

Célula tandem configurada com junção n-WO₃|p-CuBi₂O₄ para divisão fotocatalítica da água

Caroline Maria V.P. Ramos², Antônio Gabriel R. Costa¹, Maria Karina Silva², Renato A. Antunes³, Lara K.R. Silva⁴, Rejane Maria P. Silva¹, Laécio Santos Cavalcante¹, *Reginaldo da Silva Santos¹

¹GreenTec-Departamento de Química (PPGQ), Universidade Estadual do Piauí - UESPI, Campus Poeta Torquato Neto, Pirajá, Teresina, 64002-150 PI, Brasil

²Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC - UFABC, Santo André, 09210-580 SP, Brasil

³Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas – Universidade Federal do ABC/UFABC, Bangu, Santo André, 09210-580, SP, Brasil

⁴CDMF, LIEC, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 13565-905 SP, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, filmes tipo-n de trióxido de tungstênio (WO₃) e tipo-p de bismutato de cobre (CuBi₂O₄ - CBO) foram investigados como fotoeletrodos em células fotoeletroquímicas (PEC) visando a produção de H_{2(g)} e O_{2(g)}. Análises estrutural e óptica indicaram fase cristalina tetragonal e E_{BG} de 1,72 eV para CBO. Medidas fotoeletroquímicas mostraram que o filme de CBO de maior densidade de fotocorrente eletrodepositado em 16 min (CBO-16). Medidas de impedância mostraram que o eletrodo de CBO apresenta maior resistência à transferência de carga que eletrodo de platina. Os resultados apresentados neste trabalho indicam que a combinação dos eletrodos p-CBO e n-WO₃ é adequada para a produção fotoeletroquímica de H₂ em uma célula PEC do tipo tandem. O estudo discute as limitações do sistema para a aplicação prática dessa tecnologia na geração de energia limpa.

Palavras-chave: hidrogênio verde, reagente de sacrifício, célula tandem, CuBi₂O₄-WO₃

ABSTRACT - In this work, n-type tungsten trioxide (WO₃) and p-type copper bismuthate (CuBi₂O₄ - CBO) films were investigated as photoelectrodes in photoelectrochemical (PEC) cells aimed at H_{2(g)} and O_{2(g)} production. Structural and optical analyses indicated a tetragonal crystalline phase and E_{BG} of 1.72 eV for CBO. Photoelectrochemical measurements showed that the CBO film electrodeposited for 16 minutes (CBO-16) exhibited the highest photocurrent density. Impedance measurements revealed that the CBO electrode has higher charge transfer resistance than the platinum electrode. The results presented in this work indicate that the combination of p-CBO and n-WO₃ electrodes is suitable for PEC tandem cells for H₂ production. The study also discusses system limitations for the practical application of this technology in clean energy generation.

Keywords: green hydrogen, sacrificial reactant, tandem cell, CuBi₂O₄-WO₃

Introdução

Células fotoeletroquímicas (PEC) têm sido configuradas visando a conversão de energia luminosa em outras formas de energia (1). Neste sentido, as PECs do tipo tandem destacam-se como alternativas promissoras para a produção de H₂ solar porque podem combinar eletrodos semicondutores do tipo-n e tipo-p (2). Dentre os semicondutores tipo-n, o trióxido de tungstênio (WO₃) se destaca como um fotoânodo estável e eficiente (3); enquanto o bismutato de cobre, CuBi₂O₄, (CBO) é um fotocátodo atrativo por sua abundância, baixa toxicidade, energia de banda ideal e relativa estabilidade fotoquímica (4). Para aumentar a eficiência e evitar recombinação de cargas, utiliza-se glicerol como reagente de sacrifício (5).

Recentemente, nosso grupo de estudos apresentou pesquisa com filmes de CBO eletrodepositados em diferentes tempos, avaliando suas propriedades físico-químicas e fotoeletroquímicas. Os filmes foram utilizados como fotocátodos em célula PEC tipo Tandem, i.e., com junção p-n (CBO/WO₃). Esta PEC foi comparada com uma célula configurada com o eletrodo de platina (6).

Experimental

O WO₃ foi obtido via síntese hidrotérmica, com precursores de Na₂WO₄·2H₂O, HCl e (NH₄)₂C₂O₄, submetida a 120 °C por 12 h em autoclave, seguida de calcinação a 500 °C. Já os filmes de CBO foram preparados por eletrodeposição potencioestática a -0,5 V durante 4, 8, 16 ou 32 min., a partir de solução com Cu(NO₃)₂·3H₂O e Bi(NO₃)₃·5H₂O acidificada com HNO₃, sendo os filmes posteriormente calcinados a 600 °C por 2 h. Os estudos fotoeletrocatalíticos foram realizados em uma célula de dois compartimentos, separadas por uma membrana semipermeável. O fotoânodo foi imerso em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ misturada a glicerol 99% em diferentes proporções, enquanto o fotocátodo foi imerso em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Os experimentos foram realizados em duas condições: (i) com aplicação de 0,7 V (vs Ag/AgCl) e (ii) em circuito aberto no escuro (OCP), sem corrente inicial.

Resultados e Discussão

As análises de DRX (Figura 1a) mostraram que os filmes de CBO possuem estrutura tetragonal, com sinais de

difrações características e em concordância com o cartão COD 1004051. A intensidade dos sinais de DRX para o substrato FTO diminui com o aumento do tempo de deposição, indicando maior espessura. O tamanho médio dos cristaltos de CBO estimados pela equação de Scherrer mediram entre ~30 e 35 nm.

