AgCl. Ciclos de irradiação de 120 segundos.

Estes eletrodos de filme de ABW depositado em titânio também foram avaliados por voltametria cíclica e cronoamperometria em solução aquosa do eletrólito de suporte contendo imidazol; para comparação, os mesmos experimentos foram realizados na ausência do fotocatalisador ABW, i.e, para titânio metálico (material utilizado como substrato).

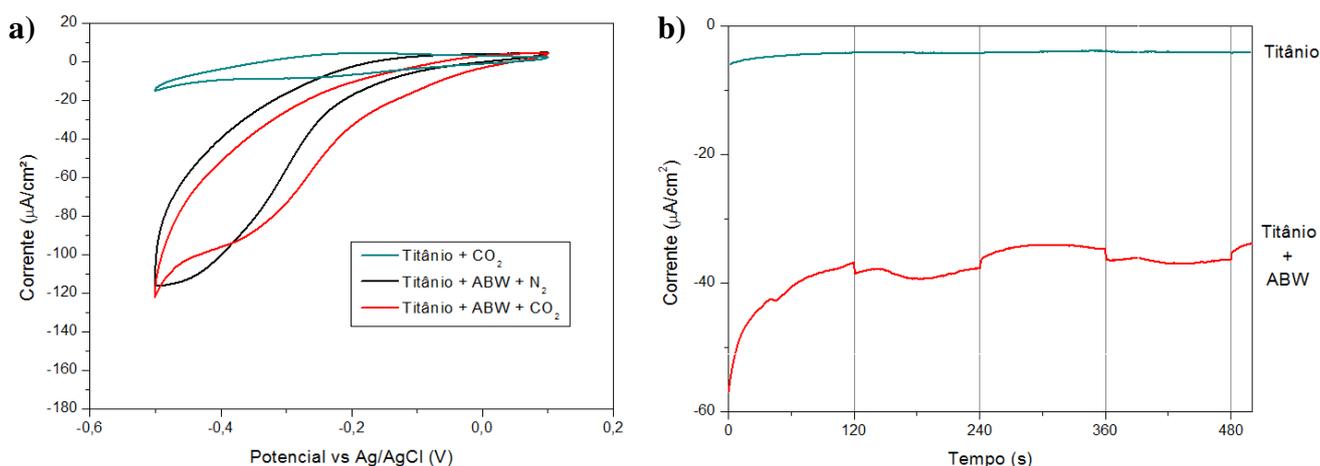


Figura 5.9. Eletrodos de filme de ABW suportado em titânio, em solução $0,1$ M de Na_2SO_4 contendo 20 mM de imidazol; a) voltametria cíclica em solução saturada com N_2 ou CO_2 ; b) amperometria sob irradiação intermitente, em solução saturada com CO_2 .

As Figs. 5.9a e 5.9b revelam que os eletrodos de filme de ABW depositado em titânio apresentaram resultados similares aos apresentados pelos eletrodos preparados

com substrato de vidro, porém, com valores maiores de corrente. Avaliando-se os voltamogramas mostrados na **Figura 5.9a**, obtidos sob irradiação, podemos observar primeiramente que, em um sistema saturado com CO₂, a presença de ABW na superfície do eletrodo altera a curva de voltametria cíclica de maneira significativa, não só pelos valores de corrente, mas também pelo surgimento evidente de um pico catódico em torno de -0,3 V. Além disso, nota-se também que este mesmo sinal não ocorre no sistema saturado com N₂. Estes resultados confirmam a ocorrência de processo redutivo entre o CO₂ e a superfície do semicondutor.

5.3.3. Propriedades eletroquímicas de eletrodos metálicos e de ABW em meio orgânico

Os estudos para investigar a redução eletroquímica do CO₂ em meio contendo líquidos iônicos foram realizados na Queen's University Belfast e University College London* utilizando-se eletrodos de carbono vítreo, prata, platina e de titânio|ABW. Investigou-se o líquido iônico [P_{6,6,6,14}][1,2,4-Triz], no qual o cátion consiste em um átomo central de fósforo ligado a quatro cadeias alquil, das quais três contendo 6 carbonos e a outra contendo 14 carbonos. Já o ânion consiste em uma molécula de triazol desprotonada (**Figura 5.10**). Este composto, pertencente à classe de líquidos iônicos denominada de *superbases*, apresenta elevada capacidade de captura de gás carbônico³. Outra importante característica consiste na capacidade de formar uma ligação química entre o ânion triazol e a molécula de CO₂, o que resulta na alteração da sua geometria para a forma angular e na redução da barreira energética para a transferência de elétrons da superfície do eletrodo ao dióxido de carbono.

* A visita aos laboratórios foi realizada no período compreendido entre Setembro e Dezembro de 2014, financiada pela "Royal Society of Chemistry" no âmbito do programa "Researcher Mobility Fellowship"

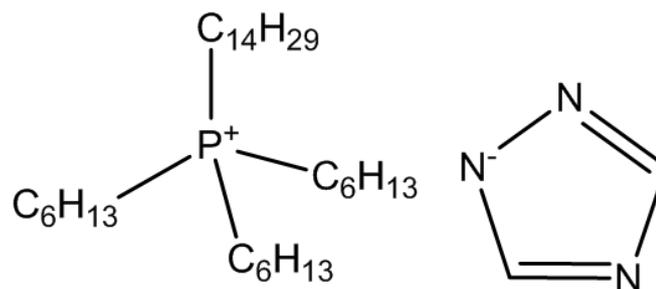


Figura 5.10. Estrutura molecular do líquido iônico $[P_{6,6,6,14}][1,2,4\text{-Triz}]$

Inicialmente, por meio de medidas de voltametria cíclica, avaliou-se a influência da adição de CO_2 e água ao sistema constituído por soluções de acetonitrila (MeCN) contendo 0,1 M do líquido iônico (IL) para cada um dos eletrodos. Os resultados destes experimentos são mostrados nas **Figuras 5.11 – 5.14**.

A **Figura 5.11** apresenta os resultados obtidos sobre o eletrodo de carbono vítreo.

