

Planos de atividades para bolsas de Doutorado Direto

Novos eletrodos de diamante poroso para fotoeletroquímica (Novo campo de química de elétrons solvatados?)

Resumo

Este projeto tem como objetivo estudar a fotoeletroquímica por trás de semicondutores degenerados com amplo *band gap* para a final produção de agentes químicos importantes através de recursos naturais abundantes. A princípio o aluno junto com o PR e o grupo buscará o entendimento da ciência básica que envolve tal situação peculiar e em um segundo momento, ele estudará a redução do dióxido de carbono em ácido fórmico e/ou formaldeído, como exemplo de hidrocarbonetos simples e a redução de Nitrogênio em amônia. Avaliando o estado da técnica da redução CO_2 , a maior limitação da fotoeletroquímica é a baixa eficiência energética e a dificuldade de adsorção destes gases na superfície de eletrodos. Elétrons solvatados em solução podem proporcionar uma via alternativa para superar tais limitações, trazendo elétrons diretamente aos reagentes sem exigir adsorção molecular para a superfície. A utilização de diamante como emissor de elétrons em solução aquosa é uma pesquisa de vanguarda proposta pelo pesquisador Robert Hamers da Universidade de Wisconsin-Madison em meados de 2013 e ainda muito questionável pela comunidade científica em calorosas discussões. Há um conjunto de publicações na Nature [1] Angewandte Chemie [2] entre outras [3,4], e pesquisas estão se iniciando mundo a fora. A criação de fotocorrente por solvatação de elétrons em líquido seria um novo paradigma para a redução fotocatalítica de diversos gases extremamente estáveis como CO_2 e N_2 [1-4]. Um diferencial deste estudo é o aumento substancial da área eletroquimicamente ativa de eletrodos de diamante. Essa nova classe de diamantes porosos se iluminada poderia criar uma fotocorrente maior do que dos diamantes planos convencionais e a potencialmente aumentar a concentração e por isso facilitar a detecção dos tais elétrons solvatados. Nesta pesquisa serão estudadas questões elementares utilizando experimentos simulados e bem como serão realizados experimentos com água do mar, sistema de lente e iluminação por luz solar, avaliando seu possível escalonamento.

Palavras chaves: *porosos diamantes, fotoeletroquímica, elétrons solvatados, amônia, hidrocarbonetos, semicondutores, nanotubos de carbono alinhados*

Perfil do aluno

Graduado em Química, Engenharias ou Física com interesse em eletroquímica.

Descrição dos Objetivos

O objetivo principal deste projeto de Doutorado Direto é a consolidação de capital humano na área de engenharia e química, estudando o desenvolvimento tecnológico de dispositivos fotoconvertidores e culminando na produção de hidrocarbonetos simples. Será motivado um estudo eletroquímico em regime de três eletrodos e célula com dois compartimentos para coleta seletiva de gases.

Planos de atividades para bolsas de Doutorado Direto

Plano de Trabalho incluindo Metodologia e Cronograma de resultados previstos

Esta nova tecnologia é uma célula de dois compartimentos como representada esquematicamente na Figura 1. Para realização dos estudos fundamentais, ela será armazenada em uma gaiola de Faraday a fim de evitar a entrada de outras fontes de ondas eletromagnéticas a não serem as desejadas. O eletrodo de diamante será iluminado com lâmpada de arco de xenônio que fornece luz de vários comprimentos de onda desde 200 a 2400 nm. O monocromador será utilizado para controlar a passagem seletiva de frequências destas ondas

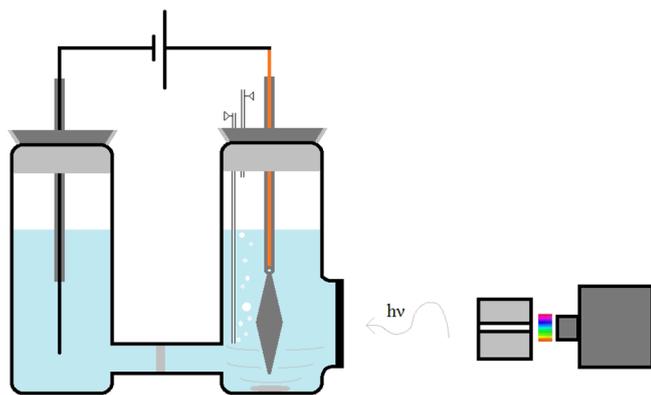


Figure 1: Representação esquemática do experimento fotoeletroquímico

eletromagnéticas. Será utilizada uma janela de quartzo para evitar a absorção do UV e a radiação infravermelha indesejada será removida por passagem das ondas através de célula de água entre a célula de dois compartimentos e o monocromador (dispositivo será solicitado no segundo relatório do projeto JP).

