

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FELIPE TALARICO MILANA

Foto-Eletrocatalise de Oxidação de Ácido Fórmico para a Produção de
Hidrogênio

São Carlos

2021

FELIPE TALARICO MILANA

Foto-Eletrocatalise de Oxidação de Ácido Fórmico para a Produção de
Hidrogênio

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Henrique Barros de Lima

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M313f Milana, Felipe Talarico
Foto-eletrocatalise de oxidação de ácido
fórmico para a produção de hidrogênio / Felipe Talarico
Milana; orientador Fábio Henrique Barros de Lima. São
Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais
e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2021.

1. Foto-eletro-oxidação. 2. WO₃. 3. Ácido
Fórmico. 4. Eletro-oxidação. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / Student: Felipe Talarico Milana
Título do TCC / Title: Foto-Eletrocatalise de Oxidação de Ácido Fórmico para a Produção de Hidrogênio
Data de defesa / Date: 22/11/2021

Comissão Julgadora / Examining committee	Resultado / Result
Professor Doutor Fábio Henrique Barros de Lima (orientador)	aprovado
Instituição / Affiliation: IQSC - Departamento de Físico-Química (DFQ)	
Professor Doutor Renato Vitalino Gonçalves	aprovado
Instituição / Affiliation: IFSC - FCM/NACA - Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas	
Professor Doutor Edson Antonio Ticianelli	aprovado
Instituição / Affiliation: IQSC - Departamento de Físico-Química (DFQ)	

Coordenador da disciplina SMM0325 - Trabalho de Conclusão de Curso.


Prof. Dr. Rafael Salomão
Departamento de Engenharia de Materiais (SMM/EESC)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fábio Henrique Barros de Lima um obrigado especial, por todos os ensinamentos e motivações durante o período no Laboratório.

Agradeço também todos os demais professores e colegas que me ajudaram ou participaram durante a minha jornada na graduação.

RESUMO

MILANA, F. T. **Foto-Eletrocatalise de Oxidação de Ácido Fórmico para a Produção de Hidrogênio**. 2021. 198 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Foi realizada a investigação da atividade de eletrodos formados por filmes de WO_3 em FTO, obtidos por eletrodeposição, para a foto-eleto-oxidação de ácido fórmico, bem como sua estabilidade temporal e a sua correlação com o método utilizado para a sua deposição. Também foi possível estudar os efeitos da proteção e eletrocatalítico com a deposição de TiO_2 e MnO_2 (foto-eleto-oxidação da água) respectivamente e, determinar as eficiências faradaicas para a produção de O_2 e de CO_2 nos eletrodos por meio de experimentos de Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica (DEMS) *on-line*. Os resultados eletroquímicos mostraram que os eletrodos com o WO_3 depositado por meio do método químico possuem uma maior foto-corrente em relação aos eletrodos de WO_3 depositados por meio dos métodos de eletrodeposição. Entretanto, o método químico se mostrou irreprodutível durante os diversos testes laboratoriais e, portanto, o método de eletrodeposição de carga fixa é o melhor método para este trabalho, uma vez que é possível controlar a carga depositada no eletrodo, tornando-o reprodutível. Testes de estabilidade mostraram que, na eletro-oxidação de ácido fórmico, o foto-eleto-oxidação de FTO com o filme de WO_3 mantém a foto-corrente de forma constante por um período de 44 horas. A deposição de TiO_2 na superfície dos eletrodos de WO_3 resultou em um aumento na foto-corrente de oxidação, mas o método utilizado gerou camadas heterogêneas, com resultados não reprodutíveis. Os dados de DEMS mostraram eficiências faradaicas próximas de 87%, sendo, possivelmente, o restante atribuído à eletro-oxidação da água para H_2O_2 e à eletro-oxidação do ânion sulfato para persulfato. Na presença de HCOOH , a eficiência faradaica para O_2 diminui para 5% e a eficiência para CO_2 atinge 95%. Isso mostra alta seletividade do WO_3 para a eletro-oxidação do orgânico em relação à água. O eletrodo de WO_3 modificado com MnO_2 apresentou diminuição da foto-corrente em relação ao WO_3 puro, devido ao bloqueio parcial da absorção de luz, e com eficiência faradaica para O_2 ligeiramente inferior, 82%. Este valor foi menor do que a eficiência de MnO_2 puro para O_2 na eletro-oxidação da água (~100%). Isso foi associado com o alto valor de potencial resultante da banda de valência do WO_3 sob iluminação (*ca.* 2,7 V vs. RHE), o que induz a eletro-oxidação do MnO_2 (Mn^{4+}) com a formação de Mn^{7+} , ao invés de eletro-oxidar a água e se reduzir para Mn^{2+} . Assim, parte da carga faradaica é relacionada com a eletro-oxidação de Mn^{4+} para Mn^{7+} . Esse fato, por outro lado, abre a possibilidade do uso de foto-eletrodos

WO₃/MnO₂ para a oxidação de moléculas combustíveis, como o metanol e o etanol, por meio das espécies Mn⁷⁺ foto-geradas, para a produção de hidrogênio no cátodo.

Palavras-chave: foto-eleto-oxidação. WO₃. Ácido Fórmico. eletro-oxidação.

ABSTRACT

MILANA, F. T. **Photo-Electrocatalysis of Formic Acid Oxidation for Hydrogen Production**. 2021. 198 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

It was undertaken the investigation of electrodes formed by WO_3 films in FTO, obtained by electrodeposition, for formic acid photo-electro-oxidation, as well as its stability over time and its correlation with the method used for deposition. Also, it was possible to study the protection and electrocatalytic effect with TiO_2 and MnO_2 deposition (water photo-electro-oxidation) respectively, and to determine faradaic efficiencies in the electrodes for O_2 and CO_2 production by online Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS) experiments. The results showed that WO_3 electrodes deposited through the chemical method have more photo-current than WO_3 electrodes deposited through the electrodeposition methods. However, this method showed non-reproducible results during several laboratory tests and, therefore, the fixed charge electrodeposition method is the best method for this work, since it is possible to control the charge deposited on the electrode, making it reproducible. Stability tests showed that, in the formic acid electro-oxidation, the WO_3 photo-electrode kept a constant photo-current for 44 hours. The TiO_2 deposition on the surface of WO_3 electrodes resulted in an increase in the oxidation photo-current, but this method generated heterogeneous layers with non-reproducible results. The DEMS results showed faradaic efficiencies close to 87%, and the remainder is possibly generated by water photo-electro-oxidation to H_2O_2 and electro-oxidation of sulfate anion to persulfate. In HCOOH presence, O_2 faradaic efficiency decrease to 5% and CO_2 efficiency increase to 95%. These results showed the high selectivity of WO_3 for organic electro-oxidation over water. The WO_3 electrode modified by MnO_2 showed a photo-current decrease compared to the WO_3 pure electrode, due to partial blockage of light absorption and a slightly decrease in faradaic efficiency for O_2 , 82%. This value was lower than faradaic efficiency for O_2 in pure MnO_2 electrode in the water electro-oxidation (~100%). This was associated to potential high value resulting from the valence band of WO_3 under illumination (ca. 2.7 V vs. RHE), which induces MnO_2 electro-oxidation (Mn^{+4} to Mn^{+7}), instead of water electro-oxidation (Mn^{+4} to Mn^{+2}). Accordingly, part of faradaic charge is related to Mn^{+4} electro-oxidation to Mn^{+7} . This fact, on other hand, opens up the possibility to use WO_3/MnO_2 photo-electrodes for fuel molecules oxidation, like methanol and ethanol, using photo-generated Mn^{+7} species to produce hydrogen at the cathode.

Keywords: photo-electro-oxidation. WO_3 . formic acid. electro-oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução quando irradiado por luz	29
Figura 2 – Representação do processo de foto-eleto-oxidação da água utilizando TiO_2 como semicondutor	30
Figura 3 – Imagens dos eletrodos sintetizados e utilizados ao longo das atividades desenvolvidas. O eletrodo (A) mostra o WO_3 depositado a partir do método de eletrodeposição de 20 minutos, o eletrodo (B) mostra o depósito a partir do método de eletrodeposição de carga fixa, o eletrodo (C) mostra o depósito a partir do método químico, (D) refere-se a um eletrodo de WO_3 depositado através do método químico com TiO_2 , depositado também pelo método químico, o eletrodo (E) mostra o titânio anodizado e o eletrodo (F) mostra deposição de MnO_2	35
Figura 4 – Células eletroquímicas e equipamentos utilizados nos experimentos foto-eletroquímicos. Em (A) a janela de quartzo é posicionada na lateral da célula. Em (B), célula para as medidas de DEMS <i>on-line</i> , a janela é posicionada na base da célula. Em (C), sonda utilizada para a coleta das espécies formadas durante as reações. Em (D), montagem do equipamento utilizado nos testes em DEMS <i>on-line</i>	37
Figura 5 – Voltametrias de varredura linear referentes aos testes com os eletrodos de WO_3 depositados através dos métodos de eletrodeposição de 20 minutos e 1 hora, obtidos em eletrólito de ácido perclórico 1 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1}	39
Figura 6 – Voltametrias de varredura linear referentes aos testes com os eletrodos de WO_3 depositados através do método químico e do método de eletrodeposição de 1 hora, obtidos em eletrólito de ácido perclórico 1 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1}	40

Figura 7 – Comparação das cronoamperometrias realizadas em eletrodos de WO_3 depositados através do método de eletrodepósito de 20 minutos, obtidas em ácido perclórico 1 mol L^{-1} e em um potencial fixo de $1,475 \text{ V}$	41
Figura 8 – Comparação das cronoamperometrias realizadas em eletrodos de WO_3 depositados através do método de eletrodepósito de 20 minutos e 1 hora, obtidas em ácido perclórico 1 mol L^{-1} e em um potencial fixo de $1,475 \text{ V}$	42
Figura 9 – Comparação das cronoamperometrias realizadas em eletrodos de WO_3 depositados através do método químico, com presença de TiO_2 na superfície do eletrodo e adição de ácido fórmico 2 mol L^{-1} ao eletrólito, obtidas em ácido perclórico 1 mol L^{-1} e em um potencial fixo de $1,475 \text{ V}$	44
Figura 10 – O eletrodo (A) refere-se a um eletrodo de WO_3 depositado através do método químico, o eletrodo (B) refere-se a um eletrodo de WO_3 depositado através do método químico com TiO_2 , após o seu uso em eletrólito de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e (C) é um eletrodo somente com TiO_2 depositado pelo método químico.....	45
Figura 11 – Resultado obtido da carga faradaica de WO_3 presente em cada eletrodo de WO_3 durante a deposição do mesmo, utilizando o método de eletrodepósito de 1 hora.....	46
Figura 12 – Voltametrias de varredura linear referentes aos testes com eletrodos de WO_3 depositados através do método de eletrodepósito de carga fixa, para diferentes cargas faradaicas, $-0,1 \text{ C}$, $-0,3 \text{ C}$, $-0,6 \text{ C}$, $-0,9 \text{ C}$, $-1,2 \text{ C}$ e $-1,5 \text{ C}$, obtidos em eletrólito de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1}	47
Figura 13 – Voltametrias cíclicas referente aos testes com os eletrodos de WO_3 otimizados pelo método de eletrodepósito de carga fixa, com e sem ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1}	48
Figura 14 – Voltametrias cíclicas referentes aos testes com os eletrodos de TiO_2 anodizados, com e sem a presença de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em eletrólito de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1}	49

Figura 15 – Comparação das cronoamperometrias realizadas em eletrodos de TiO_2 anodizados, com e sem a presença de ácido fórmico 2 mol L^{-1} , obtidas em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em um potencial fixo de $1,475 \text{ V}$	50
Figura 16 – Voltametrias cíclicas referentes aos testes com os eletrodos de WO_3 depositados através do método de carga fixa, obtidos em eletrólito de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}=2,0$, a 50 mV s^{-1}	51
Figura 17 – Voltametrias cíclicas referentes aos testes com os eletrodos de WO_3 depositados através do método de carga fixa, com a adição de 10, 20, 30 e 40 μL de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 4 mol L^{-1} , obtidos em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 2,0$ a 50 mV s^{-1}	52
Figura 18 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a eletro-oxidação da água em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} 2$), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	53
Figura 19 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a eletro-oxidação da água em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} 2$), com potencial fixado em $1,6 \text{ V}$	54
Figura 20 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de CO_2 ($m/z = 44$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a eletro-oxidação do ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} 2$), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	56
Figura 21 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de CO_2 ($m/z = 44$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a eletro-oxidação do ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} 2$), com potencial fixado em $1,4 \text{ V}$	57
Figura 22 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a eletro-oxidação da água em eletrodo de MnO_2 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} 2$), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	58

Figura 23 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a eletro-oxidação da água em eletrodo de MnO_2 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,3 \text{ V}$	59
Figura 24 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a foto-eletro-oxidação da água em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	60
Figura 25 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a foto-eletro-oxidação da água em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,0 \text{ V}$	61
Figura 26 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a foto-eletro-oxidação da água em eletrodo de WO_3/MnO_2 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	62
Figura 27 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a foto-eletro-oxidação da água em eletrodo de WO_3/MnO_2 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,0 \text{ V}$	63
Figura 28 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de CO_2 ($m/z = 44$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a foto-eletro-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	64
Figura 29 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a foto-eletro-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	65

Figura 30 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de CO_2 ($m/z = 44$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a foto-eletro-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,0 \text{ V}$ 66

Figura 31 – Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a foto-eletro-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,0 \text{ V}$ 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados obtidos no cálculo da constante de calibração para $m/z = 32$, O_2	55
Tabela 2 – Resultados obtidos no cálculo da constante de calibração para $m/z = 44$, CO_2	57
Tabela 3 – Eficiências faradaicas para foto-eletrodos de WO_3 e para eletrocatalisadores de MnO_2 , encontradas na literatura, em condições próximas ao do estudo deste trabalho.....	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	Contextualização	27
1.2	Objetivos	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	Foto-Eletrocatalise e Foto-eletro-oxidação da água	29
2.2	Trióxido de Tungstênio (WO_3)	30
2.3	Foto-eletro-oxidação de HCOOH	31
3	METODOLOGIA	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Comparação entre os métodos de deposição do WO_3 e seu efeito na foto-eletro-oxidação do ácido fórmico	39
4.2	Avaliação da deposição de TiO_2 nos eletrodos de WO_3	43
4.3	Otimização da carga de eletrodeposição para filmes de WO_3	45
4.4	Avaliação dos eletrodos de TiO_2 anodizados	48
4.5	Avaliação do eletrólito de Na_2SO_4 em associação ao WO_3	50
4.6	Avaliação da deposição de MnO_2 na superfície do WO_3	51
4.7	Determinações quantitativas por DEMS <i>on-line</i>	52
5	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Desde a revolução industrial a energia necessária tem sido produzida a partir da queima de combustíveis fósseis e, dessa forma, a poluição da atmosfera pela emissão de gases poluentes tem aumentado gradativamente. Sendo assim, a busca por energia gerada a partir de fontes renováveis e, que sejam viáveis economicamente, aumentou consideravelmente nos últimos anos^{1,2,3,4}.

A energia proveniente do sol pode ser convertida em hidrogênio (H_2), sendo uma das energias mais limpas que existem e com diversas aplicações, como abastecimento de veículos, células combustíveis, aquecimento doméstico e uso em aeronaves, fazendo com que seja uma opção a longo prazo para reduzir as emissões mundiais de CO_2 . Assim, o processo fotocatalítico de produção de hidrogênio a partir da energia solar é uma das mais promissoras soluções para se obter uma energia mais sustentável⁵.

O processo foto-eletrolítico no qual se realiza a conversão de energia solar em hidrogênio a partir da água é, comumente chamado, de *Photo-electrochemical Water Splitting* (PEC), e, quando é a partir de um combustível, pode ser denominado *Photo-electrochemical Reforming* (ou *Electrochemical Reforming*, se for puramente eletroquímico)⁶.

A célula foto-eletrolítica possui como componentes: um foto-ânodo formado por um metal semi-condutor, como absorvedor de luz, e um eletrocatalisador, para oxidar a água ou um combustível; e um cátodo, geralmente de Platina (Pt), para a eletro-redução de prótons e consequente evolução de hidrogênio. A banda de valência do semicondutor (foto-ânodo) deve ter energia maior do que a energia necessária para oxidar a água, 1,23 eV e, por isso são usados, geralmente, semicondutores com alto *band-gap*. O dióxido de titânio (TiO_2) possui *band-gap* de 3,2 eV, que é suficiente para a oxidação da água, mas esta energia é obtida somente no ultravioleta⁷. Como o sol apresenta somente 5% de emissão no ultra-violeta, é desejável a utilização de semicondutores que absorvam no visível. Assim, pesquisadores deram enfoque na busca por novos semicondutores que absorvem no visível e que, ao mesmo tempo, sejam formados por elementos abundantes e, que possuam um baixo custo. Neste cenário, o foto-ânodos compostos por nanoestruturas de trióxido de tungstênio (WO_3) têm se destacado. Tungstênio é um metal abundante e possui um band gap de 2,5 eV, sendo capaz, portanto, de absorver até 500 nm do espectro solar e, ademais, são altamente estáveis em meio ácido.

1.2 Objetivos

Com base nas considerações apresentadas, os objetivos principais desse projeto são sintetizar e avaliar a atividade foto-eletrocatalítica de foto-eletrocatalisadores formados por WO_3 depositados na superfície de FTO, para a foto-eleto-oxidação de ácido fórmico em eletrólito ácido.