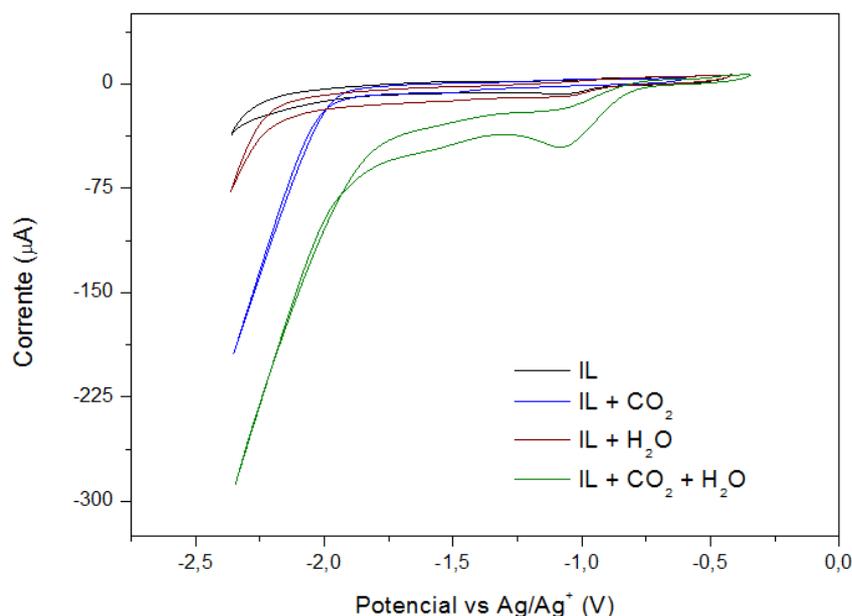


Figura 5.11. Voltamogramas cíclicos (50 mV s^{-1}) obtidos para eletrodo de carbono vítreo em solução 0,1M $[P_{6,6,6,14}][1,2,4\text{-Triz}]$ em MeCN saturada com CO_2 ou argônio e na presença de H_2O

O voltamograma registrado na solução contendo apenas o líquido iônico (borbulhada com argônio) revela que este meio apresenta uma ampla janela de potencial na qual não se observa qualquer processo redox. Ainda para a solução sem CO_2 , porém com a adição de 0,7 M de água, observa-se apenas uma corrente catódica que se intensifica a partir de -2,2 V, que pode estar relacionada à reação de desprendimento de H_2 (RDH). O voltamograma registrado na solução de IL saturada com CO_2 apresenta uma intensa corrente catódica que se inicia em -1,9 V. Porém, quando H_2O e CO_2 estão presentes

simultaneamente no sistema, observa-se o claro surgimento de um processo catódico em torno de -1.0V

Este perfil sugere que o mecanismo pelo qual a redução do CO_2 ocorre neste sistema depende da presença do dióxido de carbono e da água simultaneamente, possivelmente pela necessidade de uma fonte de prótons para a formação de produtos a partir do gás carbônico. Nas análises em solução saturada com argônio, sem a presença de água, os eletrodos avaliados posteriormente apresentaram todos o mesmo perfil: ausência completa de processos redox na janela eletroquímica avaliada. Por tal motivo, os voltamogramas obtidos em tais condições serão omitidos nos gráficos apresentados para os outros eletrodos.

Para o sistema no qual se utilizou prata como eletrodo de trabalho, (**Figura 5.12**) também é possível observar o surgimento de processos redutivos apenas na presença simultânea de CO_2 e água. Porém, além de se observar um sobrepotencial ainda menor para o processo catódico, nota-se a presença de dois processos catódicos distintos, iniciando-se nos valores de potencial E_{cat1} e E_{cat2} de -0.68 e -1.05V, respectivamente. A existência de mecanismos específicos para diferentes potenciais poderá ser testada posteriormente em experimentos de eletrólise nestes valores de potenciais, observando-se eventuais diferenças no rendimento e na seletividade dos produtos formados na redução.

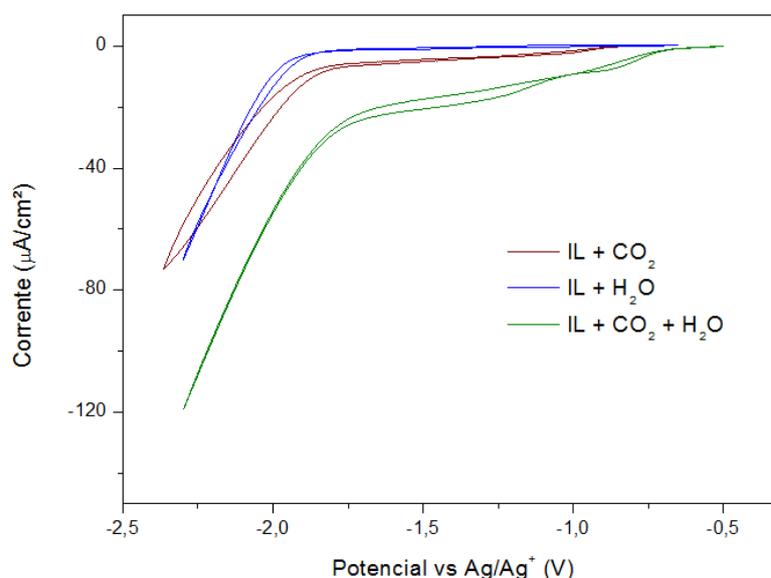


Figura 5.12. Voltametria cíclica utilizando eletrodo de prata em solução 0,1M $[\text{P}_{6,6,6,14}][1,2,4\text{-Triz}]$ em MeCN: influência da adição de CO_2 e H_2O ao sistema

Já para o eletrodo de platina, **Figura 5.13**, observa-se um perfil distinto dos casos anteriores: para o sistema saturado com CO_2 na ausência de água, observa-se claramente o surgimento de processo redox quasirreversível, com pico de corrente em torno de $-1,85$ V. Este perfil pode ser associado à reoxidação de espécies formadas a partir da redução do gás carbônico. Porém, na presença de água, este mecanismo é aparentemente suprimido, sendo possível neste caso observar apenas o início de processo catódico em torno de $-1,45$ V.