Estudos iniciais serão focados em espécies aceitadoras de elétrons (*holes scavenger*) convencionais tais como Eu^{3+} e metil-viologen, bem como eletrólitos de suporte altamente inativos como Na_2SO_4 , NaOH , etc.

Respostas transientes de fotocorrente irão fornecer informações sobre o papel do potencial dos estados intermediários de energia do diamante e se os processos de recombinação elétron-buraco acontecem na interface. Estas questões são particularmente importantes quando se comparam os diferentes tipos de eletrodos de diamante filmes, que são caracterizados por tipos muito diferentes de densidades sub-*bandgap* de estados e *bandgap* efetivo. Tais estudos são completamente ausentes na literatura e irão fornecer uma imagem mais clara dos potenciais de fotoreações que poderiam ser realizadas nestes materiais.

O conhecimento adquirido a partir desses experimentos permitirão entender sistemas mais complexos como aqueles que utilizam gases dissolvidos como N_2 e CO_2 . Todos estes arranjos experimentais e os

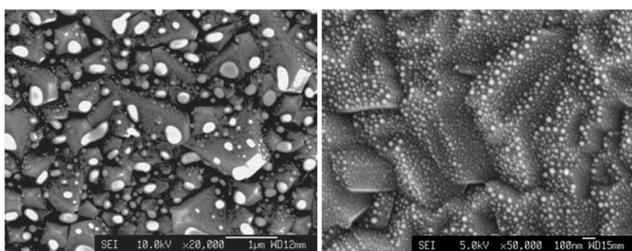


Figure 2: Exemplo de decoração de diamante com Cobre

resultados obtidos serão debatidos com os Profs Dr. Paul W May e David Fermin da Universidade de Bristol, que têm muito interesse na fotoemissão e fotocorrente de eletrodos de diamantes. O PR do JP começou este estudo em Bristol durante o pós-doc e já realizou as provas de conceito. Realmente tem algo muito intrigante acontecendo, quando se ilumina o BDD!

Planos de atividades para bolsas de Doutorado Direto

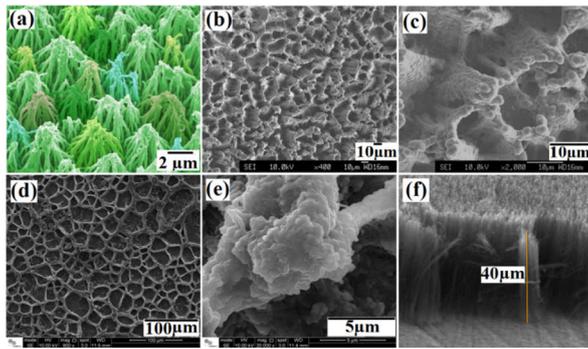


Figura 3: Filmes de diamante microestruturados tipo (a) tendas, (b & c) favo de mel / sulcadas, (d & e) estruturas teia de aranha e (f) VACNTs como crescidos

No primeiro momento o aluno preparará os eletrodos buscando a decoração de sua superfície com diversos metais para contraste. No grupo podemos fazer facilmente a decoração de superfícies com nanopartículas de diversos metais sobre diamantes por método de evaporação e redução em plasma de H_2 . Além da decoração de eletrodos BDD convencionais, poderemos trabalhar com eletrodos de área 300-2000X maiores como na Figura 3. Esta etapa de consolidação das amostras

deve tomar o primeiro ano completo.