Além disso, serão analisados os efeitos da proteção e eletrocatalítico com a deposição de TiO_2 e MnO_2 (foto-eleto-oxidação da água), respectivamente, além da determinação das eficiências faradaicas para a produção de O_2 e de CO_2 nos eletrodos por meio de experimentos de Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica (DEMS) *on-line*.

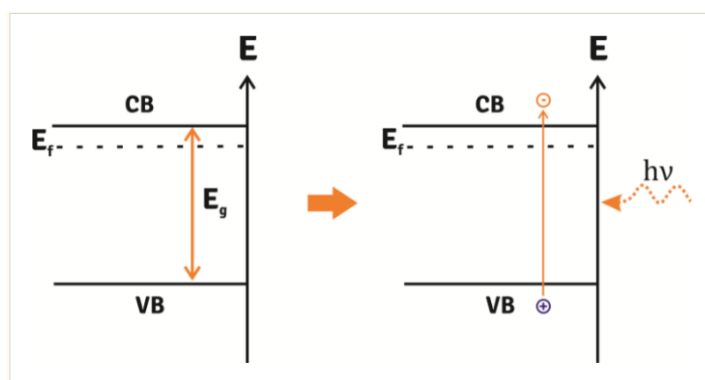
A interpretação dos resultados obtidos dar-se-á com base nas previsões de modelos teóricos do mecanismo reacional global. Os dados serão tratados tendo-se como ponto de partida as bases conceituais e o formalismo desenvolvidos em trabalhos prévios sobre eletrocatalise e foto-eletrocatalise. Os resultados obtidos servirão de base para o desenvolvimento de reformadores foto-eletroquímicos para a produção de hidrogênio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Foto-Eletrocatalise e Foto-eletro-oxidação da água

A foto-eletrocatalise é um processo que utiliza energia solar para a produção de energia limpa como, por exemplo, o hidrogênio. Isto normalmente ocorre pela foto-eletro-oxidação da água, na qual um semiconductor é irradiado por luz ($h\nu$), com valor igual ou maior que seu band-gap, gerando um elétron devido a promoção de um elétron da banda de valência (menor energia) para a banda de condução (maior energia), que é representado na Figura 1.

Figura 1: Representação da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução quando irradiado por luz.



Fonte: BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI (2014).

Ainda no foto-ânodo, que é composto pelo semiconductor, ocorrerá a foto-eletro-oxidação da água, formando O_2 , íons H^+ e elétrons. O elétron proveniente da banda de condução é transferido ao cátodo, normalmente formado por um eletrodo de platina (Pt), eletro-reduzindo os íons H^+ e produzindo hidrogênio (H_2)⁸.

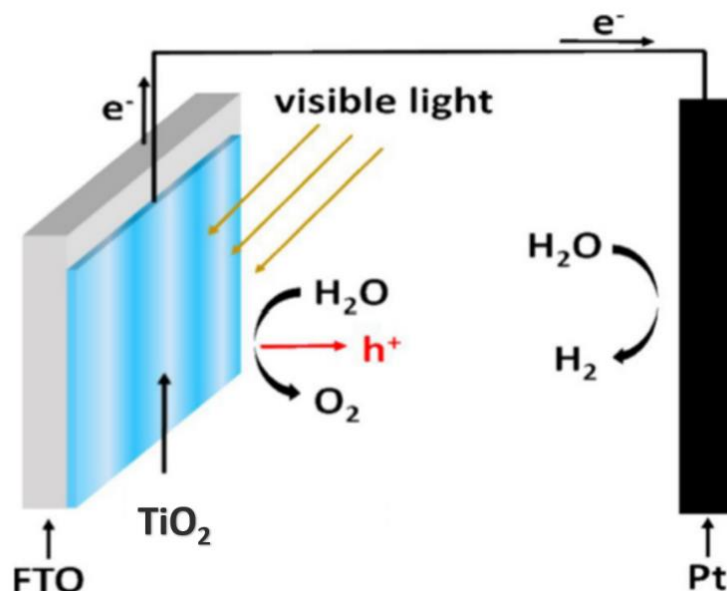
As equações que ocorrem no foto-ânodo (Equação 1), no cátodo (Equação 2) e sua reação global (Equação 3), estão dispostas abaixo.



Sobre o semicondutor, sabe-se que a banda de valência necessita de uma energia superior a 1,23 eV, para que a oxidação da água seja viável. Sendo assim, desde o trabalho de Fujishima e Honda, em 1972⁹, o uso de TiO_2 como semicondutor vem sendo amplamente difundido na foto-eletrólise da água, pois possui um band-gap de 3,2 eV.

A Figura 2 ilustra o processo de foto-eleto-oxidação da água, utilizando-se como foto-ânodo um eletrodo formado por FTO, uma placa de vidro com filme de óxido de estanho dopado com flúor, com uma deposição de TiO_2 , e platina como cátodo.

Figura 2: Representação do processo de foto-eleto-oxidação da água utilizando TiO_2 como semicondutor.



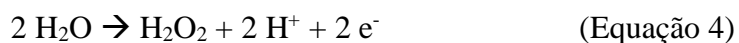
Fonte: Adaptado de LI; MENG; ZHANG (2018).

2.2 Trióxido de Tungstênio (WO_3)

O tungstênio (W) é um metal abundante e possui um band-gap de 2,5 eV, mais que suficiente para oxidar a água e, diferentemente do TiO_2 , absorve até 500 nm do espectro solar, o que faz com que nanoestruturas de WO_3 se destaquem, tornando-se muito promissoras para serem empregadas como semicondutores na foto-eletrocatalise.

Para a eletro-oxidação da água, no entanto, o WO₃ possui baixa eficiência faradaica para a produção de O₂ (máxima de 50% - dependendo do potencial), Equação 1, sendo a formação de H₂O₂, Equação 4, uma rota paralela em meio ácido (WO₃ não é estável em meio alcalino). A consequência negativa disso é que o peróxido de hidrogênio reage quimicamente com o WO₃ levando à dissolução no eletrólito, fato que não acontece nos semicondutores formados apenas por TiO₂.

Dessa forma, estratégias para este problema têm sido desenvolvidas, sendo uma delas o recobrimento do WO₃ com TiO₂¹⁰ (WO₃@TiO₂ – estrutura core-shell), que é inerte ao peróxido. O material proposto, além de proteger o WO₃, resultou em um aumento da eficiência faradaica para O₂, que passou de 38,9 para 96,0%. Testes realizados utilizando-se o trióxido de tungstênio, para foto-eletro-oxidar a água, e nanoestruturas de dissulfeto de molibdênio (MoS₂) no cátodo, para eletro-reduzir prótons (Equação 2), mostraram estabilidade maior do que 100 horas¹⁰:



2.3 Foto-eletro-oxidação de HCOOH

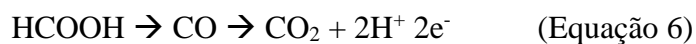
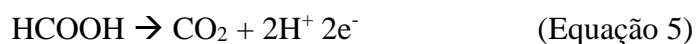
A foto-oxidação de moléculas orgânicas, ao invés da água, permite a obtenção de maiores foto-correntes e menores potenciais do ânodo em dispositivos para a produção de H₂¹¹. Um estudo anterior¹¹ demonstrou que a foto-eletro-oxidação de ácido fórmico, em meio aquoso, apresentou alta eficiência faradaica para formação de CO₂ (90%), sendo o restante (10%) associado à formação de O₂. Ainda, provou também que essa molécula inibe a formação de produtos não desejáveis, como por exemplo, o H₂O₂, impedindo, assim, a degradação do WO₃. Além disso, a comparação da eficiência faradaica de formação de CO₂ para diferentes moléculas orgânicas como o metanol e o formaldeído apresentaram valores inferiores a 10%¹¹, apontando o ácido fórmico como um combustível ideal para esse tipo de aplicação^{12,13}.

Outro aspecto importante sobre o ácido fórmico é a sua fácil obtenção através da eletro-redução de CO₂ com uma eficiência faradaica acima de 90%, fato este, que o torna excelente para essa aplicação.

A eletro-oxidação do ácido fórmico (ROAF) envolve a transferência de 2 elétrons por molécula e apresenta dois caminhos reacionais para a conversão de ácido fórmico em CO₂, como mostrado abaixo^{14,15,16}.

No primeiro caminho, apontado pela Equação 5, o ácido fórmico é diretamente oxidado, formando apenas CO₂, sem a presença de intermediários, como pode ser visualizado. Já no caminho demonstrado pela Equação 6, nota-se que o ácido fórmico reage formando o intermediário de CO (monóxido de carbono), que é oxidado para formar o CO₂.

Entretanto, é válido ressaltar, que com o uso do foto-eletrocalisador de WO₃ a reação direta prevalece sobre aquela com a formação do intermediário.



3 METODOLOGIA

Todos os eletrodos apresentam como substrato placas de vidro com filmes de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich®, de 2,5 cm x 1,0 cm, restringindo-se a uma área ativa de 1,0 cm². Previamente a preparação dos eletrodos, as placas de FTO foram dimensionadas e limpas por sonicação em banho ultrassônico em acetona, álcool isopropílico e água deionizada, respectivamente. Por fim, as placas são secas ao ar e armazenadas a seco.

Para a deposição do WO₃ em FTO, quatro métodos foram empregados: três métodos de eletrodeposição e um método químico. Para os métodos de eletrodepósito, a eletrodeposição catódica de tungstênio foi aplicada, seguida de tratamento térmico, utilizando FTO como substrato¹¹. Primeiramente realizou-se a preparação do eletrólito, dissolvendo-se 0,5 g do pó de tungstênio, precursor do metal, em 6 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), 70%, sob agitação constante. Manteve-se a agitação por 2 h até a total dissolução do tungstênio. Após a completa dissolução, adicionaram-se telas de platina à solução, que atuaram como catalisadores para a decomposição do peróxido remanescente. Com o término desta etapa, adicionou-se 25 mL de H₂O e 7,5 mL de isopropanol para a diluição da solução formada, que serviu de eletrólito para a deposição eletroquímica. Para isso, utilizou-se uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, sendo eles: um eletrodo de trabalho, o FTO; um eletrodo de referência de Ag/AgCl; e um contra eletrodo de platina posicionado paralelamente ao FTO, além de um volume de 20 mL do eletrólito.

Conduziu-se a eletrodeposição por cronoamperometria em um potencial de -0.5 V, segundo trabalhos prévios e, nesta etapa, dividiu-se este método em três: o método de eletrodeposição de 20 minutos (ED de 20 min), no qual o tempo de deposição do WO₃ no eletrodo de FTO foi controlado, configurando o primeiro método avaliado neste trabalho; o método de eletrodeposição de 1 hora (ED de 1 hora), onde o tempo de deposição do WO₃ também foi controlado, porém, neste caso, o eletrólito utilizado no processo era exclusivamente empregado na síntese de apenas um eletrodo, com o intuito de aumentar a carga faradaica de deposição do WO₃ no eletrodo; e o método de eletrodeposição de carga fixa (ED de carga fixa), no qual a carga faradaica da deposição foi monitorada por meio do potenciostato, com o intuito de aumentar a quantidade de WO₃ depositada no eletrodo de FTO.

Após o término da deposição de ambos os métodos, o FTO apresentou uma coloração azulada. A secagem dos eletrodos ocorreu em uma estufa, durante 24 horas. Na sequência, o eletrodo foi submetido à tratamento térmico em mufla, em atmosfera de ar, durante 90 min a uma temperatura de 450 °C. Após o processo de secagem do eletrodo, uma coloração amarela é obtida, devido ao efeito electrocrômico do WO₃.

O quarto método empregado para a deposição do WO₃, foi denominado de método químico (MQ), e foi conduzido em um recipiente de vidro encamisado para controle de temperatura. Primeiramente, preparou-se a solução, utilizando-se do tungstato de sódio dihidratado (Na₂WO₄ x 2 H₂O) como precursor. Para isso, adicionou-se à célula 33 mL de H₂O e dissolveu-se 0,4 g do precursor de tungstênio. Após a completa dissolução, adicionou-se 0,15 g de oxalato de amônio monohidratado ((NH₄)₂C₂O₄ x H₂O), sob agitação constante. Em seguida, adicionou-se 9 mL de ácido clorídrico concentrado, formando instantaneamente um precipitado amarelo, o ácido tungstístico. Esperou-se cerca de 10 minutos e adicionou-se 8 mL de H₂O₂, aguardando até a solução ficar totalmente límpida. Posteriormente, acrescentou-se 29 mL de etanol e colocou-se os FTOs com a face do lado condutivo para o vidro. Na sequência, ligou-se o banho termostático à 85 °C e o manteve por 3 h. Após esse tempo, os FTOs apresentaram coloração amarelada, sendo resfriados à temperatura ambiente (25 °C) e posterior secagem em estufa por 24 h. Por fim, submeteu-se os FTOs a um tratamento térmico em mufla, em atmosfera de ar, por 2 h a 550 °C.

Para a deposição de TiO₂, utilizou-se como precursor de titânio o hexafluorotitanato de amônia ((NH₄)₂TiF₆), sendo que a mesma célula de vidro encamisada do método anterior foi empregada, para garantir um controle de temperatura. Assim, para o preparo da solução, dissolveu-se 231 mg de Ácido Bórico (H₃BO₃) em 50 ml de H₂O, sob agitação constante. Após a dissolução, adicionou-se 148 mg do precursor do metal. Os eletrodos com WO₃ depositado foram alocados com a face para cima em banho termostático à 25 °C por 60 h. Em seguida, retirou-se os eletrodos do banho, os quais foram conduzidos para a estufa por 5 h à 50 °C.

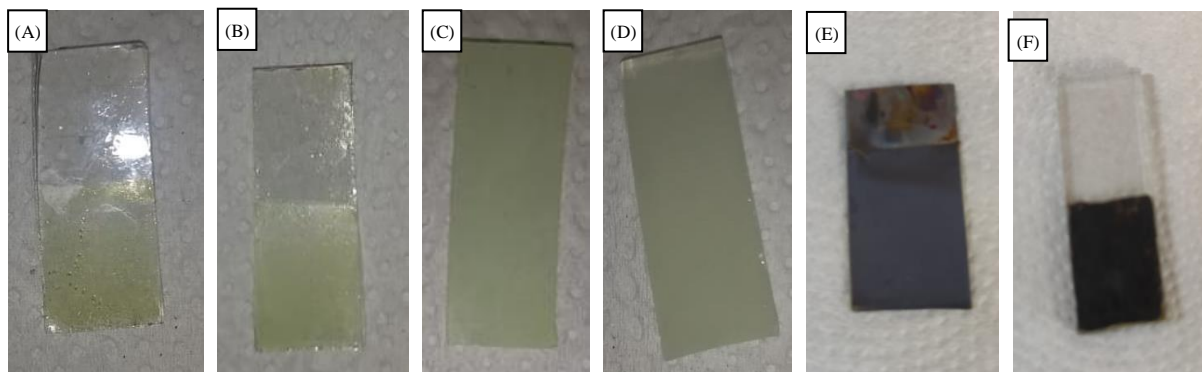
É válido ressaltar que os eletrodos de WO₃ utilizados na deposição de TiO₂ foram sintetizados por meio do método químico, além de que não se observaram mudanças perceptíveis de aparência do eletrodo final, devido à coloração característica do TiO₂, que é esbranquiçada.

Com o objetivo de comparar as atividades do WO₃ e do WO₃ modificado com TiO₂, foram sintetizados eletrodos convencionais compostos por folhas finas de titânio (Ti) anodizadas, formando nanotubos de TiO₂, uma vez que estes eletrodos são objetos de estudo

do grupo de pesquisa. Para a confecção dos eletrodos, primeiramente, as folhas finas de Ti foram mergulhadas em ácido fluorídrico (HF), por aproximadamente 90 s, para remoção de impurezas. Após essa etapa inicial, as folhas foram colocadas no ultrassom, seguindo o procedimento de 5 minutos com isopropanol, seguido por água e acetona. Em seguida, secaram-se as folhas de titânio sob atmosfera de nitrogênio. A solução de anodização foi preparada utilizando-se um béquer de 50 mL com 1,5 g de H_2O , 0,1 g de fluoreto de amônio (NH_4F), 0,35 g de ácido láctico e 28 g de etilenoglicol. Realizou-se todo o processo de anodização sob agitação constante, sendo que as folhas de titânio e o contra-eletródo de platina foram mergulhados na solução paralelamente. Com a ajuda de um Variac, um multímetro e um cronômetro, controlou-se o tempo e a potência fornecida ao sistema. O potencial utilizado para a anodização foi de 50 V, obtido através de uma rampa de potencial de 2,0 V, por aproximadamente 30 s. O sistema permaneceu por 2 h à 50 V e, após o término do tempo, lavou-se o eletrodo com água e secou-o em atmosfera de nitrogênio. Por fim, colocou-se o eletrodo em um dessecador por 12 h e, posteriormente, em uma mufla, a 400 °C, por 2 h, com uma rampa de aquecimento de 2 °/min.

Para a obtenção de eletrodos de MnO_2 , empregou-se um FTO e depositou-se 50 μL de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 4,0 mol L^{-1} , em 1 cm^2 da superfície (delimitada por uma fita de Teflon). Em seguida, levou-se o FTO para mufla a 220°, onde permaneceu durante 6 h para a decomposição do nitrato e formação de MnO_2 .