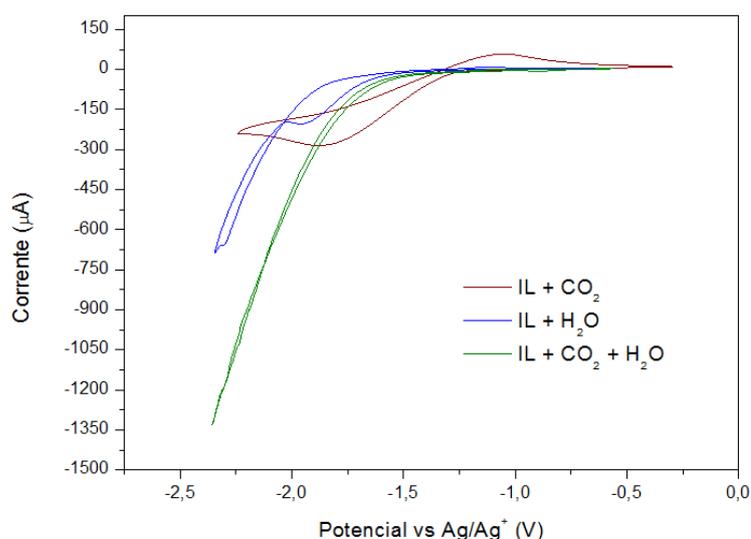


Figura 5.13. Voltametria cíclica utilizando eletrodo de prata em solução $0,1\text{M}$ $[\text{P}_{6,6,6,14}][1,2,4\text{-Triz}]$ em MeCN: influência da adição de CO_2 e H_2O ao sistema

A adsorção simultânea de hidrogênio e CO_2 em eletrodos de platina para sistemas aquosos é estudada por Rodes e colaboradores⁴, no qual se conclui que a cobertura gradual da superfície metálica por moléculas de H_2 eletroquimicamente geradas é capaz de inibir a redução do dióxido de carbono neste sistema.

Por fim, as mesmas análises foram realizadas para o eletrodo de ABW suportado sobre titânio (**Figura 5.14**). Comparado aos outros eletrodos investigados, o eletrodo de titânio|ABW apresentou excelente resultado no que diz respeito ao potencial associado à redução do CO_2 . É possível observar o início deste processo no potencial de $-0,89\text{V}$.

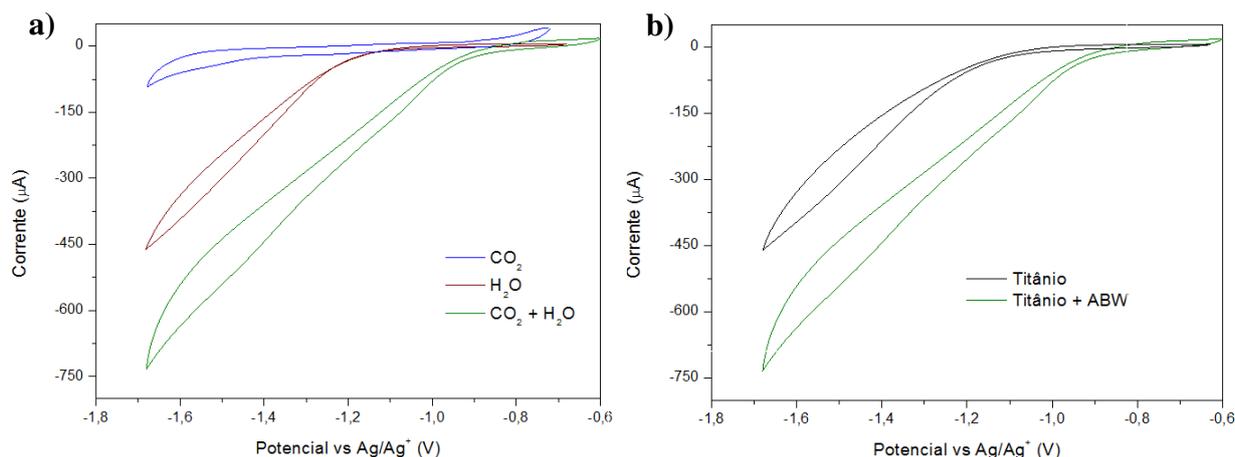


Figura 5.14. Voltametria cíclica utilizando eletrodo de ABW em solução 0,1M $[P_{6,6,6,14}][1,2,4\text{-Triz}]$ em MeCN: a) influência da adição de CO_2 e H_2O ao sistema; b) contribuição do semiconductor na redução do potencial necessário à redução do CO_2 (solução 0,7M H_2O , saturado com CO_2)

A **Figura 5.14b** evidencia o papel desempenhado pelo semiconductor (assim como observado em sistema aquoso, Figura 5.9), comparando o eletrodo de ABW com o eletrodo constituído somente do substrato, sem deposição do fotocatalisador.

A tabela 6.1 apresenta os potenciais de redução do dióxido de carbono observados para cada sistema. Os potenciais de redução indicados referem-se ao *onset* dos picos associados à redução do CO_2 .

Tabela 5.1. Valores de potencial de circuito aberto e de redução do CO_2 (múltiplos processos, quando presentes) em solução 0,1M IL, 0,7M H_2O em MeCN

Eletrodo de trabalho	Potencial de circuito aberto (V)	Potencial de redução E_{cat1} (V)	Potencial de redução E_{cat2} (V)
Carbono vítreo	-0,34	-0,76	-
Prata	-0,53	-0,70	-1,05
Platina	-0,60	-0,76	-1,46
Titânio ABW	-0,60	-0,87	-

Para avaliar a influência da irradiação de luz nos eletrodos de ABW em sistema contendo líquido iônico, foram realizados experimentos de voltametria cíclica e amperometria sob irradiação intermitente, conforme mostrado na **Figura 5.15**.