No segundo ano será estudado a fotoatividade dos materiais produzidos através da iluminação dos eletrodos e análise de fotocorrente. Já temos resultados promissores (Figura 4), porém ainda muito preliminares, sendo a corrente é ainda muito baixa. Tentará se

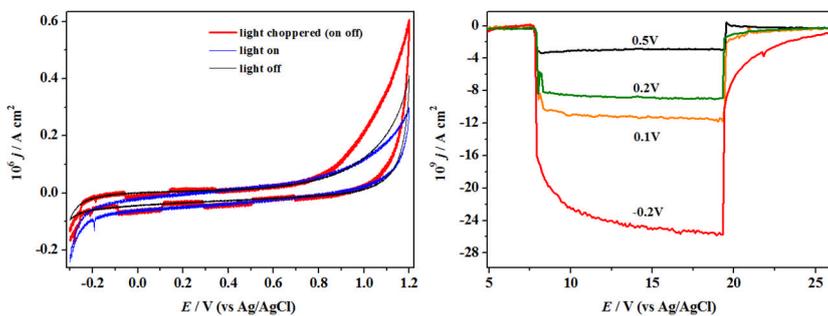


Figure 4: Resultados preliminares de fotocorrente com BDD in $EuCl_3$

detectar tais elétrons solvatados por técnicas espectroscópicas e de absorvância [1]. No terceiro ano, o tempo será majoritariamente investido na caracterização eletroquímica dos materiais em dispositivos, contudo haverá um legado do grupo nesse momento a ser utilizado o que deve facilitar muito nesta etapa. Ao final, buscar-se-á a efetiva redução de N_2 amônia e CO_2 ácido fórmico sendo em ambos os casos a confirmação realizada por variações no pH (Potenciostato e módulo de pH solicitado como Aditivos para FAPESP).

Justificativa da necessidade deste colaborador e pertinência frente ao projeto principal

A investigação sobre a reatividade de materiais a base de carbono está atualmente passando por uma "revolução" com o desenvolvimento de materiais como o grafeno, os nanotubos de carbono, os carbonos nanoestruturados e os filmes de diamante. Em particular, o BDD é um material excelente para ser utilizado como um eletrodo para eletroquímica devido a sua estabilidade, janela de potencial larga, resistência à passivação e baixa corrente de fundo [5,6]. O diamante tem uma extensa banda proibida (*band gap*) de energia que o torna interessante como uma fonte de fotoelétrons de alta energia quando excitado por fótons com uma energia maior do que a banda proibida. No entanto, poucos estudos sobre as propriedades fotoeletroquímicas de filmes de diamante foram relatados até agora [7,8,9,10]. O recente trabalho do grupo professor Robert Hamers reacendeu o interesse com a alegação de que os elétrons são solvatados de eletrodos BDD planos. Segundo o pesquisador, estes elétrons são capazes de promover reações eletroquímicas complexas. Em vários trabalhos de alto nível [1-4,11] o pesquisador relatou que quando eletrodos de BDD são imersos em água e irradiados por luz ultravioleta intensa, os elétrons são emitidos

Planos de atividades para bolsas de Doutorado Direto

para a água e formam elétrons solvatados (emitidos). Rendimentos mais elevados são obtidos se é utilizado a luz UV (<225 nm) de energia maior do que a abertura da banda proibida do diamante (5,5 eV), porém, algumas emissões ocorrem em diversos comprimentos de ondas comprovando a presença de estados de armadilhas (*trap-states*), o que é esperado em um semicondutor degenerado como é o BDD. Ou seja, mesmo iluminado com luz de comprimento de onda visível, há a emissão de fotoelétrons criando fotocorrente e indicando a presença de estados intermediários de energia nos diamantes. O modelo de elétron solvatado proposto por Robert Hamers, no entanto, ainda não está provado e continua a ser um tanto controverso. Modelos estabelecidos para a transferência de elétrons em eletrodos metálicos e semicondutores confiam no fato de que a transferência de elétrons ocorre de forma heterogênea e isoenergeticamente. Por conseguinte, os estados de superfície em eletrodos semicondutores de banda proibida larga desempenham um papel central no mecanismo de transferência de carga. Se há sobreposição dos níveis de energia das espécies redox em solução com os estados de armadilha na janela proibida dos semicondutores, o processo mais provável envolve aprisionamento de portadores destes estados de superfície antes da transferência para as espécies redox. Para esclarecer estes pontos um colaborador dedicado no nível de Doutorado é desejável. Considerando este atual estado da arte, no qual há evidente incompatibilidade com a fotoeletroquímica de semicondutores, este projeto almejará o esclarecimento dos motivos pelos quais os BDD iluminados são capazes de realizar redução de gases super estáveis como N₂ e CO₂. Através desta elucidação, este trabalho também buscará o aumento da eficiência das reações de redução pela utilização de eletrodos porosos (3D) de área ativa muito maior do que o atualmente existente (plano). Ambas as questões enunciadas são alvos de pesquisas vanguardistas por deterem grande potencial de aplicabilidade mercadológica, tornando crucial que o Brasil como grande potência esteja envolvido.