Figura 3: Imagens dos eletrodos sintetizados e utilizados ao longo das atividades desenvolvidas. O eletrodo (A) mostra o WO_3 depositado a partir do método de eletrodeposição de 20 minutos, o eletrodo (B) mostra o depósito a partir do método de eletrodeposição de carga fixa, o eletrodo (C) mostra o depósito a partir do método químico, (D) refere-se a um eletrodo de WO_3 depositado através do método químico com TiO_2 , depositado também pelo método químico, o eletrodo (E) mostra o titânio anodizado e o eletrodo (F) mostra deposição de MnO_2 .



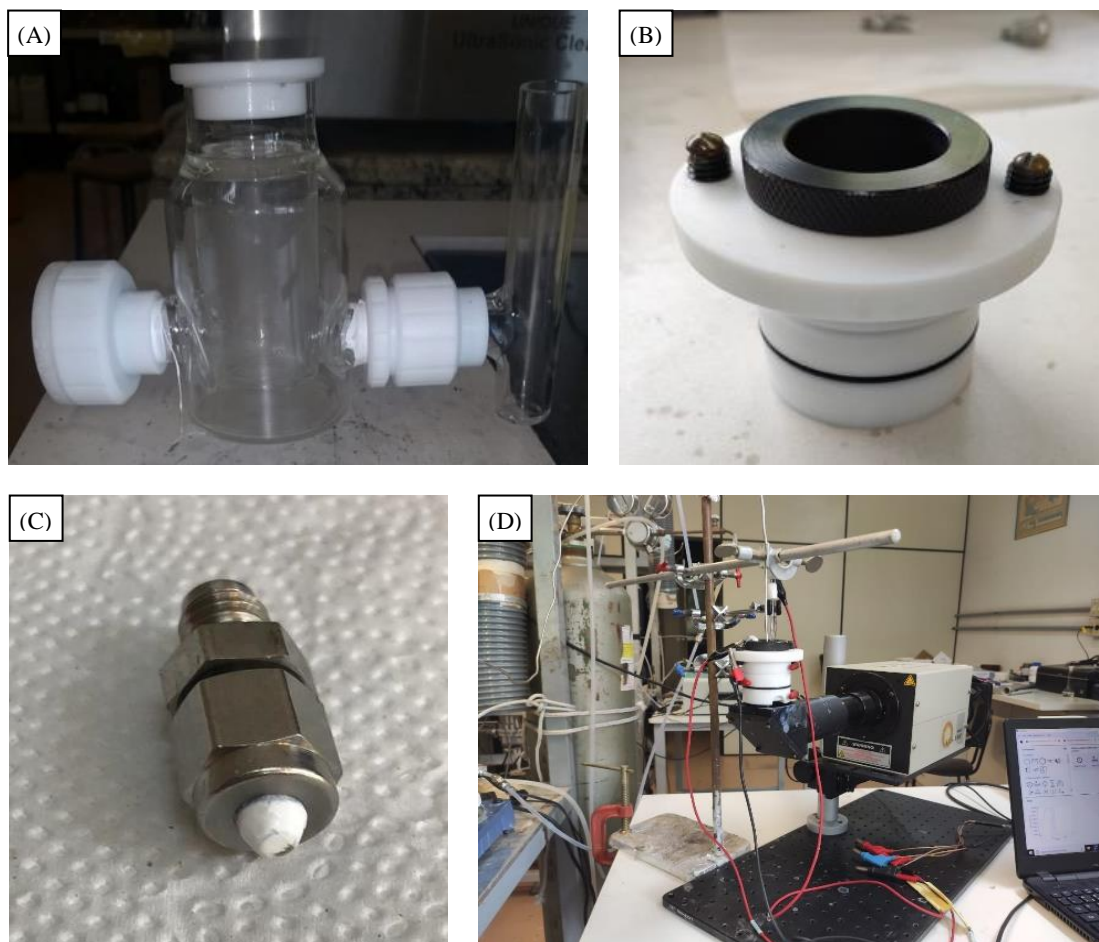
Fonte: Autoria própria

Os experimentos eletroquímicos e foto-eletroquímicos foram conduzidos em um Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT128N da Metrohm-EcoChemie controlado pelo software NOVA 2.1.4®. Os ensaios foto-eletroquímicos foram executados através de um simulador solar com lâmpada de xenônio de 100 W Newport modelo 94011A com filtro AM 1.5G. Ajustou-se a potência de 1 sol (100 mW cm^{-2}), e calibrou-a na posição do foto-ânodo, sendo investigada por meio de um medidor de potência óptica da Newport (843-R-USB). A célula eletroquímica (Figura 4A) de três eletrodos com janela de quartzo de diâmetro de 1,0 cm foi empregada nos ensaios, sendo composta pelo eletrodo de trabalho (FTO-depositado), eletrodo de referência Ag/AgCl e um contra eletrodo de placa de platina.

Os produtos gasosos produzidos durante a foto-eletro-oxidação da água e do ácido fórmico foram monitorados por medidas de DEMS *on-line*²³. Este equipamento permite a detecção *on-line* dos produtos gasosos e/ou voláteis formados por reações eletroquímicas durante a aplicação de potencial na interface eletrodo/eletrólito. Em um experimento típico de DEMS, as curvas de corrente iônica (intensidade do sinal de massa) vs. curvas de potencial eletroquímico são registradas simultaneamente em função do tempo para valores selecionados de massa/carga (m/z). Para as medidas de foto-eletro-oxidação com DEMS, alterou-se a célula foto-eletroquímica, possuindo, agora, a janela de quartzo posicionada em sua base. Neste arranjo, posicionou-se o FTO logo acima da base de quartzo e fez-se a iluminação por baixo (*back side illumination*), como mostrado na Figura 4B. Observação: para o WO_3 , não se encontraram diferenças significativas de foto-corrente com iluminação em diferentes faces do eletrodo.

Para os experimentos de DEMS, desenvolveu-se uma sonda, a qual é posicionada nas proximidades da superfície do eletrodo, coletando as espécies formadas durante a reação, similar à apresentada em um trabalho prévio da literatura²⁴. Esta sonda é formada por uma ponta de aço com um tubo de 0,5 mm de diâmetro, recoberto por uma membrana de Teflon, que serve como interface entre o eletrólito aquoso e o alto vácuo do espectrômetro de massas, como ilustrado na Figura 4C. A Figura 4D representa a montagem completa do sistema.

Figura 4: Células eletroquímicas e equipamentos utilizados nos experimentos fotoeletroquímicos. Em (A) a janela de quartzo é posicionada na lateral da célula. Em (B), célula para as medidas de DEMS *on-line*, a janela é posicionada na base da célula. Em (C), sonda utilizada para a coleta das espécies formadas durante as reações. Em (D), montagem do equipamento utilizado nos testes em DEMS *on-line*.



Fonte: Autoria própria

Para os ensaios eletroquímicos empregou-se a técnica de voltametria. Nela, as informações quali ou quantitativas de uma espécie química, bem como seu processo redox e as cinéticas das reações, são obtidas por meio de curvas corrente-potencial. Neste trabalho, utilizou-se com o intuito de verificar o comportamento das placas depositadas, e se elas apresentavam (ou não) foto-corrente. Os intervalos de varredura empregados foram de 0,7 a 2,2 V e -0,3 a 2,2 V e a velocidade de varredura variou entre 10, 20 e 50 mV s^{-1} , dependendo do experimento eletroquímico. Além disso, as cronoamperometrias também foram empregadas, na qual um valor fixo de potencial é aplicado, de forma a monitorar a corrente faradaica em função do tempo. Dessa forma, é possível verificar a estabilidade temporal dos

foto-eletrodos sintetizados. O potencial fixado nos ensaios eletroquímicos foi de 1,475 V, segundo trabalhos prévios.

Nos experimentos de DEMS, os sinais $m/z = 32$ (O_2) e $m/z = 44$ (CO_2) foram registrados simultaneamente com o potencial (em função do tempo), durante os experimentos de foto-eletro-oxidação da água e/ou de ácido fórmico.

As avaliações eletroquímicas e foto-eletroquímicas foram realizadas, em diferentes eletrólitos, de acordo com o eletrodo e a reação estudada. Os eletrólitos e eletrodos empregados foram: a) WO_3 em FTO em eletrólito de $HClO_4$ 1,0 mol L^{-1} e em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2) e em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2) + $HCOOH$ 0,2 mol L^{-1} ; b) WO_3 em FTO com depósito de MnO_2 na superfície, testado apenas em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2) para eletro-oxidação da água); c) MnO_2 , em FTO em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2), e d) eletrodos platina (folha de Pt; bulk) em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2) e em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2) + $HCOOH$ 0,2 mol L^{-1} para a calibração do DEMS para O_2 e CO_2 , respectivamente.

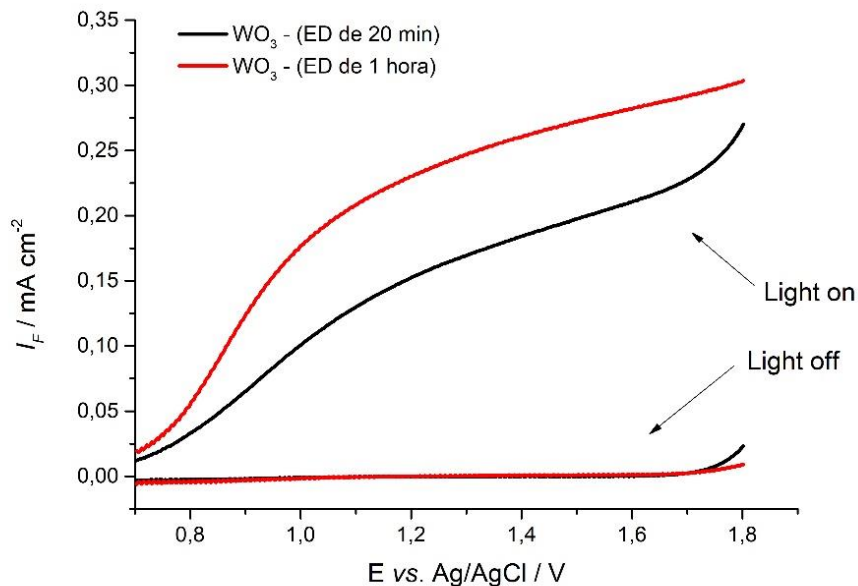
Para os cálculos de eficiências faradaicas, fez-se calibrações do DEMS para os sinais de O_2 e de CO_2 . Para isso, utilizou-se um eletrodo de Pt (folha, policristalina; *bulk*) para a eletro-oxidação da água (reação de desprendimento de oxigênio) e de eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2) e em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2) + $HCOOH$ 0,2 mol L^{-1} , respectivamente. Nos dois casos, a Pt apresentou eficiência faradaica de 100% para O_2 e/ou CO_2 , pois são os produtos únicos destas reações. Assim, utilizou-a foi como referência para a quantificação. Calcularam-se as constantes de calibração a partir da divisão da carga das correntes iônicas (O_2 ou CO_2) pela carga das correntes faradaicas, obtidas durante os experimentos de DEMS de cronoamperometria para a eletro-oxidação da água e de ácido fórmico, respectivamente, em platina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comparação entre os métodos de deposição do WO_3 e seu efeito na foto-eleto-oxidação do ácido fórmico

Com o intuito de avaliar os métodos de deposição do WO_3 em FTO quanto à sua reprodutibilidade e densidade de carga, realizaram-se voltametrias de varredura linear. A Figura 5, representa uma comparação das respostas voltamétricas entre as placas de FTO com WO_3 depositadas através do método de eletrodeposição de 20 minutos e de 1 hora. Os testes eletroquímicos foram conduzidos apenas para o eletrodo de WO_3 puro, sendo realizados com e sem luz, com a finalidade de determinar a foto-corrente em cada eletrodo e compará-las, definindo assim o melhor método de deposição.

Figura 5: Voltametrias de varredura linear referentes aos testes com os eletrodos de WO_3 depositados através dos métodos de eletrodeposição de 20 minutos e 1 hora, obtidos em eletrólito de ácido perclórico 1 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1} .



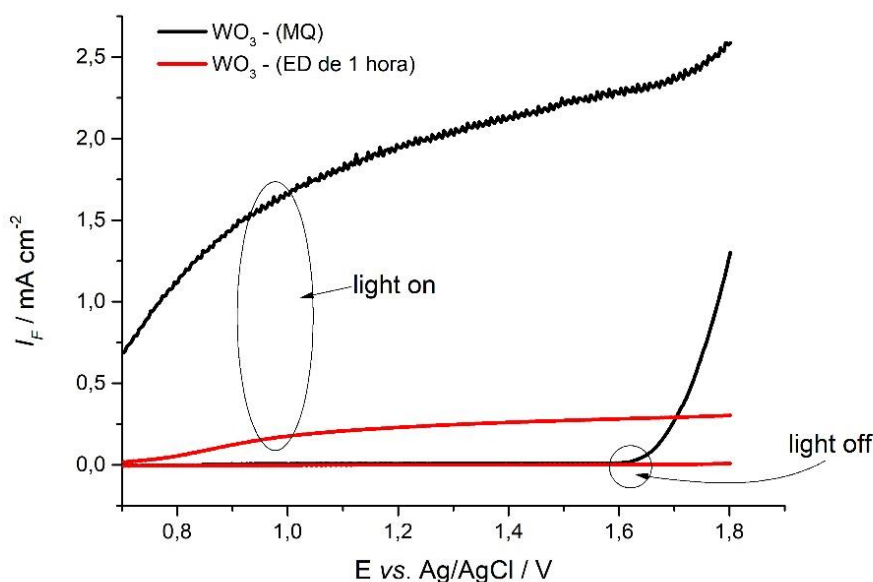
Fonte: Autoria própria

Analisando os resultados voltamétricos, é possível observar que o método de eletrodeposição de 1 hora gerou uma foto-corrente maior, $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$, em comparação ao outro método, $0,18 \text{ mA cm}^{-2}$. Este fato pode ser explicado pela maior quantidade de WO_3 presente na superfície do FTO, decorrente do maior tempo de eletrodeposição. Dessa forma,

pode-se supor que ao controlar a carga faradaica de WO_3 depositada no eletrodo, a foto-corrente irá aumentar.

Como próximo passo, realizou-se a comparação entre o método de 1 hora com o método químico. Novamente, conduziu-se os experimentos apenas com o eletrodo de WO_3 puro, representado na Figura 6. Analisando os resultados voltamétricos, observou-se uma maior foto-corrente para o método químico, cerca de 2 mA cm^{-2} , justificada pela grande quantidade de carga de WO_3 depositado em sua síntese.

Figura 6: Voltametrias de varredura linear referentes aos testes com os eletrodos de WO_3 depositados através do método químico e do método de eletrodeposição de 1 hora, obtidos em eletrólito de ácido perclórico 1 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1} .



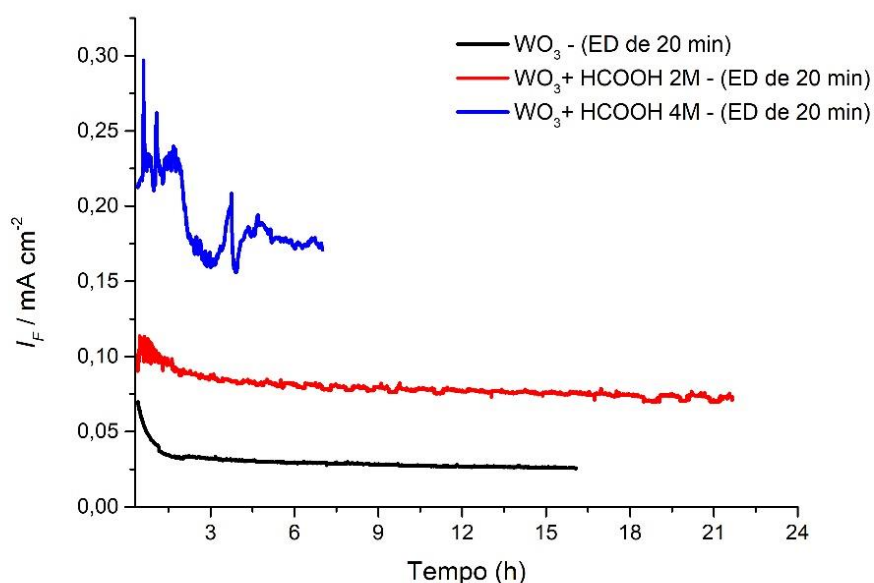
Fonte: Autoria própria

A partir desses resultados eletroquímicos, pode-se concluir que a foto-corrente é diretamente proporcional à quantidade de carga de WO_3 depositada na superfície do FTO. Entretanto, o método químico não demonstrou reprodutibilidade durante os experimentos conduzidos em laboratório, já que os eletrodos de FTO apresentavam foto-correntes diferentes, devido a diferentes cargas depositadas de WO_3 . Dessa forma, este método foi considerado inviável para a continuidade desse trabalho.

Sendo assim, considerando não apenas a densidade de carga, como também a reprodutibilidade dos experimentos na síntese desses eletrodos, inferiu-se que os métodos de eletrodeposição são mais confiáveis para este trabalho, uma vez que é possível fixar a carga faradaica de deposição do WO_3 para obter reprodutibilidade dos eletrodos.