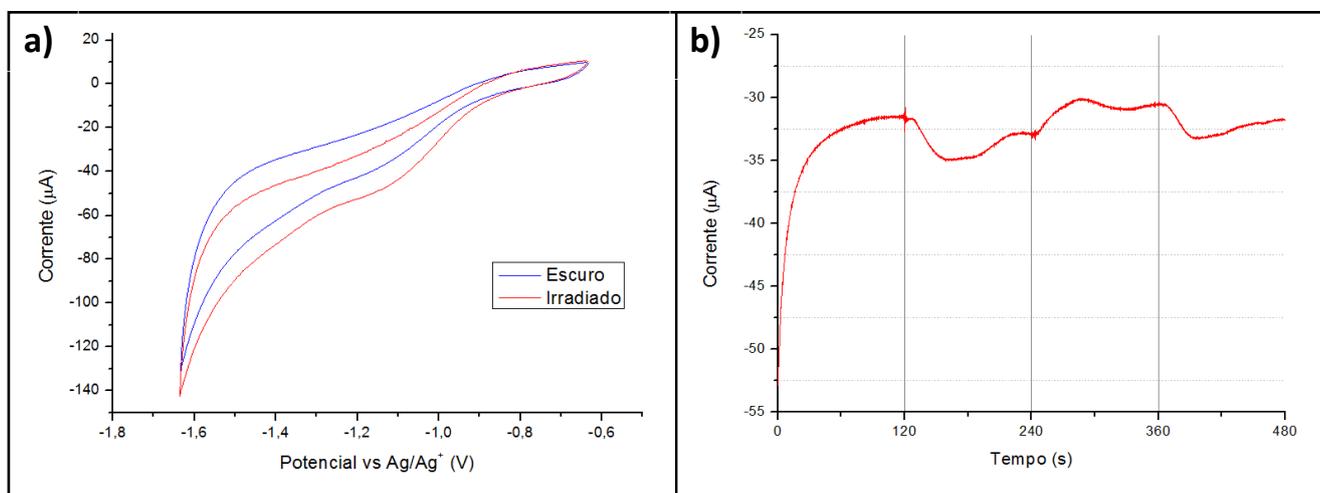


Figura 5.15. Influência da irradiação de luz sobre eletrodos de ABW em sistema contendo líquido iônico: a) voltametria cíclica em sistema sob saturação de CO_2 , velocidade de varredura 20mV/s; b) amperometria sob irradiação intermitente, eletrodo polarizado a -1,15V vs Ag/Ag^+

Nas análises de voltametria cíclica exibidas na **Figura 5.15a**, observa-se o aumento da corrente catódica para o sistema irradiado, bem como o deslocamento do início do processo redox para potenciais menos negativos. Na **Figura 5.15b** nota-se o mesmo comportamento observado para o sistema aquoso, no qual se estabelece fotocorrente catódica esperada para semicondutores tipo-p.

As propriedades eletroquímicas apresentadas pelo eletrodo do óxido misto ABW no conjunto de análises realizadas sugere que este material apresenta comportamento de eletrodo semicondutor tipo-p e características interessantes para que seja utilizado como fotocátodo na reação de redução fotoeletroquímica do CO_2 em solução aquosa e em meio orgânico contendo um líquido iônico do tipo “superbase”. As informações obtidas nestes estudos foram utilizadas para definir os parâmetros utilizados nas eletrólises realizadas para redução de CO_2 em diferentes condições, bem como para discutir a identificação e quantificação dos possíveis produtos desta reação.

Referências

1. Unal, U., Ida, S., Shimogawa, K., Altuntasoglu, O., Izawa, K., Ogata, C., Inoue, T., Matsumoto, Y. "Electrochemical behavior of Ag^+ intercalated layered oxides". *J. Electroanal. Chem.* **595** (2006), 95–102
2. 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. "Comparative study of imidazole and piridinium catalyzed reduction of carbon dioxide at illuminated iron pyrite electrodes". *ACS Catal.* **2** (2012), 1684-1692.
3. Taylor, S.F.R., McCrellis, C., McStay, C., Jacquemin, J., Hardacre, C., Mercy, M., Bell, R.G., de Leeuw, N.H. "CO₂ capture in water an dry superbases ionic liquids". *J Sol. Chem.* **44** (2015), 511–527
4. Rodes, A., Pastor, E., Iwasita, T. "Structural effects on CO₂ reduction at Pt single-crystal electrodes. Part 1: the Pt(110) surface ". *J. Electroanal. Chem.* **369** (1994), 183 - 191

Capítulo 6

Experimentos de eletrólise para a redução do CO₂

6.1. Introdução

Com os dados obtidos a respeito dos diferentes eletrodos, bem como as características dos sistemas aquoso e orgânico, procedimentos de eletrólise em sistemas saturados com CO₂ foram executados para se avaliar a eficiência e seletividade destes sistemas na conversão do gás carbônico em produtos de interesse.

6.2. Parte experimental

Nos experimentos em solução aquosa, realizados nos laboratórios do IQ-Unicamp, foram utilizados eletrodos de ABW com área geométrica de 9 cm² em uma célula eletrolítica de dois compartimentos, separados por membrana de Nafion. As eletrólises foram realizadas em solução aquosa 0,1M Na₂SO₄, contendo 20mM de imidazol. A saturação do sistema com CO₂ foi atingida borbulhando a solução eletrolítica com o gás durante 60 minutos.

Os experimentos em solução orgânica de líquido iônico em acetonitrila foram realizados nos laboratórios das universidades Queen's University Belfast e University College London. Utilizou-se foto-catodo de ABW com área fotoativa de 1 cm² e eletrodos metálicos de Pt e Ag de área geométrica aproximada de 6,0 cm². Para separação dos compartimentos, o contraeletrodo de platina foi posicionado em um capilar de Luggin, visando evitar a reoxidação dos eventuais produtos formados em solução. Este sistema constituiu-se de 8mL da solução de líquido iônico descrita na seção 5.1. em célula eletroquímica mantida selada durante as eletrólises. A saturação com CO₂ foi atingida por meio de borbulhamento durante 60 minutos. A solução foi mantida sob agitação magnética durante todos os procedimentos de eletrólise, que tiveram tempo de duração de 2 horas.