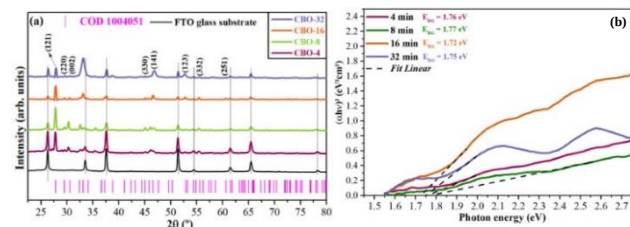


Figura 1. (a) Difratoformas de raios X (DRX) e (b) estimativa da banda de energia proibida (E_{BG}) para CBO.

As propriedades ópticas dos filmes de CBO, analisadas por espectroscopia UV-Vis, estimaram uma energia de banda proibida (E_{BG}) variando de 1,72 e 1,77 eV (Fig. 1b), com destaque para o CBO-16 (1,72 eV) (4). Os resultados sugerem o CBO como material adequado como fotocátodo em PECs voltadas para conversão de luz visível.

As análises morfológicas mostraram que os filmes de WO_3 (Fig. 2a) são formados por nanopartículas em forma de placas irregulares, enquanto os filmes de CBO (Fig. 2b) exibem aumento progressivo de cobertura e porosidade com o tempo de eletrodeposição.

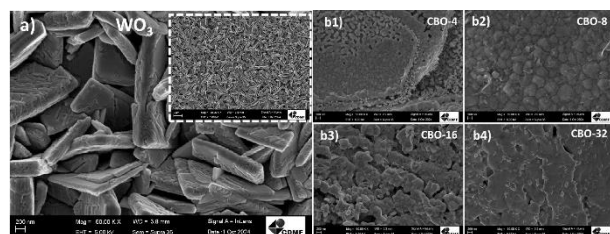


Figura 2. Imagens de FEG-SEM para o (a) filme de WO_3 ; (b) filmes de CBO.

Essa morfologia porosa em ambos os materiais favorece o contato eletrodo-eletrólito e a transferência de cargas (3,4). As espessuras dos filmes de CBO variaram de 0,51 a 1,40 μm , dependendo do tempo de eletrodeposição.

Estudos fotoeletroquímicos mostraram que o filme CBO preparado com 16 min. de eletrodeposição (CBO-16) apresentou maior fotocorrente (Fig 3a). Verificou-se ainda que os filmes CBO-16 e o WO_3 possuem potenciais de banda adequados para a separação da água, como observa-se a partir do diagrama da Fig. 3b. Testes em célula tandem (Fig. 3c) mostram que a combinação CBO/ WO_3 gerou três vezes maior fotocorrente que WO_3 /Pt⁰, o que pode ser atribuído à geração de elétrons na junção p-n. No entanto, mesmo com o bom desempenho superior, o CBO apresenta limitações cinéticas, como maior taxa de recombinação de cargas, confirmadas por medida de Espectroscopia de

Impedância Eletroquímicas (Fig. 3d), sugerindo maior resistência a transferência de carga.

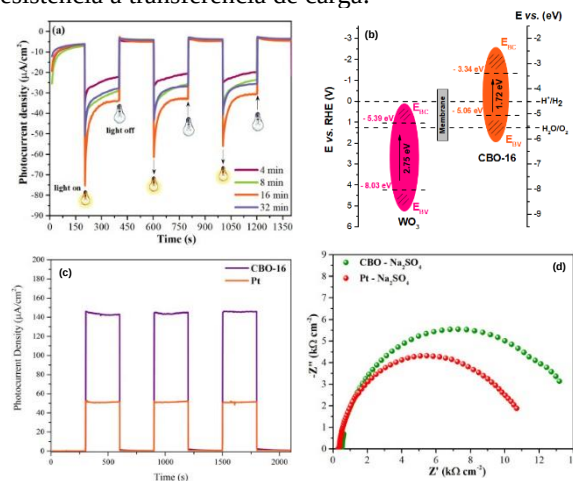


Figura 3. Curvas de (a) CA para o CBO; (b) diagrama de níveis de energia de BC e BV para CBO e WO_3 ; (c) comparação de CBO e Pt⁰ em célula tandem; (d) gráficos de Nyquist que comparam a transferência de carga entre os fotocátodos CBO e Pt⁰.

Conclusões

Os filmes de WO_3 e CBO foram depositados com sucesso pelo método hidrotérmico e eletrodeposição, respectivamente. O CBO apresentou estrutura tetragonal, além de boa absorção de luz visível. As análises morfológicas revelaram estruturas porosas em WO_3 e CBO, favorecendo a transferência de carga. O uso de glicerol como reagente de sacrifício aumentou a fotocorrente. No entanto, a resistência à transferência de carga do CBO limita a produção de H_2 . Conclui-se que os materiais estudados são promissores para sistemas eficientes de divisão da água, embora melhorias na eficiência do CBO ainda sejam necessárias.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPEPI, CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro e técnico, aos laboratórios LAS-UFPI e ao Pho²Con-UFABC, bem como os colaboradores Lucas Faustino, Priscila H. Palharin, Marcos R. S. Vicente e José M. C. Júnior pelas contribuições a este trabalho.

Referências

- G. Xu. *et al. Renewable energy*, **2024**, p. 120150.
- M. S. Prévot; K. Sivula. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, v. 117, n. 35, p. 17879–93.
- M. L. Barbosa. *et al. Nano-Structures and Nano-Objects*, **2023**, v. 35, p. 100993.
- Z. Jiang. *et al. Materials Science in Semiconductor Processing*, **2021**, v. 134, p. 105989.
- T. P. Lyubina. *et al. International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, v. 38, n. 33, p. 14172–79.
- M. V. P. Ramos. *et al. Surfaces and Interfaces*. **2024**, v. 56, p. 13.