Para os testes subsequentes, adicionou-se o ácido fórmico ao eletrólito, com o intuito de verificar a foto-atividade do WO_3 na foto-eleto-oxidação do ácido fórmico, bem como o efeito da concentração e a sua estabilidade temporal. Assim, a Figura 7, apresenta uma cronoamperometria, obtida através dos eletrodos de WO_3 sintetizados pelo método de eletrodeposição de 20 minutos, na presença de ácido fórmico em diferentes concentrações, 2 e 4 mol L^{-1} .

Figura 7: Comparação das cronoamperometrias realizadas em eletrodos de WO_3 depositados através do método de eletrodeposição de 20 minutos, obtidas em ácido perclórico 1 mol L^{-1} e em um potencial fixo de 1,475 V.



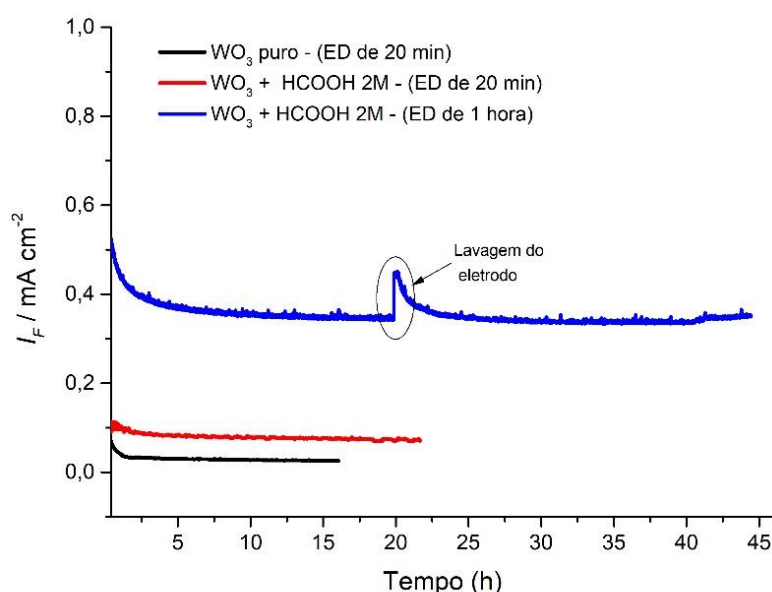
Fonte: Autoria própria

Os resultados eletroquímicos apontam a ocorrência de atividade do foto-eletrocatalisador de WO_3 na foto-eleto-oxidação do ácido fórmico, uma vez que se observou um aumento na foto-corrente. Além disso, o aumento da concentração desta molécula orgânica influenciou diretamente no aumento da foto-corrente da reação. Entretanto, deve-se

questionar o uso desta molécula orgânica em concentrações elevadas, uma vez que o eletrodo de WO_3 com ácido fórmico 2 mol L^{-1} (em vermelho) apresentou menos ruído quando comparada com o eletrodo de WO_3 com ácido fórmico 4 mol L^{-1} (em azul).

Desse modo, espera-se que a foto-corrente obtida com a adição de ácido fórmico 2 mol L^{-1} ao eletrólito apresente resultados ainda melhores, quando avaliada pelo método de eletrodeposição de 1 hora. Assim, a Figura 8, aponta a comparação entre os métodos de eletrodeposição de 20 minutos e 1 hora, com uma concentração de ácido fórmico fixa, 2 mol L^{-1} , em solução. Os resultados eletroquímicos corroboram as análises anteriores, isto é, o método de 1 hora gerou uma maior foto-corrente, aproximadamente $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ quando comparado ao método de 20 minutos, aproximadamente $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.

Figura 8: Comparação das cronoamperometrias realizadas em eletrodos de WO_3 depositados através do método de eletrodepósito de 20 minutos e 1 hora, obtidas em ácido perclórico 1 mol L^{-1} e em um potencial fixo de $1,475 \text{ V}$.



Fonte: Autoria própria

Avaliando separadamente o eletrodo de WO_3 sintetizado através do método de eletrodepósito de 1 hora, conclui-se que o foto-eletrocatalisador de WO_3 é altamente estável para a foto-eleto-oxidação do ácido fórmico, uma vez que se atingiu uma estabilidade temporal de 44 horas. Observa-se também, um decaimento logarítmico deste eletrodo, fato este que se pode relacionar com o alto potencial da cronoamperometria, uma vez que em

1,475 V, a eletro-oxidação do ânion pode ocorrer, o que diminui a foto-corrente da reação até que a sua saturação ocorra.

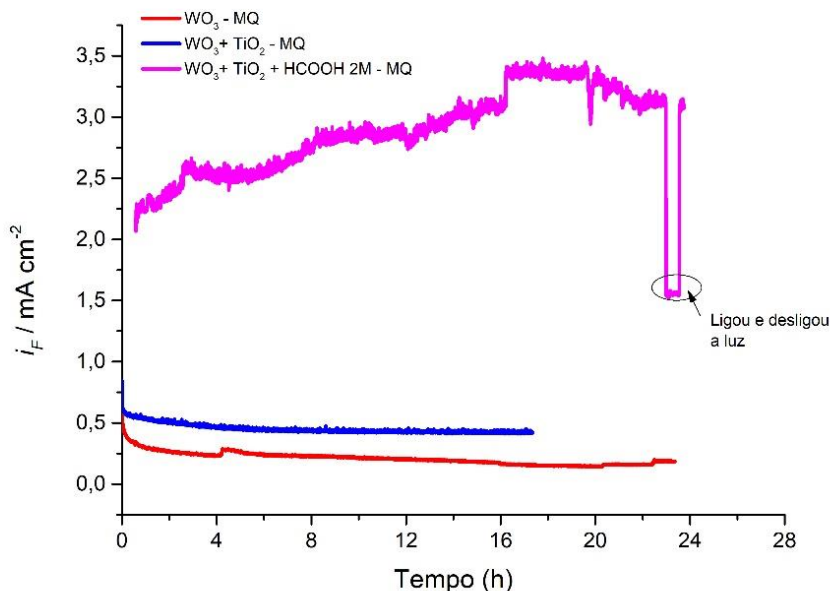
Sendo assim, conduziu-se a lavagem do eletrodo, após cerca de 20 horas do início do experimento, com o intuito de retirar possíveis intermediários formados pela eletro-oxidação do ânion. No entanto, o que se observa é um novo decaimento logarítmico e a foto-corrente retornando aos valores observados previamente à lavagem.

4.2 Avaliação da deposição de TiO_2 nos eletrodos de WO_3

A seguir, conduziram-se os experimentos com a deposição de TiO_2 nos eletrodos de WO_3 . Nesta etapa, os objetivos eram: (i) aumentar a foto-corrente de oxidação de ácido fórmico por eventual combinação de bandas entre o WO_3 e o TiO_2 ; (ii) proteger a superfície do eletrodo de WO_3 , inibindo ataques químicos pelo peróxido de oxigênio (essa espécie é formada na via indesejável de 2 elétrons durante eventual foto-eletro-oxidação da água como rota paralela à foto-eletro-oxidação do ácido fórmico).

Para isso, aplicou-se a deposição do TiO_2 em eletrodos de WO_3 depositados através do método químico e, posteriormente, realizaram-se testes de cronoamperometria. Os resultados deste experimento eletroquímico estão apresentados na Figura 9, sendo empregados os seguintes eletrodos: WO_3 puro; WO_3 com TiO_2 ; e WO_3 com TiO_2 em solução de ácido fórmico 2 mol L^{-1} . Ao analisar os dados eletroquímicos obtidos, conclui-se que a adição de TiO_2 ao eletrodo de WO_3 provoca um aumento de foto-corrente, aproximadamente 0,5 mA cm^{-2} , quando comparado ao eletrodo com WO_3 puro, aproximadamente 0,25 mA cm^{-2} . Notou-se também um expressivo acréscimo da foto-corrente com a adição de ácido fórmico ao eletrólito, alcançando valores próximos a 3 mA cm^{-2} , bem como a curiosa presença de foto-corrente na ausência de luz, fato este que pode estar relacionado ao alto potencial da cronoamperometria.

Figura 9: Comparação das cronoamperometrias realizadas em eletrodos de WO_3 depositados através do método químico, com presença de TiO_2 na superfície do eletrodo e adição de ácido fórmico 2 mol L^{-1} ao eletrólito, obtidas em ácido perclórico 1 mol L^{-1} e em um potencial fixo de $1,475 \text{ V}$.

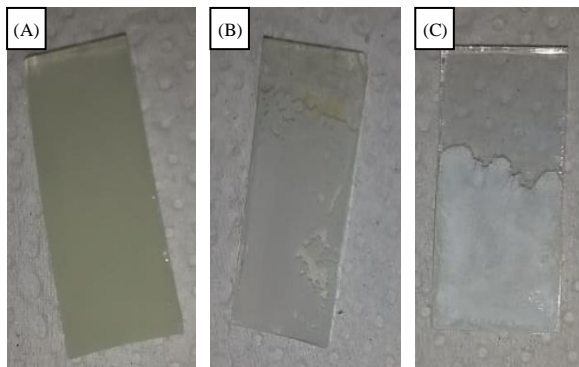


Fonte: Autoria própria

Em seguida, conduziram-se ensaios de forma a verificar se a deposição de TiO_2 é, ou não, eficiente na proteção do WO_3 contra a corrosão por peróxido. Para isso, utilizou-se como eletrólito uma solução de hidróxido de potássio ($\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$), uma vez que, em meio alcalino, se não houver proteção, o WO_3 é dissolvido no eletrólito. Originalmente o eletrodo apresentava uma coloração amarelada, característica do WO_3 e, após o teste eletroquímico, o eletrodo adquiriu uma coloração branca, cor característica do TiO_2 (Figura 10).

Concluiu-se, então, que o TiO_2 não foi eficaz na proteção do eletrodo, já que todo o WO_3 foi removido. Sendo assim, direcionou-se o foco do trabalho para as determinações quali e quantitativas dos produtos durante a foto-eleto-oxidação da água e do ácido fórmico, como detalhado adiante.

Figura 10: O eletrodo (A) refere-se a um eletrodo de WO_3 depositado através do método químico, o eletrodo (B) refere-se a um eletrodo de WO_3 depositado através do método químico com TiO_2 , após o seu uso em eletrólito de KOH 1 mol L^{-1} e (C) é um eletrodo somente com TiO_2 depositado pelo método químico.



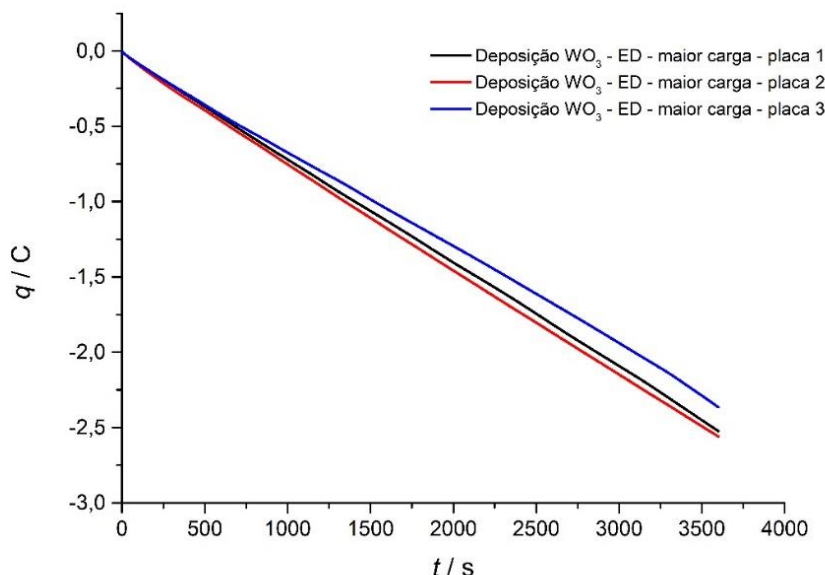
Fonte: Autoria própria

4.3 Otimização da carga de eletrodeposição para filmes de WO_3

Como apontado nas seções anteriores, o controle da carga faradaica na deposição do WO_3 nos eletrodos é o fator chave para a reprodutibilidade do método de eletrodeposição. Para realizar tal processo, estudou-se os eletrodos sintetizados pelo método de eletrodepósito de 1 hora, com o intuito de verificar as cargas faradaicas destes eletrodos.

Dessa forma, sintetizaram-se três eletrodos pelo método de eletrodepósito de 1 hora, e durante este processo, verificaram-se as cargas de WO_3 em cada eletrodo. O resultado eletroquímico está representado na Figura 11, e observa-se a existência de uma certa reprodutibilidade entre os eletrodos, já que todos encontram-se com aproximadamente $-2,5\text{C}$ de WO_3 .

Figura 11: Resultado obtido da carga faradaica de WO_3 presente em cada eletrodo de WO_3 durante a deposição do mesmo, utilizando o método de eletrodeposição de 1 hora.



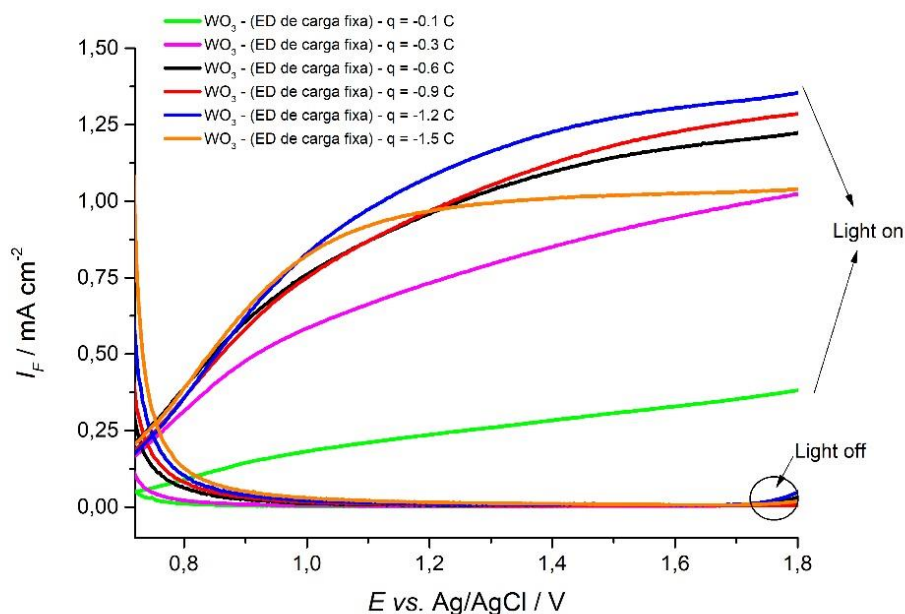
Fonte: Autoria própria

Sendo assim, resolveu-se modificar o método de eletrodeposição de 1 hora, fixando, a partir deste momento, a carga faradaica total de deposição no potenciostato. Dessa maneira, a reprodutibilidade dos experimentos seria aperfeiçoada e o gasto com reagentes diminuído, uma vez que não seria preciso sintetizar um eletrodo por eletrólito.

Sintetizaram-se diversos eletrodos com diferentes cargas faradaicas, variando os valores entre -0,1 a -3,5 C. Em seguida, realizaram-se voltametrias de varredura linear, com o intuito de analisar a foto-corrente em cada eletrodo. Os resultados voltamétricos estão dispostos na Figura 12, e apontam que baixas cargas faradaicas geram eletrodos de WO_3 com espessuras mais finas e, portanto, baixas foto-correntes, enquanto que cargas faradaicas mais altas geram camadas heterogêneas e rugosas, já que não há boa adesão entre o filme de WO_3 depositado e o eletrodo de FTO.

Pelas avaliações realizadas, constatou-se que o eletrodo de WO_3 de carga faradaica de -1,2 C depositado pelo método de carga fixa foi o mais eficiente, gerando uma foto-corrente de $1,4 \text{ mA cm}^{-2}$, compatível com os valores encontrados na literatura^{11,25}.

Figura 12: Voltametrias de varredura linear referentes aos testes com eletrodos de WO_3 depositados através do método de eletrodeposição de carga fixa, para diferentes cargas faradaicas, -0,1 C, -0,3 C, -0,6 C, -0,9 C, -1,2 C e -1,5 C, obtidos em eletrólito de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} .

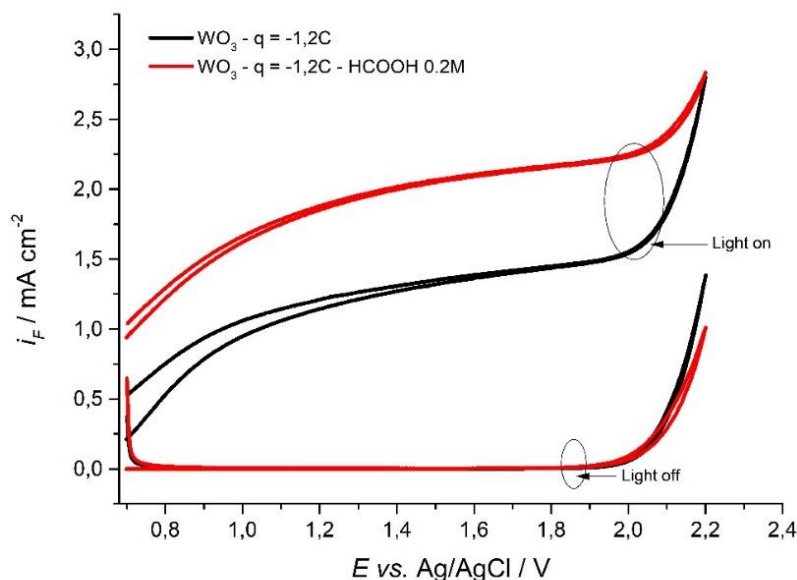


Fonte: Autoria própria

Assim, dispondo da carga faradaica otimizada, conduziram-se experimentos de voltametria cíclica, de forma a verificar a foto-atividade do WO_3 na foto-eleto-oxidação do ácido fórmico, bem como a sua foto-corrente. O experimento foi realizado em eletrólito de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto a concentração de ácido fórmico utilizada foi de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ²⁵. Na Figura 13, estão representados os resultados voltamétricos, nos quais se observa um aumento na foto-corrente, aproximadamente $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$, associado à foto-eleto-oxidação do ácido fórmico.