A quantificação e identificação dos produtos em solução foram realizadas por meio de análises de ¹H NMR em equipamento Bruker Avance III 600 com sonda criogênica.

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa em equipamento Perkin Elmer Clarus 500 Gas equipado com detectors TCD e FID. Utilizou-se coluna cromatográfica de aço inox, com dimensões 10m x 1/8" x 2.0 mm contendo fase estacionária Haysep DB 100/120 mesh.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1 Redução de CO₂ com eletrodo de ABW em solução aquosa

Em solução aquosa, foram realizadas eletrólises no sistema de compartimentos separados, com eletrodos de vidro-FTO|ABW (9 cm²) polarizados a -0,3V (vs Ag/AgCl) e contraeletrodo de Pt, com duração total de 3 horas; um dos experimentos foi realizado em iluminação ambiente e o outro sob irradiação policromática proveniente do simulador solar. A temperatura do sistema foi mantida em 20°C ao longo de todo o experimento. Realizou-se, ainda, um experimento de fotocátalise eletroquimicamente assistida no qual, ao invés de utilizar o potenciostato, utilizou-se uma célula solar de silício comercial* , que foi conectada em série à célula eletroquímica (nesta configuração não foi utilizado o eletrodo de referência). Todo o sistema, i.e., célula eletroquímica e célula solar, foi mantido sob irradiação com o simulador solar durante 4 horas. Um multímetro também foi conectado ao sistema para monitorar a variação da corrente no decorrer do processo.

A **Figura 6.1** mostra as curvas de corrente no decorrer do tempo obtidas nestes 3 experimentos. A comparação das curvas obtidas em iluminação ambiente e sob irradiação revela a influência exercida pela irradiação, resultando em valores mais intensos de corrente catódica, o que indica que a luz intensifica a transferência de carga entre o eletrodo e as espécies em solução.

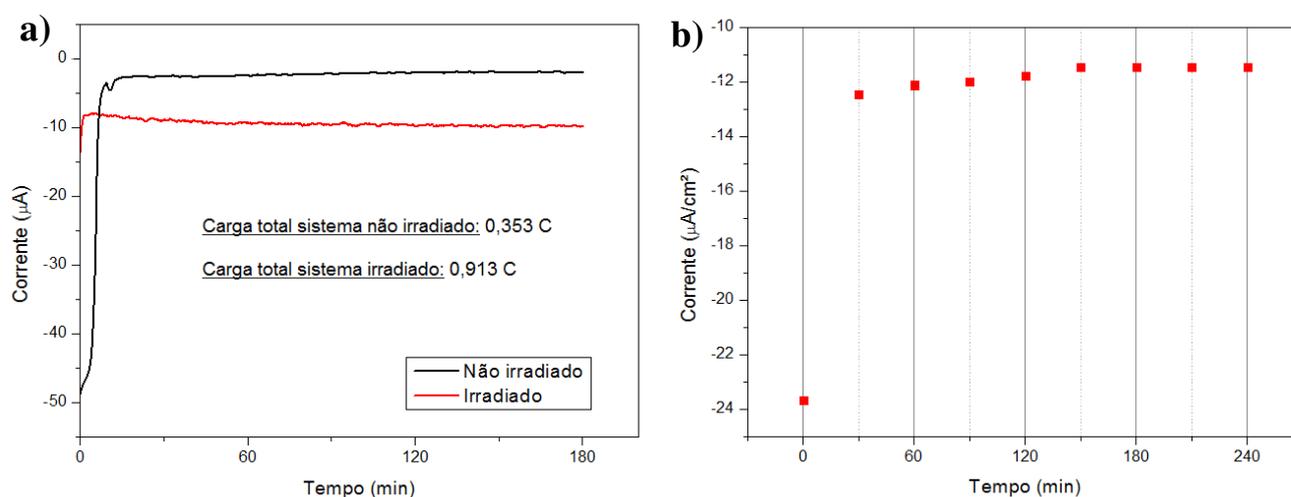


Figura 6.1. Variação da corrente no decorrer do tempo durante eletrólise a) em célula de compartimentos separados, no “escuro” e sob irradiação, com eletrodo de vidro- FTO|ABW, polarizado a -0,3 V (vs Ag/AgCl). b) eletrólise em célula de dois compartimentos com potencial assistido por célula solar.

Ao final de cada eletrólise, as amostras da solução tratada foram analisadas por cromatografia gasosa, com o objetivo de detectar produtos líquidos voláteis que

*Célula solar proveniente de calculadora marca Elgin, modelo CB 1482

pudessem se formar no meio reacional e se manter em solução, como metanol, ácido fórmico e formaldeído. Porém, em nenhum dos casos foi detectado qualquer traço destes produtos.

O mesmo experimento foi realizado utilizando-se um eletrodo de filme poroso de ABW depositado sobre titânio metálico. A **Figura 6.2** mostra a variação de corrente ao longo do tempo para este experimento, no qual o eletrodo polarizado a $-0,3\text{V}$ (versus Ag/AgCl) foi mantido sob irradiação por 6 horas em sistema selado, sem agitação e sem realimentação de CO_2 . A metodologia de análise para este caso foi alterada, utilizando-se a técnica de *headspace* para a injeção de amostra no cromatógrafo gasoso, na qual se analisa os compostos voláteis presentes na fase gasosa do sistema.