Referência

-
- ¹ Zhu, D.; Zhang, L.; Ruther, R. E.; Hamers, R. J., Photo-illuminated diamond as a solid-state source of solvated electrons in water for nitrogen reduction. *Nature Materials* 2013, 12, 836-841.
 - ² Zhang, L.; Zhu, D.; Nathanson, G. M.; Hamers, R. J., Selective Photoelectrochemical Reduction of Aqueous CO₂ to CO by Solvated Electrons. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2014, 53, 9746-50.
 - ³ Christianson, J. R.; Zhu, D.; Hamers, R. J.; Schmidt, J. R., Harnessing solvated electrons for chemical reductions: Computational elucidation of the mechanism of dinitrogen reduction under ambient aqueous conditions. *American Chemical Society* 2013, 246.
 - ⁴ Hamers, R.; Bandy, J. N.; Zhang, L.; Zhu, D., Photoemission from diamond films and substrates into water: Dynamics of solvated electrons and implications for diamond photoelectrochemistry *Faraday Discussion*, 2014, Accepted Manuscript
 - ⁵ Hutton, L.; Newton, M. E.; Unwin, P. R.; Macpherson, J. V., Amperometric Oxygen Sensor Based on a Platinum Nanoparticle-Modified Polycrystalline Boron Doped Diamond Disk Electrode. *Analytical Chemistry* 2009, 81, 1023-1032.
 - ⁶ Ivandini, T. A.; Sato, R.; Makide, Y.; Fujishima, A.; Einaga, Y., Pt-implanted boron-doped diamond electrodes and the application for electrochemical detection of hydrogen peroxide. *Diamond and Related Materials* 2005, 14, 2133-2138.
 - ⁷ Pleskov, Y. V.; Sakharova, A. Y.; Krotova, M. D.; Bouilov, L. L.; Spitsyn, B. V., Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1987, 228, 19-27.
 - ¹⁷ Green, S. J.; Mahe, L. S. A.; Rosseinsky, D. R.; Winlove, C. P., Potential and pH dependence of photocurrent transients for boron-doped diamond electrodes in aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta* 2013, 107, 111-119.
 - ⁹ Klibanov, L.; Oksman, M.; Seidman, A.; Croitoru, N., The drift mobility and decay of photocurrent in doped amorphous diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials* 1997, 6, 1152-1156.
 - ¹⁰ Pleskov, Y. V.; Mazin, V. M.; Evstefeeva, Y. E.; Varmin, V. P.; Teremetskaya, I. G.; Laptev, V. A., Photoelectrochemical determination of the flatband potential of boron-doped diamond. *Electrochemical and Solid State Letters* 2000, 3, 141-143.
 - ¹¹ Hamers, R.J.; Zhu, D.; Becknell, N.H., Methods and systems for the reduction of molecules using diamond as a photoreduction catalyst - US Patent US20130192977 A1

Planos de atividades para bolsas de Doutorado Direto

Fabricação de sistema integrado eletroconversor e supercapacitor

Resumo

Será desenvolvido um protótipo de dispositivo integrado de conversão de energia de solar em elétrica com seu posterior armazenamento em supercapacitor. Este será a base de nanotubos de carbono emaranhados ou verticalmente alinhados decorados com diversos tipos de nanopartículas para aumentar a área superficial e para obter fotoatividade em meio aquosos e não aquosos. Os materiais de interesse são inicialmente o TiO_2 , Ag, perovskite e diamantes dopados. Os eletrodos serão analisados por métodos eletroquímicos e por BET, microscopia eletrônica de varredura e transmissão e espectroscopias Raman e FTIR.

Palavras chaves: fotovoltaico, supercapacitor, área superficial alta, estabilidade química, Quântica

Perfil do aluno

Graduado em Engenharias, Física ou Química com interesse em eletroquímica

Descrição dos Objetivos

O objetivo principal deste projeto de Doutorado Direto é a consolidação de capital humano na área de engenharia, estudando o desenvolvimento tecnológico de armazenamento e fornecimento de energia em supercapacitores aplicado a fotoconversor. Será motivado um estudo eletroquímico em regime de três e dois eletrodos. Posteriormente serão estudados diferentes eletrólitos e efeitos de pseudocapacitância. Por final, serão produzidos materiais com fotoatividade, decorando nanotubos de carbono com nanopartículas. Será estudado a fotoatividade e a viabilidade de se armazenar e fornecer energia em e com tal dispositivo.