Dessa forma, conclui-se que para este trabalho, o método de eletrodeposição de carga fixa configurou-se um excelente método para a deposição de WO_3 nos eletrodos de FTO, sendo, portanto, os demais experimentos conduzidos por meio de eletrodos com carga otimizada de -1,2 C.

Figura 13: Voltametrias cíclicas referente aos testes com os eletrodos de WO_3 otimizados pelo método de eletrodepósito de carga fixa, com e sem ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria

4.4 Avaliação dos eletrodos de TiO_2 anodizados

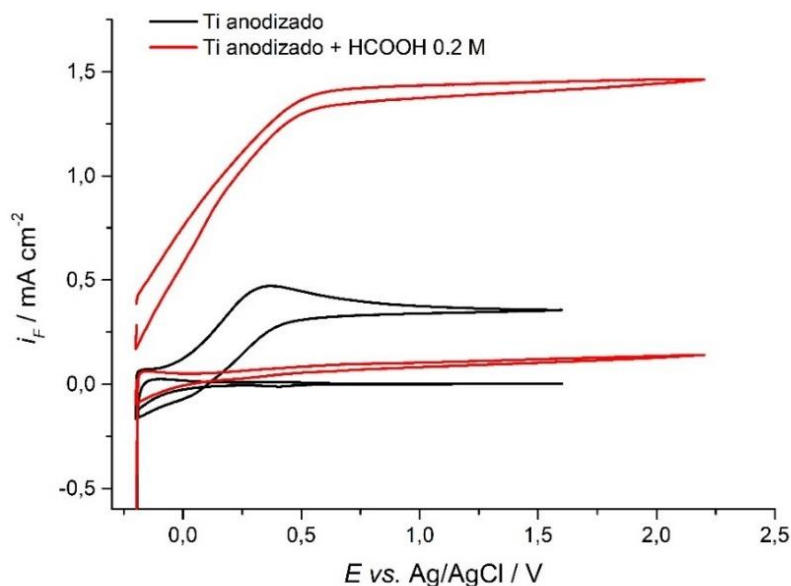
Por ser objeto de estudo do grupo de pesquisa e um foto-ânodo muito estudado na literatura^{26,27}, resolveu-se sintetizar eletrodos de TiO_2 anodizados, com o intuito de comparar sua foto-atividade na foto-eleto-oxidação da água e do ácido fórmico, bem como a sua estabilidade temporal, com os eletrodos de WO_3 sintetizados através do método de eletrodepósito de carga fixa.

Dessa forma, realizaram-se voltametrias cíclicas com os eletrodos de TiO_2 anodizados, utilizando-se o mesmo eletrólito (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e a mesma concentração de ácido fórmico (HCOOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$) empregados nas avaliações eletroquímicas com os foto-eletrocatalisadores de WO_3 . Observando-se os resultados voltamétricos, Figura 14, conclui-se que os eletrodos de TiO_2 apresentam foto-atividade para a foto-eleto-oxidação da água (aproximadamente $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ de foto-corrente) e do ácido fórmico (aproximadamente $1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ de foto-corrente), porém, os valores obtidos são menores quando comparados aos eletrodos de WO_3 sob as mesmas condições, aproximadamente $1,4 \text{ mA cm}^{-2}$ de foto-corrente

para a foto-eleto-oxidação da água, e aproximadamente $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ de foto-corrente para a foto-eleto-oxidação do ácido fórmico.

Conclui-se, então, que esta diferença de foto-corrente pode ser atribuída a presença de TiO_2 , já que sua absorção ocorre, em sua maior parte, no espectro UV, sendo apenas uma pequena faixa no visível.

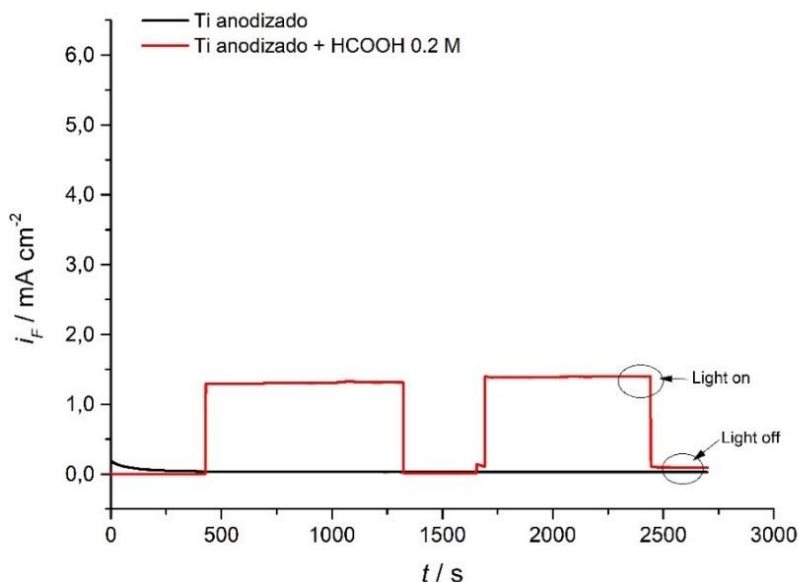
Figura 14: Voltametrias cíclicas referentes aos testes com os eletrodos de TiO_2 anodizados, com e sem a presença de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em eletrólito de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Posteriormente, conduziram-se cronoamperometrias com e sem ácido fórmico, Figura 15, utilizando-se o mesmo eletrólito e mesma concentração de ácido fórmico do ensaio prévio, com o intuito de analisar a estabilidade temporal do material. Os resultados eletroquímicos foram satisfatórios, já que reproduzem a foto-corrente observada anteriormente. Em relação à estabilidade temporal, o material se comportou de maneira estável por, pelo menos, 1 hora e, durante esse período, a iluminação foi ligada, desligada e ligada novamente, sem provocar alterações nos valores de foto-corrente observados antes do desligamento.

Figura 15: Comparação das cronoamperometrias realizadas em eletrodos de TiO_2 anodizados, com e sem a presença de ácido fórmico 2 mol L^{-1} , obtidas em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em um potencial fixo de $1,475 \text{ V}$.



Fonte: Autoria própria

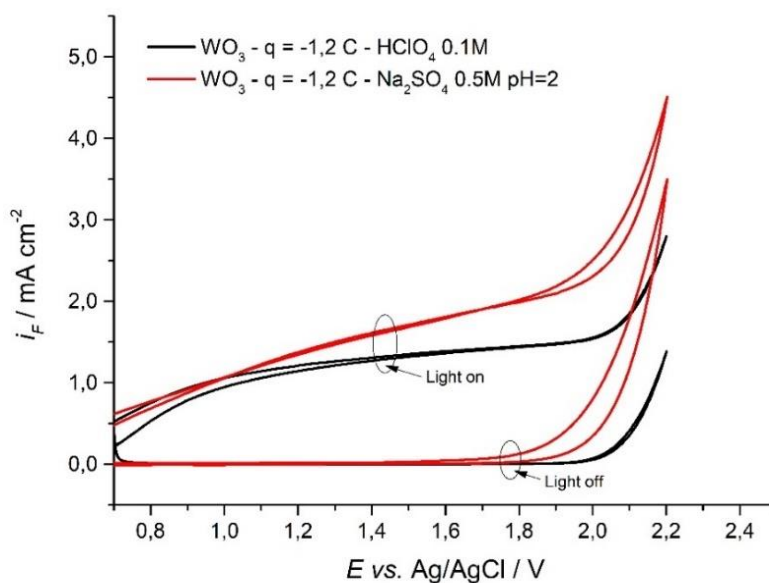
4.5 Avaliação do eletrólito de Na_2SO_4 em associação ao WO_3

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, baseando-se em estudos literários recentes²¹, realizaram-se testes eletroquímicos de forma a avaliar a atividade e a estabilidade temporal de eletrodos de MnO_2 , para a eletro-oxidação da água. Surpreendentemente, corroborando com os resultados da literatura, em uma faixa de potencial específica (entre $1,4$ e $1,75 \text{ V vs. RHE}$) e em pH entre 1 e 2 (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado com H_2SO_4), notou-se alta estabilidade (por 150 h) em condições potenciostáticas e galvanostáticas. Assim, buscou-se testá-lo em associação ao foto-absorvedor de WO_3 . Para isso, voltametrias cíclicas com os eletrodos de WO_3 depositados através do método de carga fixa foram conduzidas, utilizando-se dois eletrólitos diferentes: o eletrólito padrão de ácido perclórico (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); e o eletrólito de sulfato de sódio (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 2$).

Os resultados voltamétricos obtidos estão representados na Figura 16, e evidenciam a ocorrência de um aumento da foto-corrente, aproximadamente $1,6 \text{ mA cm}^{-2}$, em eletrólito de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, quando comparado com a foto-corrente do ácido perclórico $0,1$

mol L⁻¹, aproximadamente 1,25 mA cm⁻², em um potencial de 1,47 V. Dessa forma, a partir deste momento os experimentos foram conduzidos no eletrólito supracitado.

Figura 16: Voltametrias cíclicas referentes aos testes com os eletrodos de WO₃ depositados através do método de carga fixa, obtidos em eletrólito de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em pH=2,0, a 50 mV s⁻¹.



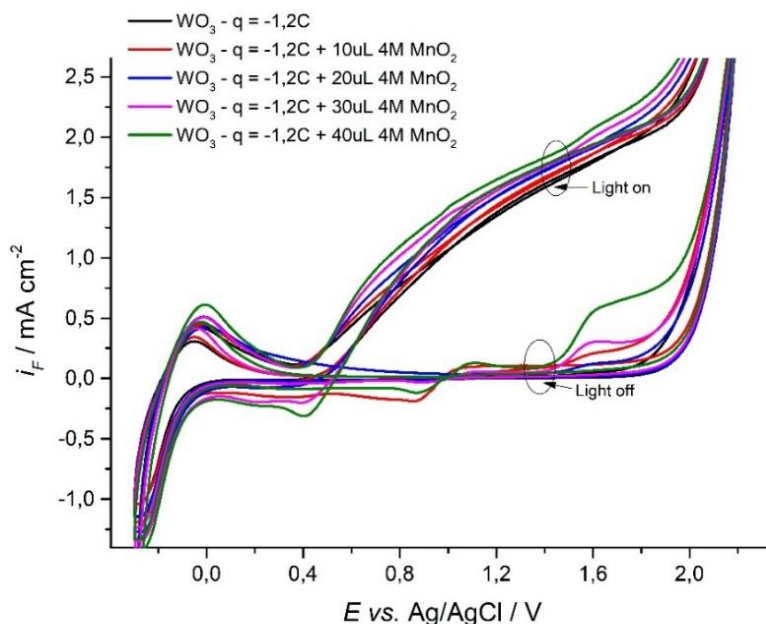
Fonte: Autoria própria

4.6 Avaliação da deposição de MnO₂ na superfície do WO₃

Baseando-se na performance promissora do eletrodo de MnO₂, decidiu-se avaliar este mesmo material em associação aos eletrodos de WO₃. Voltametrias cíclicas foram realizadas, em eletrólito de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com pH 2,0, com adições de 10, 20, 30 e 40 uL de uma solução 4,0 mol L⁻¹ de nitrato de manganês, para a foto-deposição anódica de MnO₂.

Os resultados voltamétricos obtidos são apresentados na Figura 17. Nota-se a ocorrência de um leve aumento de foto-corrente com a adição de MnO₂, sendo este proporcional a quantidade de material adicionada. Estas foto-correntes foram alcançadas, entretanto, com Mn²⁺ em solução e, assim, parte da foto-corrente pode ser oriunda da eletro-oxidação do Mn²⁺ para Mn⁴⁺ (MnO₂).

Figura 17: Voltametrias cíclicas referentes aos testes com os eletrodos de WO_3 depositados através do método de carga fixa, com a adição de 10, 20, 30 e 40 μL de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 4 mol L^{-1} , obtidos em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em $\text{pH} = 2,0$ a 50 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria

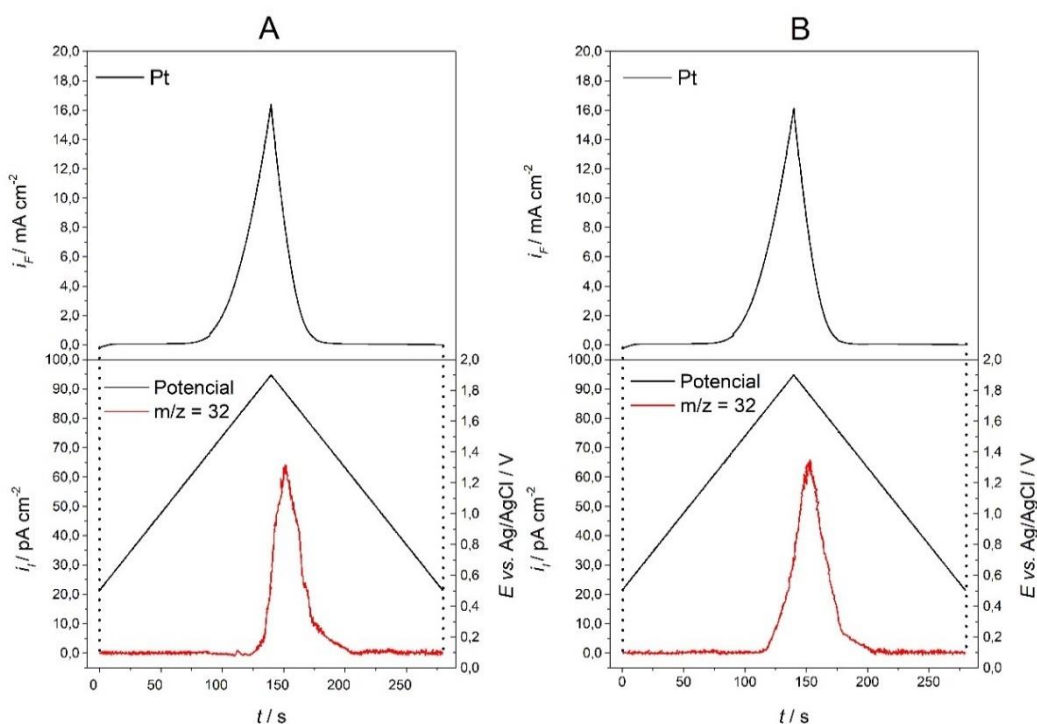
4.7 Determinações quantitativas por DEMS *on-line*

Experimentos de DEMS *on-line* foram conduzidos para verificar e quantificar os produtos formados nas reações de eletro-oxidação. Inicialmente foram feitas voltametrias cíclicas e cronoamperometrias em diferentes potenciais (não mostrado), para investigar em quais potenciais os sinais do DEMS estariam com a melhor relação sinal/ruído (como há desprendimento de O_2 , bolhas se formam e, assim, obtém-se um sinal com picos cujo padrão depende do padrão de formação de bolhas na superfície do eletrodo) e de forma reprodutível. Além disso, os experimentos foram inicialmente feitos em um eletrodo de platina (como mencionado na Parte Experimental) para calibração dos sinais e O_2 e de CO_2 do DEMS. Os resultados de duas medidas independentes de voltametria cíclicas (apresentadas à direita e à esquerda), em platina, em eletrólito puro, no intervalo de 0,5 a 1,9 V, com a simultânea medida da formação de O_2 ($m/z = 32$) no equipamento de DEMS, estão apresentados na Figura 18. Observa-se que a formação de O_2 tem início em aproximadamente 1,5 V, e o perfil de formação segue o esperado para a corrente faradaica, visto que o O_2 é o produto único da reação de eletro-oxidação da água.

É válido ressaltar que o DEMS possui um certo atraso, de 1 a 2 segundos, em relação ao perfil apresentado no potenciostato, pois a sonda produzida para os experimentos no espectrômetro de massas está apenas próxima ao eletrodo analisado.