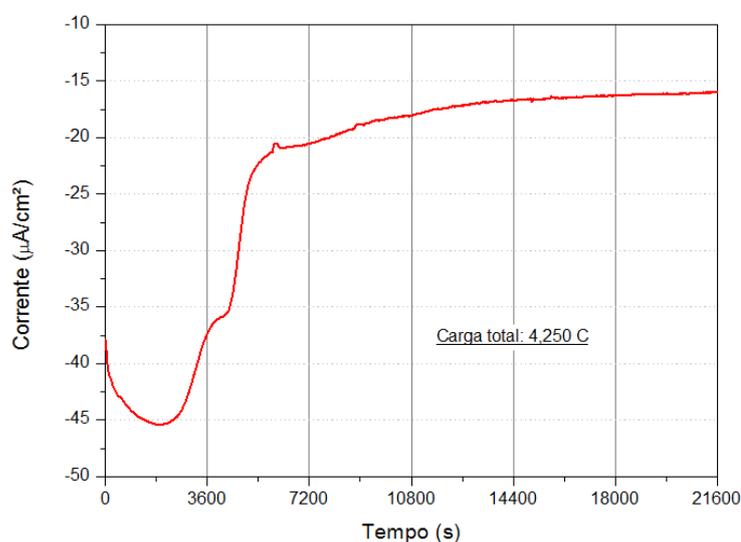


Figura 6.2. Variação da corrente em função do tempo para eletrodo de ABW suportado em Ti metálico (9 cm^2), polarizado a $-0,3\text{ V}$ versus Ag/AgCl , em solução $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, 20 mM imidazol, saturada com CO_2 . Medidas realizadas sob irradiação policromática proveniente de um simulador solar.

A comparação dos resultados revela que o eletrodo de titânio|ABW apresenta um aumento significativo na quantidade de carga transferida no decorrer do tempo, quando comparado ao eletrodo de vidro-FTO|ABW. Ao final desta eletrólise, foi observada a presença de traços de metano, porém em quantidade inferior ao limite de quantificação da técnica utilizada. A eficiência baixa, praticamente nula, deste sistema em gerar produtos de redução do CO_2 pode ser associada à baixa solubilidade do gás carbônico em água, somada ao fato de o sistema não ser mantido sob agitação ou alimentação constante de CO_2 ao longo da eletrólise. Ainda assim, a redução do gás carbônico a $-0,3\text{ V vs Ag}/\text{AgCl}$ representa um ganho energético significativo quando comparado ao sistema aquoso contendo imidazol utilizado por Bocarsly¹, no qual a redução em eletrodos de Fe_2S é realizada a $-1,1\text{ V vs SCE}$.

6.3.2. Redução de CO₂ com eletrodo de ABW em solução orgânica

Nos experimentos de eletrólise em meio orgânico utilizaram-se diferentes valores de potencial, definidos em função dos resultados obtidos nos estudos eletroquímicos descritos na seção anterior. A Tabela 6.1 apresenta os parâmetros experimentais e os principais resultados obtidos (carga total e quantidade de ácido fórmico) para os diferentes eletrodos que foram investigados.

Tabela 6.1. Concentração de ácido fórmico produzido em eletrólises realizadas por duas horas em líquido iônico com eletrodos de prata, platina ou ABW sob diferentes valores de polarização (potencial versus Ag/Ag⁺)

Eletrodo	Potencial (V)	Carga Total (C)	Concentração HCOOH (mmol L ⁻¹)
Prata	-1,1	2,2	1,7
	-1,4	16,9	3,7
	-1,7	4,8	1,4
	-1,9	8,8	2,6
Platina	-0,8	0,1	-
	-1,1	4,8	2,4
	-1,3	7,4	1,6
	-1,5	13,9	1,4
ABW	-1,15 (escuro)	4,1	1,8
	-1,15 (irrad)	9,1	2,1

É possível observar primeiramente que, mesmo apresentando menor área geométrica e submetido a um menor potencial, os eletrodos de ABW apresentaram valores de transferência de carga e formação de ácido fórmico comparáveis ou, em alguns casos, superiores aos eletrodos metálicos. Além disso, pode-se observar claramente que a irradiação do eletrodo de ABW aumenta consideravelmente a eficiência no processo de redução do CO₂ dissolvido em solução. A Figura 6.3 apresenta o perfil de corrente em função do tempo para as duas eletrólises realizadas, enquanto que a Figura 6.4 mostra o gráfico de formação de HCOOH em função do tempo para os experimentos realizados com eletrodos de ABW.

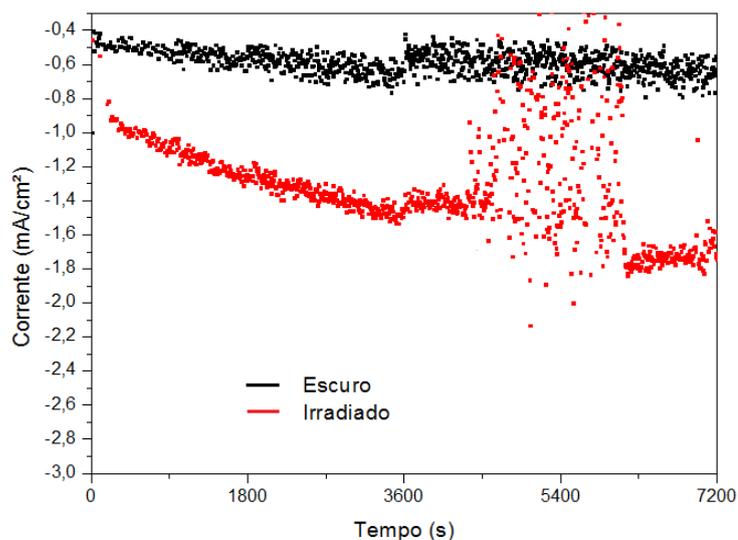


Figura 6.3. Variação da corrente no decorrer do tempo em eletrólises realizadas em meio orgânico com eletrodos de titânio|ABW polarizados a $-1,15V$ por 2 horas sob iluminação ambiente e sob irradiação.