Plano de Trabalho incluindo Metodologia e Cronograma de resultados previstos

Neste projeto será almejada a confecção do dispositivo supramencionado e que pode ser resumido na Figura 1, que trás a fotografia e ilustração esquemática do capacitor adjacente a célula solar reportado pela literatura [1]. Em (a) a fotografia de um dispositivo com peso leve (≈ 350 mg + substrato) sendo que no topo da imagem há uma visão das costas do dispositivo. Em (b) é apresentada uma representação esquemática do dispositivo para a conversão e armazenamento de energia. ligando em série uma célula

Planos de atividades para bolsas de Doutorado Direto

orgânica fotovoltaica (OPCs) e supercapacitor. c) Vista de corte de eletrodos de grafeno supercapacitor sobre vidro revestido com ITO e folha de Al como coletores de corrente. d) A estrutura do dispositivo de OPCs é ITO / PEDOT: PSS / P3HT: PC₆₀BM / Al.

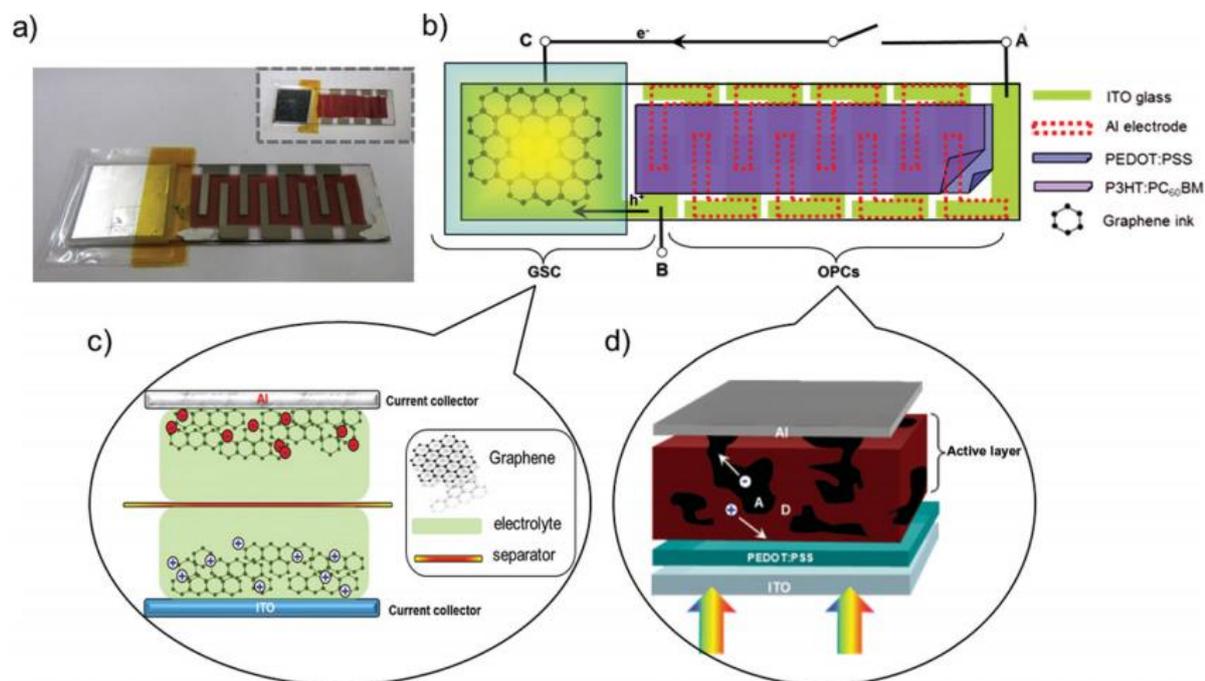


Figura 1: Modelo a seguir para este trabalho. Descrição no corpo do texto.