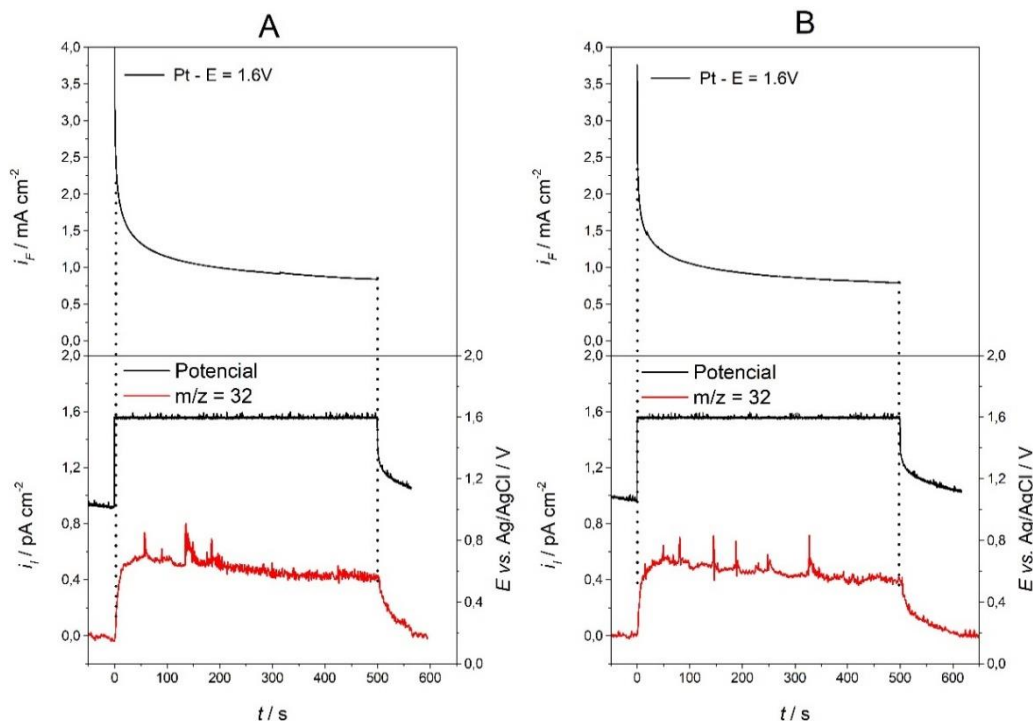
Na sequência, o potencial do eletrodo foi fixado em 1,6 V e o sinal de corrente faradaica e o de corrente iônica para a formação de O_2 foi registrado em função do tempo. As curvas obtidas, apresentadas na Figura 19, mostram alta reprodutibilidade, uma vez que as correntes iônicas apresentam a mesma magnitude e o mesmo perfil em função do tempo. Isso mostra que a sonda desenvolvida é confiável para as medidas quantitativas no equipamento de DEMS.

Figura 18: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a eletro-oxidação da água em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Figura 19: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a eletro-oxidação da água em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,6 \text{ V}$.



Fonte: Autoria própria

Com as curvas obtidas no experimento potenciostático, foi possível calcular a constante de calibração do DEMS para o sinal $m/z = 32$. Este valor foi calculado dividindo-se a carga iônica (corrente vs. tempo), obtida no DEMS, pela carga faradaica (corrente faradaica vs. Tempo), obtida no potenciostato. Os valores encontrados para as duas medidas independentes estão representados na Tabela 1, onde nota-se, como esperado pela alta reprodutibilidade dos sinais, valores muito próximos. Vale mencionar que, para o cálculo das cargas iônicas, fez-se a integração usando os limites definidos pela linha de base em zero. Para o cálculo das cargas faradaicas, desprezou-se a contribuição da carga capacitiva, proveniente do carregamento da dupla camada elétrica nos primeiros instantes de polarização.

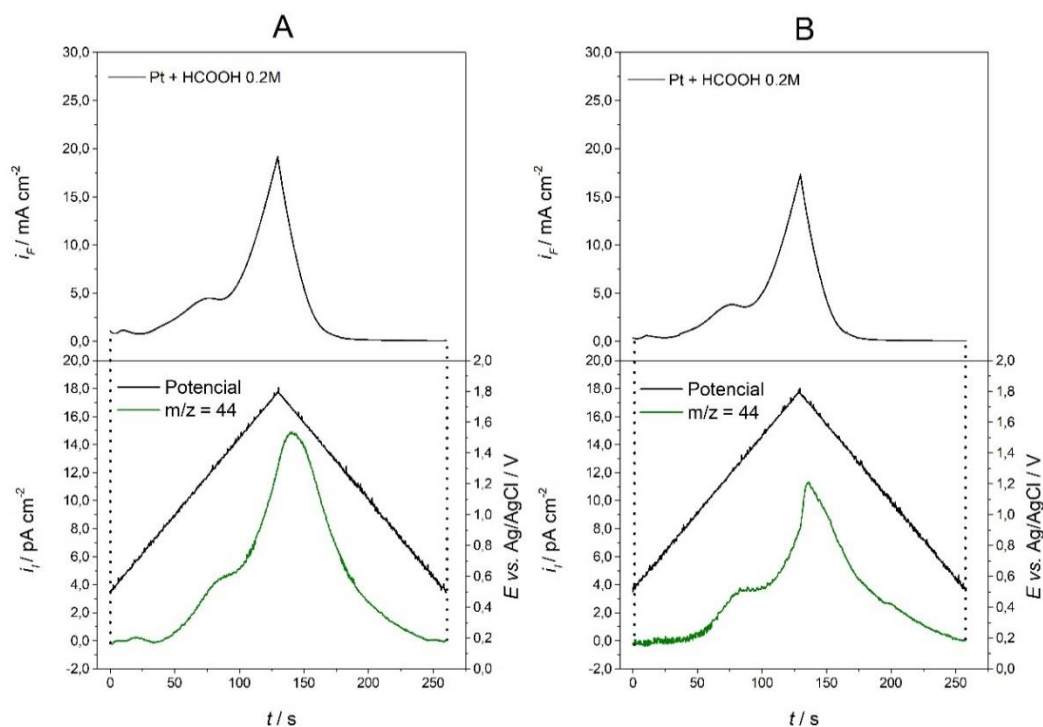
Tabela 1: Resultados obtidos no cálculo da constante de calibração para $m/z = 32$, O_2 . Os valores foram calculados a partir divisão da carga das correntes iônicas pela carga das correntes faradaicas, obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a eletro-oxidação da água em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em 1,6 V.

	Q iônica (C / E-10)	Q faradaica (C)	KO_2 (C / E-10)
Curva A	2,49	0,41	6,00
Curva B	2,40	0,39	6,13

Fonte: Autoria própria

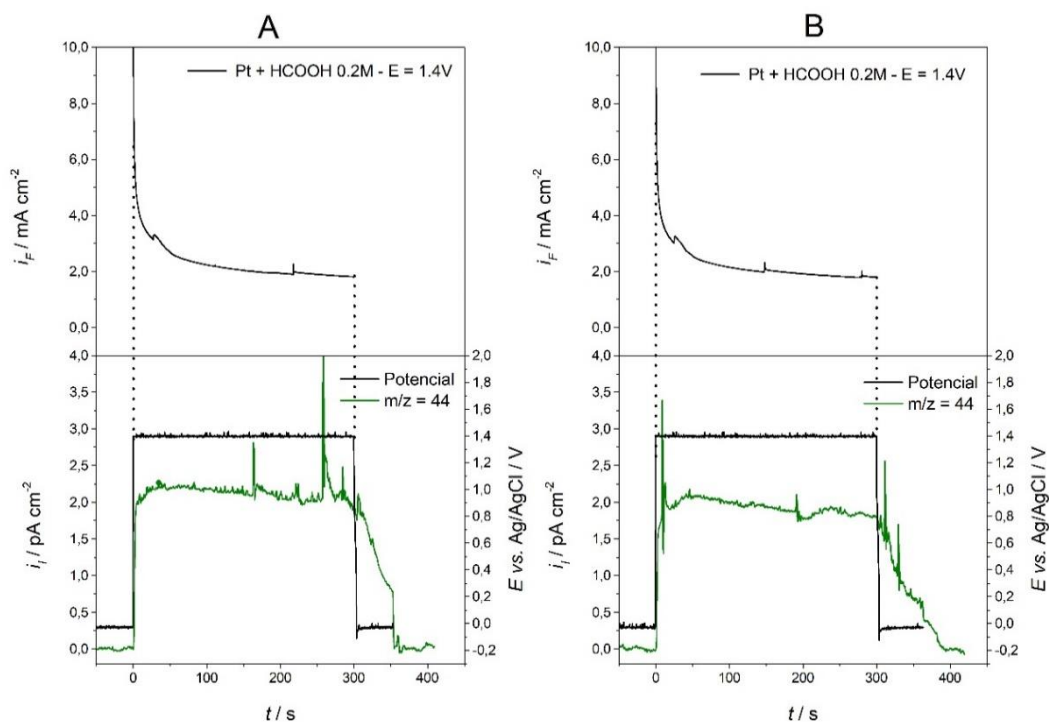
Dessa forma, após a calibração das correntes iônicas do DEMS para o oxigênio, fez-se a calibração para o CO_2 . Para isso, adicionou-se ácido fórmico ao eletrólito para a concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Os testes empregados foram os mesmos, porém, o intervalo de potencial da voltametria cíclica foi de 0,5 a 1,8 V e os resultados estão apresentados na Figura 20. Nota-se que a formação de CO_2 tem início em aproximadamente 1,2 V e o perfil de formação segue o perfil da corrente faradaica, visto que o CO_2 é o produto único da reação. Dessa forma, escolheu-se o potencial de 1,4 V para a medida de calibração e o resultado obtido está apresentado na Figura 21. Assim como para o caso anterior, houve reprodutibilidade no experimento, podendo, dessa forma, calcular a constante de calibração. O cálculo foi feito da mesma maneira, dados representados na Tabela 2, e o valor utilizado para os cálculos de eficiência, assim como a calibração para $m/z = 32$, foi o encontrado para a curva A.

Figura 20: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de CO_2 ($m/z = 44$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a eletro-oxidação do ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Figura 21: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de CO_2 ($m/z = 44$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a eletro-oxidação do ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,4 \text{ V}$.



Fonte: Autoria própria

Tabela 2: Resultados obtidos no cálculo da constante de calibração para $m/z = 44$, CO_2 . Os valores foram calculados a partir divisão da carga das correntes iônicas pela carga das correntes faradaicas, obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a eletro-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em platina (folha), em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,4 \text{ V}$.

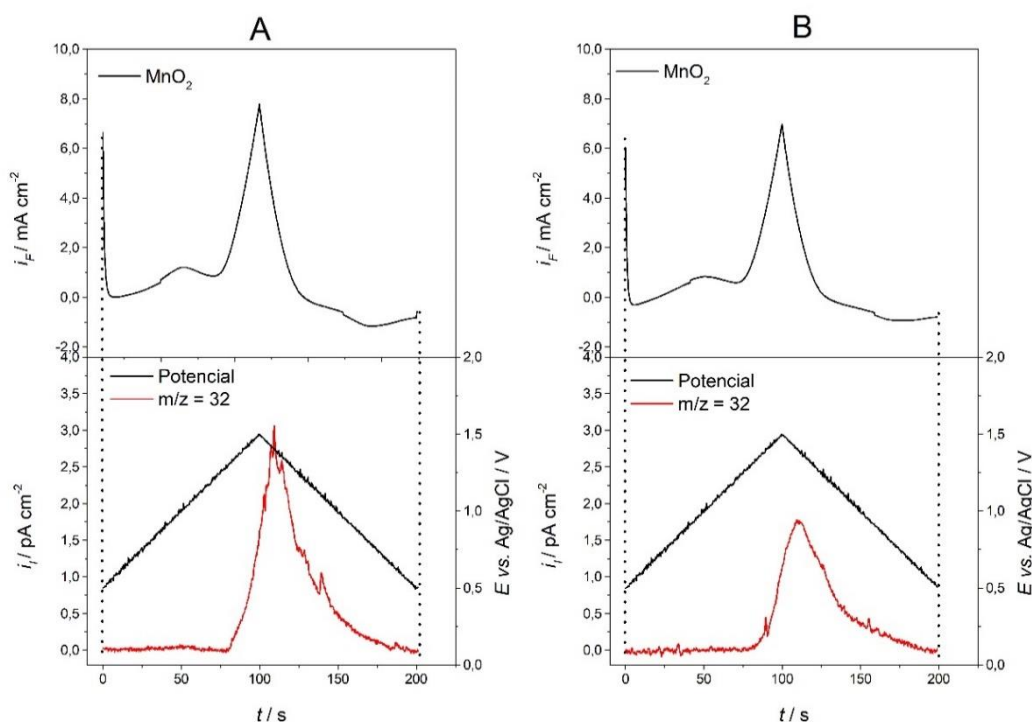
	Q iônica (E-10)	Q faradaica	KCO ₂ (E-10)
Curva A	7,13	0,54	13,16
Curva B	6,52	0,53	12,18

Fonte: Autoria própria

Sendo assim, com os valores da constante de calibração calculados e definidos, testou-se o eletrodo de MnO_2 , sintetizado a partir da deposição de 50 uL da solução precursora na superfície do FTO. Os testes eletroquímicos empregados foram, a voltametria cíclica, no intervalo de $0,5$ a $1,5 \text{ V}$, e cronoamperometrias, em potencial fixado de $1,3 \text{ V}$. As voltametrias

cíclicas apresentadas na Figura 22, mostram correntes faradaicas que se iniciam em 1,25 V, já com a produção de O_2 . Além disso, as curvas apontam que as correntes faradaicas e iônicas para O_2 seguem o mesmo perfil.

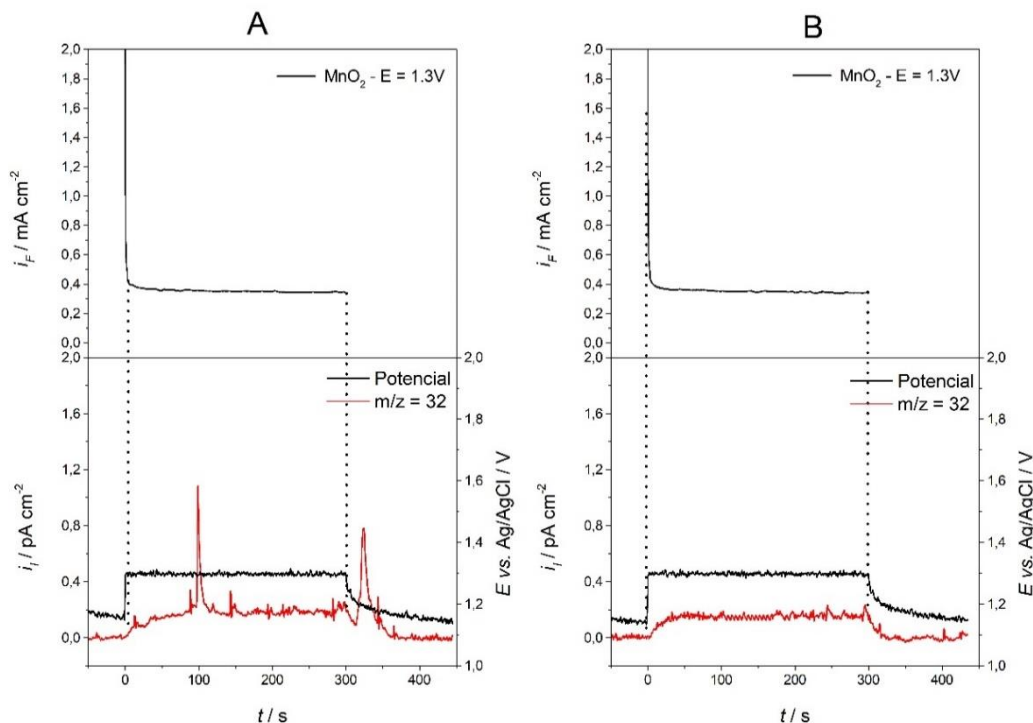
Figura 22: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a eletro-oxidação da água em eletrodo de MnO_2 , em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Uma vez que a produção de O_2 é iniciada por volta de 1,25 V e atinge altas intensidades em 1,5 V, escolheu-se o potencial de 1,3 V com o intuito de prevenir possíveis ruídos que possam atrapalhar na qualidade do sinal, além de verificar que havia uma boa produção de O_2 neste potencial. Os dados obtidos nas cronoamperometrias estão apresentados na Figura 23 e pode-se perceber que há a presença de um pico em ca. 100 s e outro em ca. 320 s na curva A, devido à formação de uma bolha. Apesar disso, obteve-se uma boa relação sinal/ruído para a corrente iônica, cerca de 0,3 pA.

Figura 23: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a eletro-oxidação da água em eletrodo de MnO_2 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em 1,3 V.