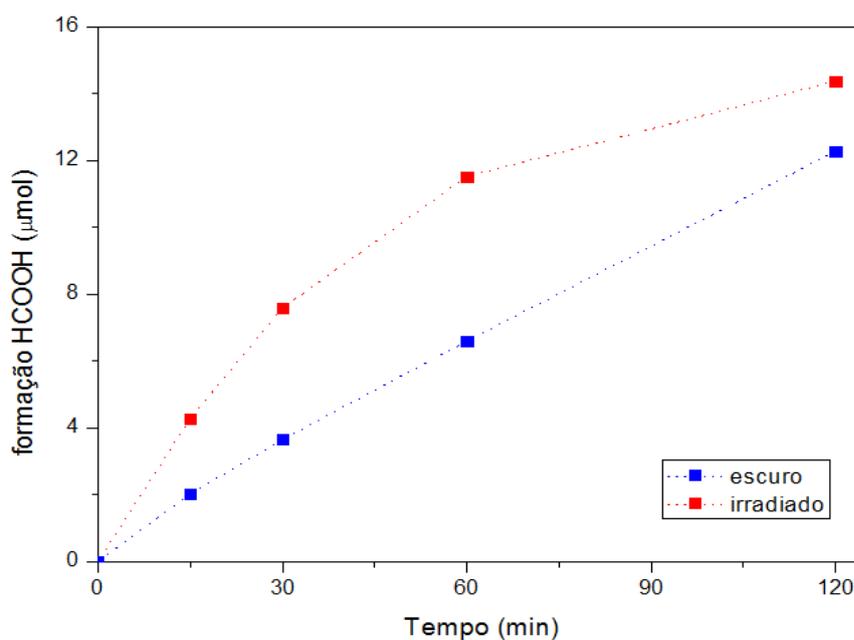


Figura 6.4. Formação acumulativa de ácido fórmico no decorrer do tempo em eletrólise utilizando eletrodos de ABW em meio contendo líquido iônico.

O aumento significativo na formação de produto e a mudança no perfil da curva sugerem não só maior rendimento no processo, mas também provável alteração no mecanismo pelo qual a reação ocorre quando o eletrodo de ABW é irradiado pelo simulador solar. Ao final de 2 horas de eletrólise, ocorreu a formação de $12,2 \mu\text{mol}$ de ácido fórmico, com eficiência faradaica de $57,7\%$ na ausência de irradiação simulada. Sob irradiação, ocorreu a formação de $14,4 \mu\text{mol}$ de ácido fórmico, com diminuição da eficiência faradaica para $30,6\%$. A formação de HCOO^- por meio da redução de CO_2 em

líquidos iônicos é relatada na literatura², porém com baixa eficiência faradaica (em torno de 10%).

Com relação aos produtos gasosos formados, foi possível detectar a presença de monóxido de carbono para todos os casos, porém não foram obtidos resultados de quantificação até o presente momento. Para os eletrodos metálicos, também foi possível observar a presença de gás hidrogênio oriundo da reação, produto este que não foi observado para as eletrólises utilizando-se eletrodos de ABW.

Referências

1. 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. "Comparative study of imidazole and piridinium catalyzed reduction of carbon dioxide at illuminated iron pyrite electrodes". *ACS Catal.* **2** (2012), 1684-1692.
2. Watkins, J., Bocarsly, A. "Direct reduction of carbon dioxide to formate in High-Gas-Capacity ionic liquids at post-transition-metal electrodes". *ChemSusChem* **7** (2014) 284 - 290

Capítulo 7

Principais resultados e conclusões

Os objetivos deste trabalho consistiam em desenvolver um novo fotocatalisador, um óxido misto de bismuto, tungstênio e prata (ABW), avaliar suas propriedades morfológico-estruturais e eletroquímicas e investigar sua atividade como fotocatalisador na reação de redução fotoeletroquímica do dióxido de carbono, em meios aquoso e orgânico.

O ABW foi sintetizado por método hidrotérmico, a partir de soluções aquosas de AgNO_3 e Na_2WO_4 e uma solução de $\text{Bi}_5\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_{22}$ dissolvido em ácido nítrico e etilenoglicol, seguido por tratamento térmico em autoclave (24h a 200°C). O material resultante apresentou morfologia granular, com tamanho de partícula uniforme inferior a 100nm. Os resultados obtidos nas análises de difração de raios-X, tratados por refinamento de Rietveld, revelaram estrutura cristalina multifásica, constituída pelas fases Bi_2WO_6 , AgBiW_2O_8 e Ag^0 (composição molar de aproximadamente 22%, 8% e 70% , respectivamente).

O espectro de absorção na região do UV-Visível apresentou um máximo de absorção iniciando-se em 450 nm, além um perfil característico de materiais nos quais ocorre fenômeno de ressonância de plasmons de superfície, extendendo a banda de absorção para valores maiores de comprimento de onda. Este fenômeno, que pode estar associado à presença de nanopartículas de prata, pode aumentar a capacidade do material em absorver fótons na região do visível, propriedade de grande interesse em fotocatalise.

Eletrodos de ABW foram preparados pela deposição de um filme poroso sobre titânio metálico ou vidro-FTO. As análises eletroquímicas em meio aquoso indicaram que o eletrodo de ABW apresenta fotocorrente catódica quando polarizado em potenciais com valor inferior ao potencial de circuito aberto, comportamento característico de eletrodos semicondutores tipo-p. A fotocorrente catódica foi intensificada na presença de imidazol, agente que atua como catalisador no processo de redução eletroquímica de CO_2 . Em soluções contendo imidazol, saturadas com CO_2 , as análises de voltametria cíclica revelaram o surgimento de um processo catódico adicional em torno de -0,3 V (vs Ag/AgCl). Como este processo catódico foi associado à redução do CO_2 , este potencial foi utilizado posteriormente em experimentos de eletrólise em solução aquosa. Sugeriu-se, ainda, que a presença de imidazol induz um mecanismo alternativo, no qual é suprimida a reoxidação dos produtos formados, adsorvidos na superfície do eletrodo de trabalho.