No primeiro semestre será encorajado um estudo literário enquanto os nanotubos de carbonos serão crescidos. Será motivado o contato com pesquisadores do INPE/Petrobrás para estudo com BET para confirmar a área superficial, bem como será análise por Raman em diferentes linhas de lasers em nosso grupo, imagens de FEG e TEM no LNLS e a montagem de células eletroquímicas. Os eletrodos serão estudados individualmente em regime padrão de três eletrodos (além do de trabalho, um de referência e outro como contra eletrodo) bem como na célula do capacitor. Serão estudados modelos que viabilizem a montagem de supercapacitores sobre substrato transparente e de baixo custo, possivelmente vidro. Serão estudados métodos de dispersão de carbono em líquidos como por plasma de O₂ e ataque ácido [2]. Pode-se fazer facilmente a decoração de superfícies com nanopartículas de diversos metais sobre diamantes por método de evaporação e redução em plasma de H₂. Contudo, para materiais ricos em sp² este processo pode não ser viável sendo preferível uma rota química que ainda precisa ser avaliada. Esta etapa de consolidação das amostras deve tomar o primeiro ano completo.

Planos de atividades para bolsas de Doutorado Direto

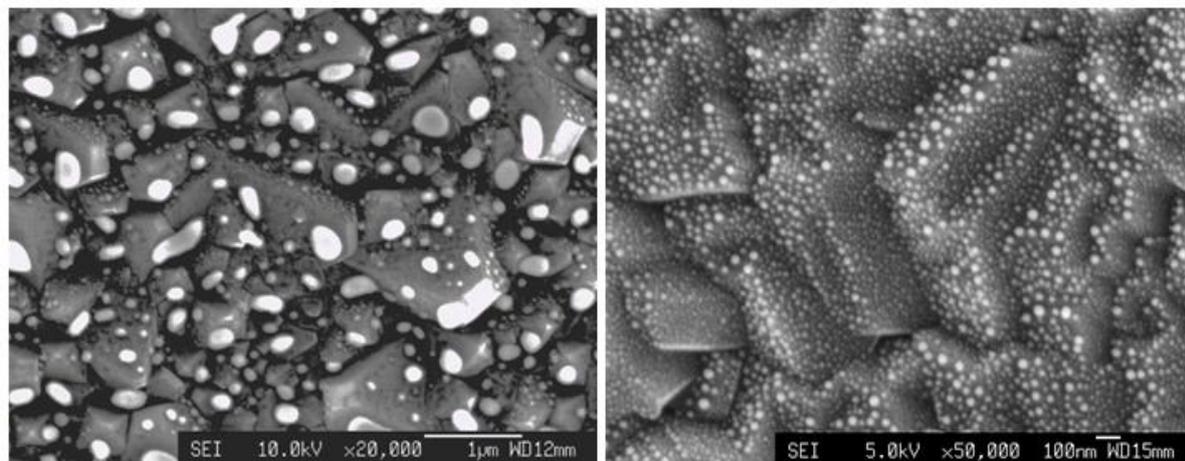


Figure 2: Exemplo de decoração de diamante com Cobre

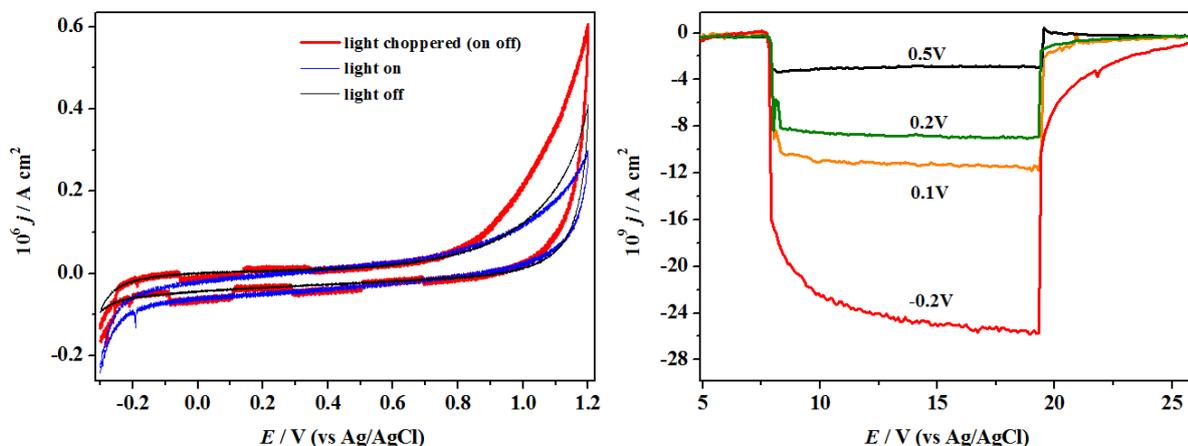


Figure 3: Resultados preliminares de fotocorrente com BDD in EuCl_3

No segundo ano será estudo a fotoatividade dos materiais produzidos através da iluminação dos eletrodos e análise de fotocorrente. Já temos resultados promissores, porém ainda muito preliminares como visto na Figura 3 que apresenta fotocorrente em eletrodos BDD. No terceiro ano, o tempo será majoritariamente investido na caracterização eletroquímica dos materiais em dispositivos, contudo haverá um legado do grupo nesse momento a ser utilizado o que deve facilitar muito esta etapa. Pretende-se utilizar eletrólito aquoso Na_2SO_4 , no primeiro momento. Depois serão estudados a utilização de polímeros como polianilina (PAni) e intercalação com íons de Lítio. No caso da PAni serão realizadas misturas em diferentes concentrações com os pós e será escolhida aquela que promove a maior capacitância e a melhor estabilidade eletroquímica. Para a intercalação com íons de Lítio será necessária oxidação da superfície do carbono para que o Li possa ligar no ânion de oxigênio. Por isso, serão estudados métodos de oxidação por plasma em catodo oco. Este colaborador deverá auxiliar efetivamente os demais estudantes de mestrado e IC que farão uso destas técnicas. As amostras que ao

Planos de atividades para bolsas de Doutorado Direto