Fonte: Autoria própria

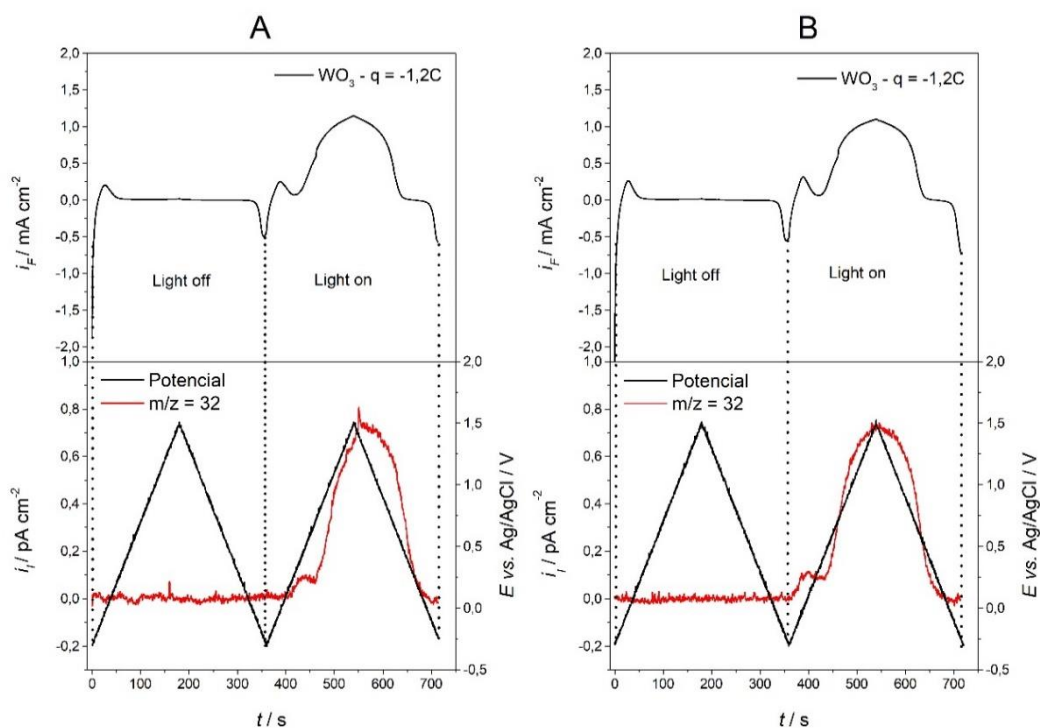
Para obtermos a eficiência faradaica do material, utilizamos a constante de calibração do O_2 , calculada anteriormente, e fazemos uma “regra de 3” com os valores encontrados para o material em questão. O resultado médio obtido para a eficiência da curva foi de ca. 100%. De acordo com a literatura, a eficiência faradaica para a produção de oxigênio, é de aproximadamente 100%, em experimentos no mesmo eletrólito²¹. Conclui-se, então, que os resultados obtidos para o método desenvolvido são muito bons, verificando-se que, realmente, o MnO_2 é altamente eficiente para a produção de O_2 em pH 2.

O próximo ensaio realizado foi com o eletrodo contendo WO_3 , feito somente em eletrólito, com o intuito de verificar a eficiência faradaica do material para foto-eleto-oxidar a água. Os testes eletroquímicos empregados foram a voltametria cíclica, de -0,3 a 1,5 V, e cronoamperometrias, em potencial fixado de 1,0 V. As voltametrias cíclicas, obtidas em dois experimentos independentes, apresentadas na Figura 24, mostram foto-atividade, assim como nos experimentos realizados em célula foto-eletoquímica regular. No intervalo de potenciais investigado, não há a formação de O_2 no “escuro”; nota-se a produção de O_2 somente na

voltametria com iluminação. O sinal $m/z = 32$ (O_2) é altamente condizente com as correntes faradaicas. Analisando-se as cronoamperometrias realizadas, (Figura 25), verifica-se que houve reprodutibilidade no teste, pois ambas as curvas apresentaram foto-corrente próximas de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e correntes iônicas de $0,5 \text{ pA}$.

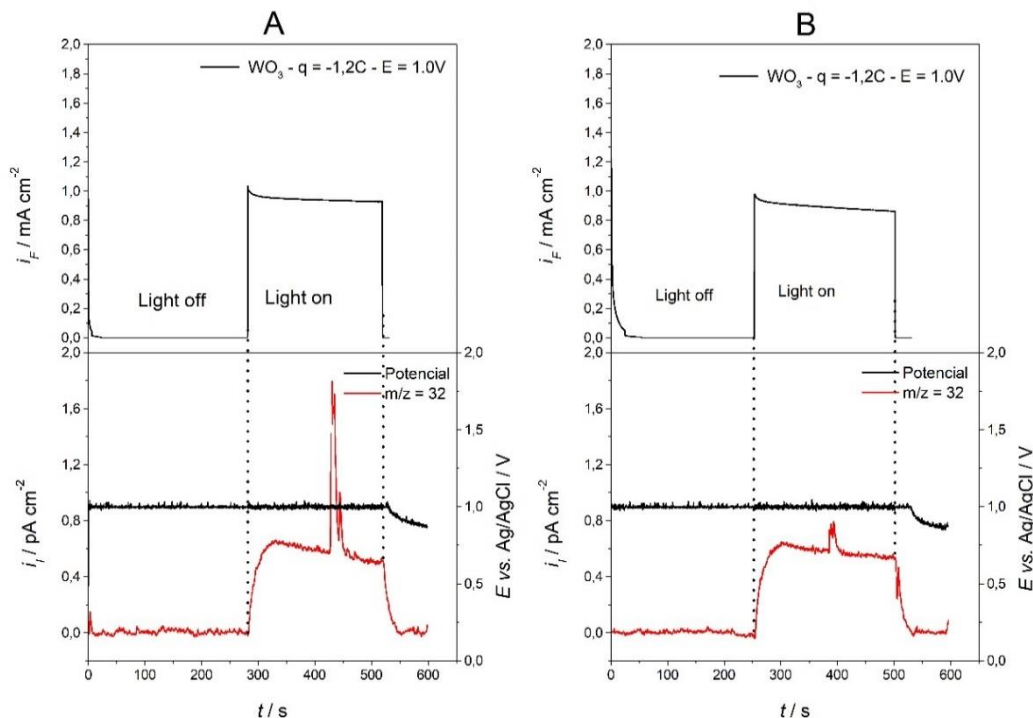
Os cálculos da eficiência faradaica para a produção de O_2 mostraram valores próximos de 87%. De acordo com a literatura, a eficiência faradaica para a produção de O_2 na reação de foto-eleto-oxidação da água, obtidas a um potencial de $0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, em eletrólito de sulfato de sódio acidificado para $\text{pH} = 1, 3$ e 5 , é de 35%, 72%, e 88%, respectivamente²⁰. Dessa forma, pode-se concluir que os resultados encontrados nos experimentos estão condizentes com o esperado. Vale mencionar que o restante da corrente faradaica obtida é associada com a eletro-oxidação da água via 2 elétrons, produzindo H_2O_2 e da eletro-oxidação dos ânions sulfato para persulfato.

Figura 24: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a foto-eleto-oxidação da água em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} 2$), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Figura 25: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a foto-eleto-oxidação da água em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,0 \text{ V}$.

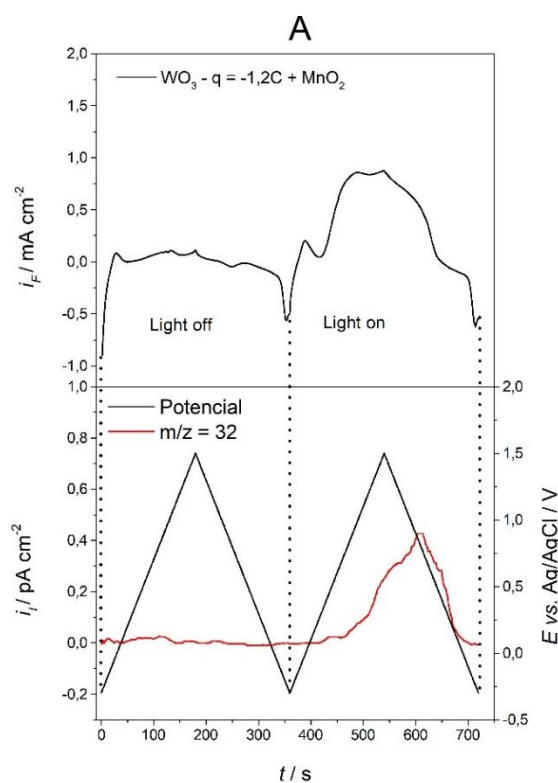


Fonte: Autoria própria

Uma vez que o MnO_2 se mostrou altamente eficiente para a produção de O_2 , mediu-se a eficiência faradaica para a combinação WO_3/MnO_2 . Fez-se voltametria cíclica com o potencial variando de $-0,3$ a $1,5 \text{ V}$ e cronoamperometria com potencial fixado em $1,0 \text{ V}$, mesmos intervalos utilizados para os eletrodos de WO_3 , e um pouco mais baixo do que o utilizado para o eletrodo de MnO_2 . O resultado da voltametria cíclica está representado na Figura 26, no qual verifica-se, também, que O_2 é produzido somente sob iluminação, mas com menor similaridade entre as correntes faradaicas e iônicas e com menores magnitudes quando comparado com WO_3 puro. Nos resultados de cronoamperometria, apresentados na Figura 27, nota-se, também, menores correntes do que para WO_3 puro, mas com razão próxima à de WO_3 puro. O cálculo da eficiência faradaica para a produção de O_2 para o material de WO_3/MnO_2 foi de 82%. Verifica-se que o resultado obtido é um pouco menor do que o obtido somente para o WO_3 , 87%, e para o MnO_2 puro (no escuro), 100%. Isso foi atribuído ao seguinte aspecto: como o MnO_2 está em contato com a superfície do WO_3 e o WO_3 atinge um potencial de buraco (band de valência) muito alto quando está iluminado (*ca.* $2,7 \text{ V}$ vs. RHE),

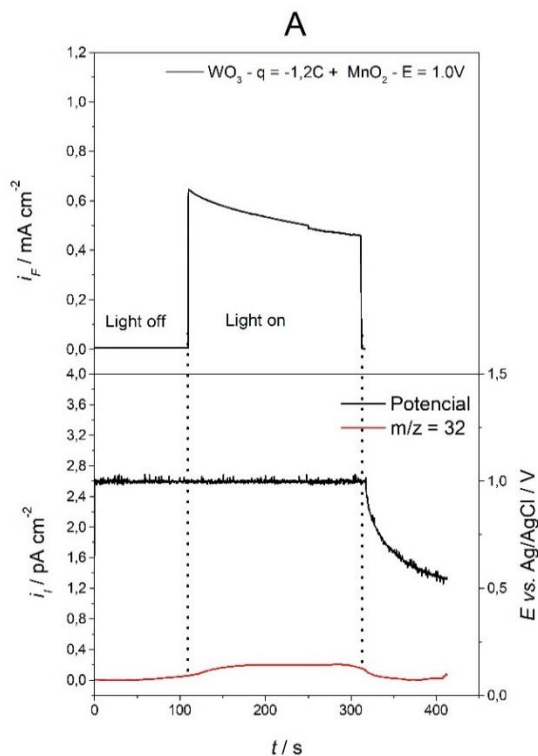
o Mn^{4+} é induzido à eletro-oxidação para Mn^{7+} , ao invés de eletro-oxidar a água, e se reduzir para Mn^{2+} , com subsequente eletro-oxidação de volta para Mn^{4+} (ciclo redox para a eletro-oxidação da água). Assim, parte da carga faradaica é relacionada com a eletro-oxidação de Mn^{4+} para Mn^{7+} . Interessantemente, esse fato, por outro lado, abre a possibilidade do uso de foto-eletrodos WO_3/MnO_2 para a oxidação de moléculas combustíveis por meio das espécies Mn^{7+} foto-geradas para produção de hidrogênio no cátodo. Dentre as moléculas, destaca-se o metanol, uma vez que a eficiência faradaica para a produção de CO_2 não atinge 100% em WO_3 puro¹¹.

Figura 26: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a foto-eletro-oxidação da água em eletrodo de WO_3/MnO_2 , em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Figura 27: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a foto-eleto-oxidação da água em eletrodo de WO_3/MnO_2 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,0 \text{ V}$.

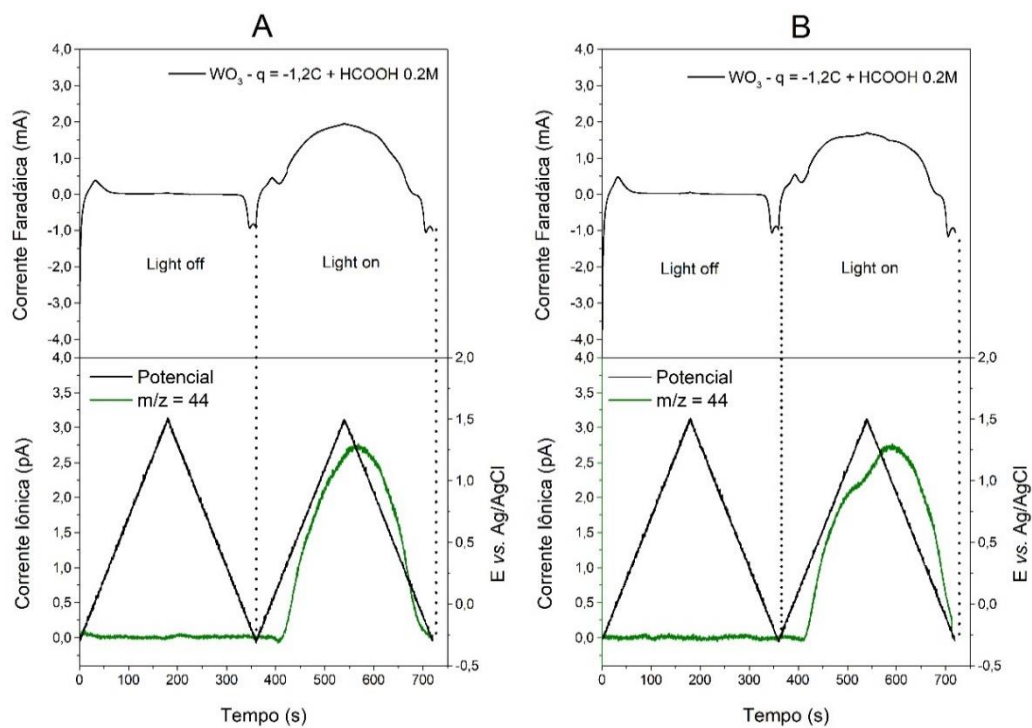


Fonte: Autoria própria

Por fim, realizou-se a análise do eletrodo de WO_3 durante a eletro-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ sob iluminação. Neste caso, buscou-se quantificar a produção de CO_2 e, ademais, O_2 , devido à possível foto-eleto-oxidação da água, em paralelo. O resultado das voltametrias, apresentado nas Figuras 28 e 29, mostra, também neste caso, um registro da corrente iônica para CO_2 muito semelhante ao registro da corrente faradaica; ademais, a formação de CO_2 foi muito maior que do O_2 , ao menos em $1,0 \text{ V}$. Isso tem relação com o fato de a via majoritária de reação ser a foto-eleto-oxidação do ácido fórmico, em detrimento da foto-eleto-oxidação da água. De fato, o perfil da curva de produção de O_2 tem pouca semelhança com o perfil de corrente faradaica²¹. As cronoamperometrias, apresentadas nas Figuras 30 e 31, mostram formação estável de CO_2 e de O_2 , com produção de CO_2 com correntes iônicas 50 vezes maiores do que a de O_2 .

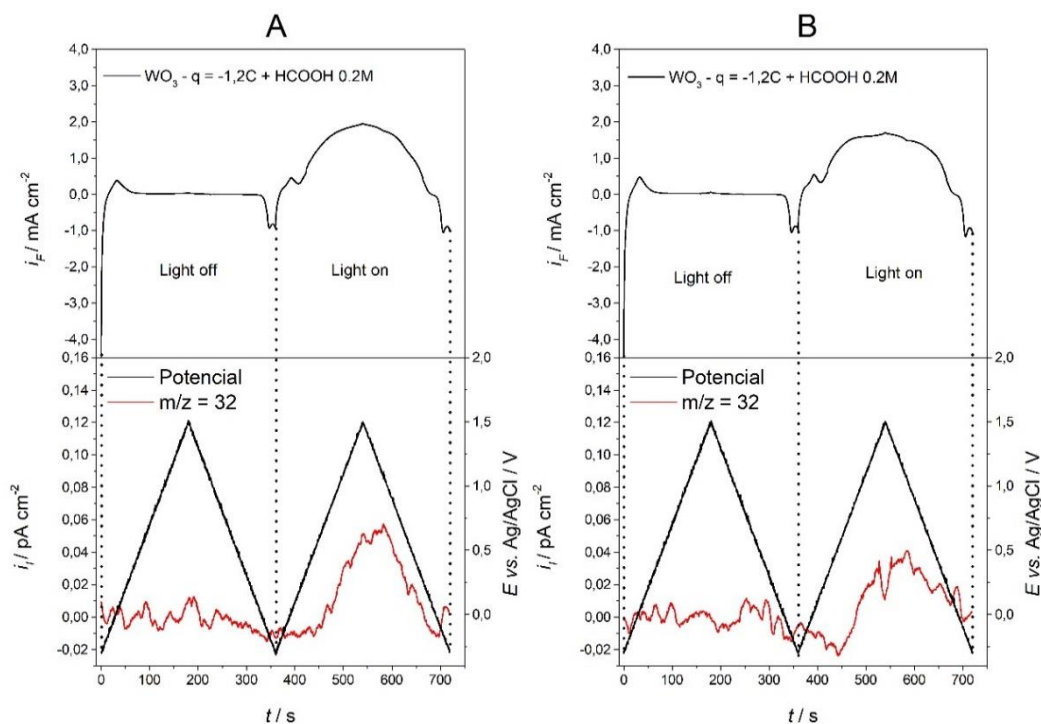
O cálculo de eficiência faradaica para o material de WO_3 apresentou um resultado de 95% para a produção de CO_2 e de 5% para a produção de O_2 .