Os filmes de ABW suportados em titânio metálico apresentaram melhor adesão ao substrato e maiores valores de corrente total. Com este eletrodo, foi possível avaliar a

influência do fotocatalisador, realizando-se análises de voltametria cíclica e cronoamperometria sob irradiação intermitente, comparando os resultados do eletrodo de ABW depositado sobre titânio com os dados obtidos apenas para o substrato.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos de titânio|ABW também foram investigadas em sistemas orgânicos contendo solução 0,1M do líquido iônico [P_{6,6,6,14}][1,2,4-Triz]; tais estudos também foram realizados para eletrodos de platina, prata e carbono vítreo. Análises de voltametria cíclica indicaram que estes sistemas são capazes de promover a redução do CO₂ em baixos valores de sobrepotencial. Para os eletrodos de ABW, o potencial de -1,15V vs Ag/Ag⁺ foi associado à redução do CO₂. Sob irradiação, observou-se novamente o incremento da corrente catódica do sistema.

Eletrodos com área ativa de 9 cm² de filmes de ABW depositados em titânio e vidro-FTO foram utilizados em experimentos de eletrólise. Em solução aquosa contendo 0,1M Na₂SO₄, 20 mM imidazol, utilizando eletrodos de titânio|ABW, foi possível observar a formação de traços de metano, porém sem a possibilidade de quantificação. Para os eletrodos de titânio|ABW em solução orgânica contendo 0,1M [P_{6,6,6,14}][1,2,4-Triz], 0,7 M H₂O, o sistema sob iluminação ambiente promoveu a formação de 12,2 μmol de ácido fórmico, com eficiência faradaica de 57,7%. Sob irradiação, observou-se a formação de 14,4 μmol com eficiência faradaica de 30,6%.

Tais resultados sugerem que os eletrodos de filme poroso de ABW apresentam propriedades promissoras para aplicação como fotocátodos para a reação de redução fotoeletroquímica do dióxido de carbono em solução. Tais resultados são inéditos; a literatura ainda não apresenta nenhuma publicação referente a este material para tal aplicação.

Capítulo 8

Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados promissores obtidos para o material sintetizado neste projeto, é possível dar continuidade aos estudos em frentes distintas. Algumas possibilidades interessantes seriam:

- Alteração dos parâmetros de síntese (pH, estequiometria dos precursores, proporção prata/etilenoglicol, entre outros) e avaliação destas alterações em características estruturais (proporção final entre as fases), perfil de absorção e eficiência na fotorredução do CO₂

- Caracterização estrutural com maior aprofundamento, avaliando não só a proporção entre as fases, mas também o estado de oxidação dos átomos constituintes (análises de XPS)

- Estudo da cinética das reações de conversão do gás carbônico na superfície do óxido; espectroscopia *in situ* durante processo de eletrólise, para avaliar a formação e quebra de ligações C-O e C-H

- Aprimoramento dos métodos de detecção e quantificação dos produtos formados (ensaios de cromatografia gasosa e ressonância magnética nuclear)

Anexo

Refinamento dos resultados de DRX

A medida de difração de raios X foi realizada em temperatura ambiente com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passos de 0.02° e 10 s por ponto. Os picos de difração foram atribuídos por meio de comparação com padrões da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Para o refinamento Rietveld foi usado software GSASII, e o ajuste matemático da curva foi realizado usando função pseudo-Voigt e avaliado em função dos parâmetros (R_{wp} , R_{ex}), e da sua razão, que correspondem ao parâmetro *goodness-of-fit* (GOF).

A composição da amostra foi estimada considerando contribuições das fases Ag (grupo espacial $Fm3m$), AgBiW_2O_8 (grupo espacial $C2/m$), Bi_2WO_6 (grupo espacial $P21ab$) e $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ (grupo espacial $Pnn2$). A composição de fase é estimada a partir da intensidade difratada que é diretamente proporcional a fração de volume de cada fase. O resultado do refinamento é mostrado na **Figura 1**. $wR = 25.87\%$, $\text{GOF} = 8.14$

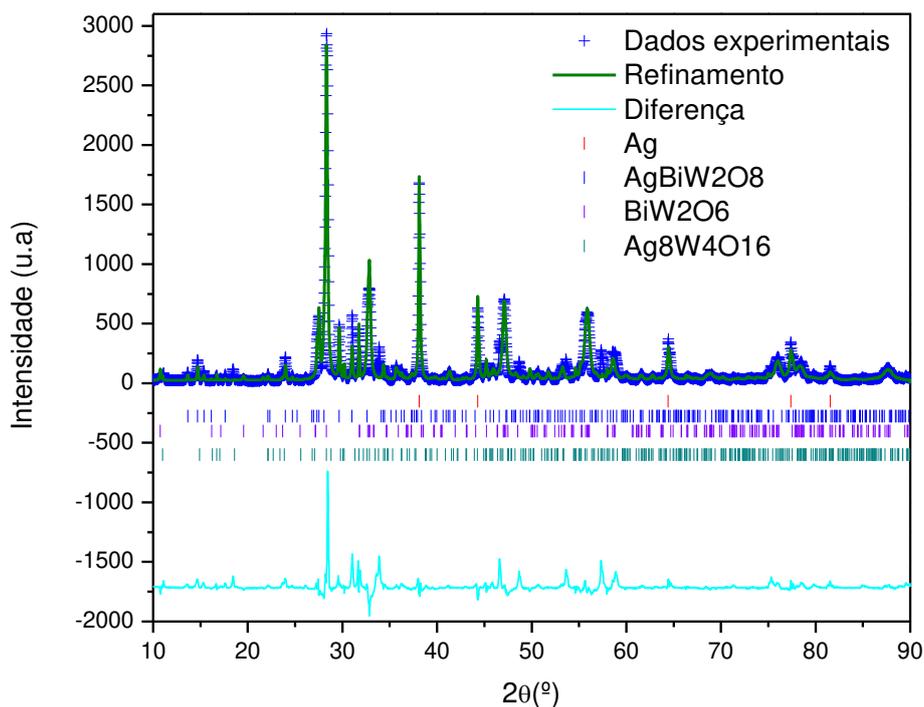


Figura 1. Difratograma e resultado do ajuste da curva pelo método Rietveld. $wR = 25.87\%$, $\text{GOF} = 8.14$