final levarem aos melhores resultados eletroquímicos serão enviados para caracterização por MEV, MET, Raman, FTIR e XPS. Considerando que uma das maiores limitações dos supercapacitores seja a capacidade de armazenar energia, que é proporcional a capacitância e depende do quadrado da tensão de trabalho, torna-se **fundamental trabalhar com eletrólitos não aquosos** por terem maior janela de trabalho. O eletrólito aquoso pode ser decomposto em aproximadamente 1V, dependendo da célula, enquanto o iônico pode trabalhar em até 5V no melhor cenário. Por isso, será construída uma câmara livre de umidade para confecção destes dispositivos. O grande desafio aqui nesta etapa será evitar que a umidade entre nos dispositivos e com certeza será uma luta e uma conquista de todo grupo.

Justificativa da necessidade deste colaborador e pertinência frente ao projeto principal

A utilização de dispositivos eletrônicos é uma tendência mundial crescente e que vem incentivando pesquisas no mundo todo sobre o desenvolvimento de dispositivos armazenadores e fornecedores de energia elétrica. Para ser viável, tal dispositivo deve ter baixo custo de produção, ser flexível, peso reduzido e ambientalmente amigável. Deste destas características destacam-se os supercapacitores, que preenchem a lacuna entre pilhas recarregáveis convencionais e capacitores eletrostáticos de alta densidade potência [3]. Para fabricação de supercapacitores é desejável eletrodos de carbono de textura porosa interligada formando uma microestrutura 3D, facilitando então o transporte de íons por difusão [4]. Considerando nossas deficiências energéticas e os desperdícios no transporte, a obtenção de fontes renováveis é fundamental, principalmente se ela ocorre *in loco*. Dentro deste viés e da necessidade que o Brasil enfrenta de formação de capital humano nas áreas de Engenharia de Energia, Química e Elétrica este pleito é uma oportunidade singular de desenvolvimento de tecnologia, recurso humano e ciência básica.

Referência

-
- [1] Graphene-Based Integrated Photovoltaic Energy Harvesting/Storage Device Chih-Tao Chien , * Pritesh Hiralal , Di-Yan Wang , I-Sheng Huang , Chia-Chun Chen , Chun-Wei Chen, and Gehan A. J. Amaratunga *Small* 2015, 11, No. 24, 2929–2937
- [2] Zanin, H.; Margraf-Ferreira, A.; da Silva, N. S.; Marciano, F. R.; Corat, E. J.; Lobo, A. O., Graphene and carbon nanotube composite enabling a new prospective treatment for trichomoniasis disease. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* 2014, 41, 65-69.
- [3] Ge, D.; Yang, L.; Fan, L.; Zhang, C.; Xiao, X.; Gogotsi, Y.; Yang, S., Foldable supercapacitors from triple networks of macroporous cellulose fibers, single-walled carbon nanotubes and polyaniline nanoribbons. *Nano Energy* **2015**, 11, 568-578.
- [4] Wang, D. W.; Li, F.; Liu, M.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M., 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage (vol 47, pg 373, 2008). *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48 (9), 1525-1525.