Figura 28: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de CO_2 ($m/z = 44$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a foto-eleto-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



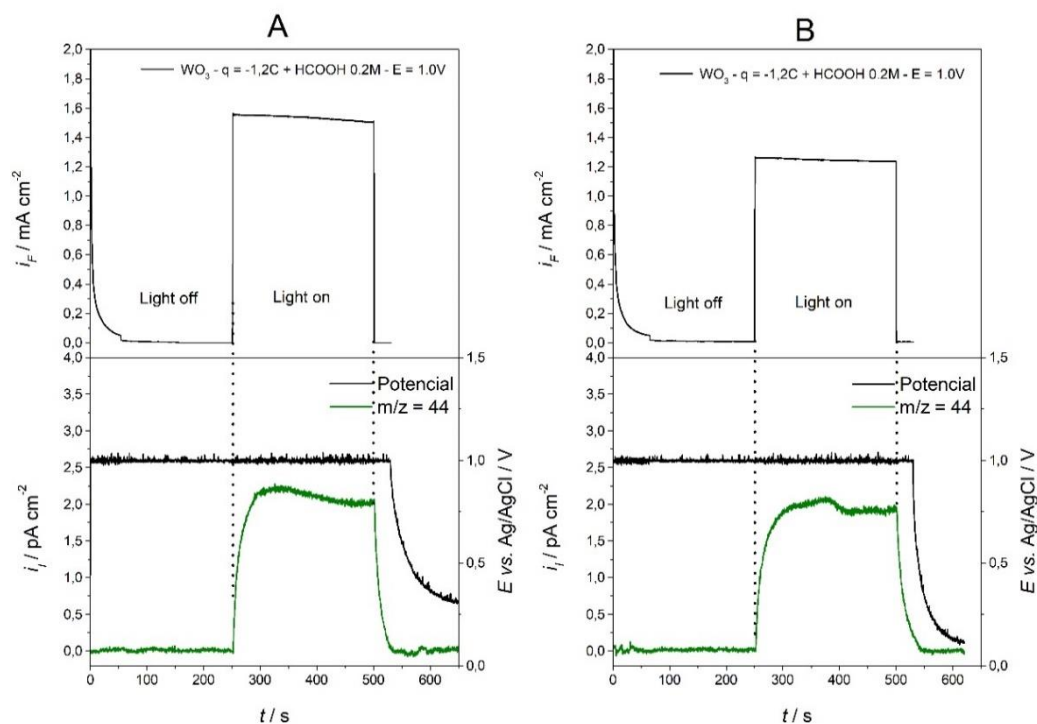
Fonte: Autoria própria

Figura 29: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de voltametria cíclica para a foto-eleto-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



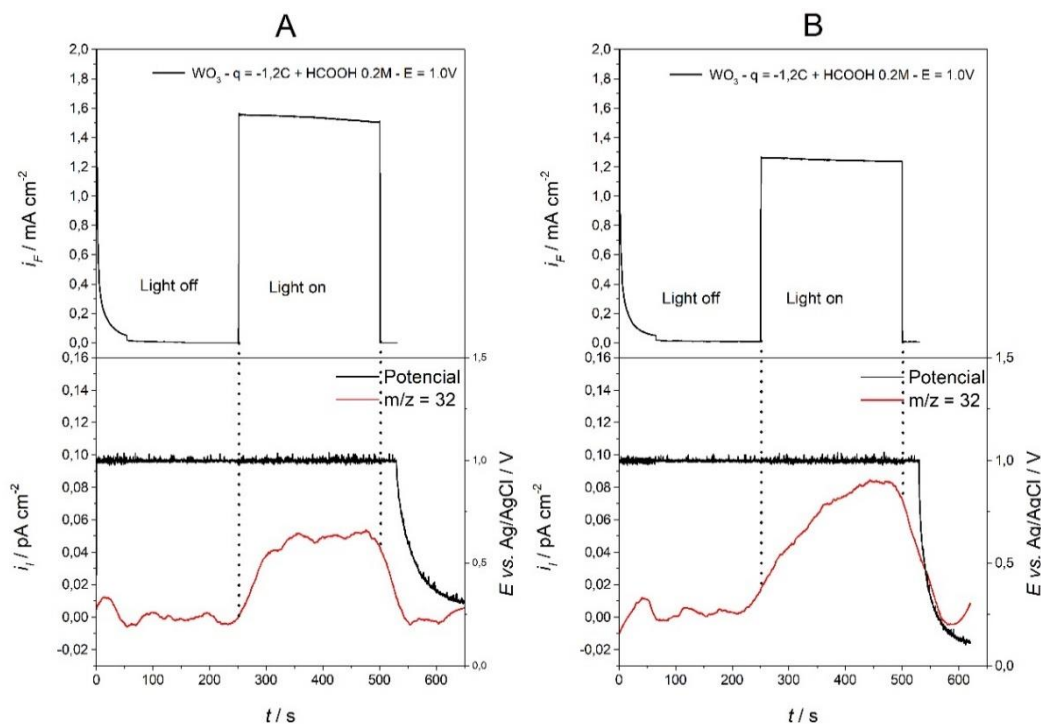
Fonte: Autoria própria

Figura 30: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de CO_2 ($m/z = 44$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a foto-eleto-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,0 \text{ V}$.



Fonte: Autoria própria

Figura 31: Correntes faradaicas (acima) e iônicas (embaixo) para a formação de O_2 ($m/z = 32$), obtidas durante experimentos de DEMS de cronoamperometria para a foto-eleto-oxidação de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de WO_3 , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2), com potencial fixado em $1,0 \text{ V}$.



Fonte: Autoria própria

Uma busca na literatura por trabalhos que determinaram as eficiências faradaicas para CO_2 e O_2 em condições experimentais mais próximas possíveis do presente trabalho foi realizada e o resultado encontrado está resumido na Tabela 3. Nota-se que a maioria dos valores encontrados estão em concordância com os publicados em trabalhos prévios, mesmo em condição não idênticas. Isso mostra a confiabilidade dos experimentos deste trabalho e da sonda do DEMS desenvolvida.

Tabela 3: Eficiências faradaicas para foto-eletrodos de WO_3 e para eletrocatalisadores de MnO_2 , encontradas na literatura, em condições próximas ao do estudo deste trabalho.

Material / (condição) / Eficiência faradaica (Neste trabalho)	Material / condição / Eficiência faradaica (Literatura)
WO_3 Na_2SO_4 0,5 M pH = 2 / $E = 1.0$ V O_2: 87%	WO_3 Na_2SO_4 0,1 M pH = 5 / $E = 0,9$ V O_2: 88%
WO_3 HCOOH 0,2 M + Na_2SO_4 0,5 M, pH = 2 / $E = 1.0$ V CO_2: 95%; O_2: 5%	WO_3 HCOOH 0,01 M + H_2SO_4 0,5 M, pH = 0 / $E = 1.0$ V CO_2: 90 - 95%; O_2: 10%
MnO_2 Na_2SO_4 0,5 M pH = 2 / $E = 1.3$ V O_2: ~100%	MnO_2 Na_2SO_4 0,5 M pH = 2 / $E = 1.5$ V O_2: 100%
WO_3 - MnO_2 Na_2SO_4 0,5 M pH = 2 / $E = 1.0$ V O_2: 82%	WO_3 - MnO_2 H_2SO_4 0,5 M, + Mn^{2+} 1 mM, pH = 0 / $E = 1.0$ V O_2: 0% (Mn^{2+} em solução)

Fonte: Autoria própria

A única divergência observada foi para o foto-eletrodo de WO_3/MnO_2 , onde a eficiência para a produção de O_2 foi calculada com Mn^{2+} em solução. Neste caso, como mencionado anteriormente, toda a corrente é oriunda da eletro-oxidação do Mn^{4+} para Mn^{7+} , sendo este utilizado como um oxidante em fase homogênea para oxidar uma molécula orgânica poluente²². No caso do presente trabalho, alta eficiência para O_2 ainda foi obtida, pois MnO_2 já estava presente na superfície e pode eletro-catalisar a oxidação da água para O_2 . No entanto, como o potencial do buraco da banda de condução do WO_3 sob iluminação é alta, boa parte do MnO_2 (Mn^{4+}) deve sofrer eletro-oxidação para Mn^{7+} , o que diminui a eficiência faradaica para a produção de O_2 . Por outro lado, a combinação do sistema com WO_3 e Mn^{2+} em solução, com a sonda desenvolvida neste trabalho, abre a possibilidade da investigação da eficiência faradaica de foto-eletro-oxidação de moléculas combustíveis orgânicas, tais como o metanol.

5 CONCLUSÃO

Considerando-se os métodos de deposição de WO_3 nas placas de FTO, a deposição de TiO_2 e MnO_2 na superfície do WO_3 , as medidas de estabilidade com os testes de cronoamperometria e os testes de voltametria cíclica, podem-se traçar as seguintes conclusões sobre o trabalho: O método escolhido para a deposição do WO_3 influencia diretamente nos valores de foto-corrente e, como os testes de estabilidade e voltametrias mostraram, o método que produz a maior foto-corrente é o método químico. A relação de carga de WO_3 depositada e foto-corrente também é muito importante, pois viu-se que: quanto maior for a quantidade de WO_3 nos eletrodos, mais foto-corrente estes apresentarão. Dessa forma, o fator que influenciou na escolha do método para deposição foi a reprodutibilidade e, com o método químico, esta chance diminui muito, uma vez que não há um controle de carga depositada por síntese. Assim, o método escolhido foi o de eletrodeposição de carga fixa, pois com ele a reprodutibilidade é bem alta, uma vez que se pode controlar a carga de WO_3 no eletrodo.

Conclui-se também, com base nos resultados obtidos com ácido fórmico, que o WO_3 é um ótimo foto-eletrocatalisador para a foto-eleto-oxidação de ácido fórmico, obtendo uma estabilidade de 44 horas e foto-corrente muito alta. Já a deposição de TiO_2 na superfície dos eletrodos de WO_3 resultou em um aumento na foto-corrente de oxidação, mas o método utilizado gerou camadas heterogêneas, com resultados não reprodutíveis.

Os resultados de DEMS mostraram eficiências faradaicas de O_2 próximas de 87% em um potencial de 1.0V, para os eletrodos contendo apenas o WO_3 , sendo, possivelmente, o restante atribuído à foto-eleto-oxidação da água para H_2O_2 e à foto-eleto-oxidação do ânion sulfato para persulfato. Para o mesmo eletrodo, também em um potencial de 1.0 V, na presença de HCOOH , a eficiência faradaica para O_2 diminui para 5% e a eficiência para CO_2 atinge 95%. Isso mostra alta seletividade do WO_3 para a foto-eleto-oxidação do orgânico em relação à água. O eletrodo de WO_3 modificado com MnO_2 apresentou diminuição da foto-corrente em relação ao WO_3 puro, devido ao bloqueio parcial da absorção de luz, e com eficiência faradaica para O_2 ligeiramente inferior, 82%, em um potencial de 1.0 V. Este valor também foi menor do que a eficiência de MnO_2 puro para O_2 na eletro-oxidação da água (~100%), em um potencial de 1.3 V. Isso foi associado com o alto valor de potencial resultante da banda de valência do WO_3 sob iluminação (*ca.* 2,7 V vs. RHE), o que induz a eletro-oxidação do MnO_2 (Mn^{4+}) com a formação de Mn^{7+} , ao invés de eletro-oxidar a água, e se reduzir para Mn^{2+} , com subsequente eletro-oxidação de volta para Mn^{4+} (ciclo redox para a

eletro-oxidação da água). Assim, parte da carga faradaica é relacionada com a eletro-oxidação de Mn^{4+} para Mn^{7+} . Esse fato, por outro lado, abre a possibilidade do uso de foto-eletrodos WO_3/MnO_2 para a oxidação de moléculas combustíveis, como o metanol e o etanol, por meio das espécies Mn^{7+} foto-geradas, para a produção de hidrogênio no cátodo.

REFERÊNCIAS

- [1] MASSARDO, A. F.; SANTARELLI, M.; BORCHIELLINI, R. **Carbon exergy tax (CET): its impact on conventional energy system design and its contribution to advanced systems utilization.** *Energy*, v. 28, n. 7, p. 607–625, 2008.
- [2] HAMMOND, G. P. **Engineering sustainability: thermodynamics, energy systems, and the environment.** *International Journal of Energy Research*, v. 28, p. 613–639, 2004.
- [3] SCIUBBA, E. **Exergo-economics: thermodynamic foundation for a more rational resource use.** *International Journal of Energy Research*, v. 29, p. 613–636, 2005.
- [4] CHEN, F.; LU, S.-M.; CHANG, Y.-L. **Renewable energy in Taiwan: its developing status and strategy.** *Energy*, v. 32, n. 9, p. 1634–1646, 2007.
- [5] LI, R.; LI, C. **Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts.** *Advances in Catalysis*, v. 60, p. 1-57, 2017.
- [6] LAMY, C., DEVADAS, A., SIMOES, M.; COUTANCEAU, C. **Electrochimica Acta Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of formic acid in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC).** *Electrochim. Acta* 60,112–120 (2012).
- [7] ARICÒ, A. *et al.* **Polymer Electrolyte Membranes for Water Photo-Electrolysis.** *Membranes (Basel)*. 7, 25 (2017).
- [8] BESSEGATO, G.G., GUARALDO, T.T., ZANONI, M.V.B. **Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes.** 2014.
- [9] FUJISHIMA, A., HONDA, K. **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.** *Nature* 238, 37–38 (1972).
- [10] ZENG, Q., BAI, J., LI, J., ZHOU, B. & SUN, Y. **A low-cost photoelectrochemical tandem cell for highly-stable and efficient solar water splitting.** *Nano Energy* 41, 225–232 (2017).

- [11] REICHERT, R., ZAMBRZYCKI, C., JUSYS, Z. & BEHM, R. J. **Photoelectrochemical oxidation of organic C1 molecules over WO₃ films in aqueous electrolyte: Competition between water oxidation and C1 oxidation.** *ChemSusChem* 8, 3677–3687 (2015).
- [12] ANTOLINI, E. **Catalysts for direct ethanol fuel cells.** *Journal of Power Sources*, v. 170, n. 1, p. 1–12, 2007.
- [13] KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. **Review: direct ethanol fuel cells.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 22, p. 9438–9453, 2013.
- [14] YOVANOVICH, M. **Oxidação eletroquímica do ácido fórmico em eletrólito ácido e básico utilizando eletrocatalisadores PtBi/C e PdBi/C preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.** (2016).
- [15] REICHERT, R., JUSYS, Z. & BEHM, R. J. **A novel photoelectrochemical flow cell with *on-line* mass spectrometric detection: oxidation of formic acid on a nanocrystalline TiO₂ electrode.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 25076–25080 (2014).
- [16] RICE, C.; HA, S.; MASEL, R.I.; WIECKOWSKI, A. *Journal of Power Sources* 115 (2003) 229–235].
- [17] TABERNER, P.; HEITBAUM, J.; VIELSTICH, W. **The influence of the electrolyte composition on the formate oxidation in alkaline formate-air fuel cells.** *Electrochimica Acta*, v. 21, n. 6, p. 439-440, 1976.
- [18] JIANG, J.; WIECKOWSKI, A. **Prospective direct formate fuel cell.** *Electrochemistry Communications*, v. 18, p. 41-43, 2012.
- [19] SCHMIDT, H.; VIELSTICH, W. **Einfluß von Edelmetall-Mischkatalysatoren auf die anodische Oxydation von Methanol und Formiat.** *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, v. 224, n. 1, p. 84-93, 1966.
- [20] HILL, J.C.; CHOI, K. **Effect of Electrolytes on the Selectivity and Stability of n-type WO₃ Photoelectrodes for Use in Solar Water Oxidation.** *The Journal of Physical Chemistry*, 47907.

- [21] LI, A.; OOKA, H.; BONNET, N.; HAYASHI, T.; SUN, Y.; JIANG, Q.; LI, C.; HAN, H.; NAKAMURA, R. **Stable Potential Windows for Long-Term Electrocatalysis by Manganese Oxides Under Acidic Conditions.**
- [22] NAKAJIMA, T.; KANAORI, M.; TATENO, H.; NOMOTO, J.; MISEKI, Y.; TSUCHIYA, T.; SAYAMA, K. **Diffusion controlled porous WO₃ thin film photoanodes for efficient solar-driven photoelectrochemical permanganic acid production.** Sustainable Energy & Fuels.
- [23] BALTRUSCHAT, H; **Differential Electrochemical Mass Spectrometry.** J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2004, 15, 1693.
- [24] GAO, Y.; TSUJI, H.; HATTORI, H.; KITA, H. **New *on-line* mass spectrometer system designed for platinum-single crystal electrode and electroreduction of acetylene.** Journal of Electroanalytical Chemistry, 372 (1994) 195-200 195.
- [25] MONLLOR-SATOCA, D.; BORJA, L.; RODES, A.; GÓMEZ, R.; SALVADOR, P. - **Photoelectrochemical behavior of Nanostructured WO₃ Thin-film Electrodes: The Oxidation of Formic Acid.** *ChemPhysChem*
- [26] MERCADO, C. C.; LUBRIN, M. E. L.; HERNANDEZ, H. A. J.; JR. R. A. C. **Comparison of Photoelectrochemical Current in Amorphous and Crystalline Anodized TiO₂ Nanotube Electrodes.** International Journal of Photoenergy (2019).
- [27] SO, S.; RIBONI, F.; HWANG, I.; PAUL, D.; HAMMOND, J.; TOMANEC, O.; ZBORIL, R.; SADOWAY, D. R.; SCHMUKI, P. **The double-walled nature of TiO₂ nanotubes and formation of tube-in-tube structures – a characterization of different tube morphologies.** Electrochimica Acta (2017).