

**Título em Português:**

Desenvolvimento de Nanoestruturas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à Partir da Pirólise da Ureia: Estudo da Atividade Fotocatalítica para Geração de H<sub>2</sub> Verde

**Título em Inglês:**

Development of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanostructures from Urea Pyrolysis: Study of Photocatalytic Activity for Green H<sub>2</sub> Production

**Autor:**

Giuseppe Braz da Silva Marcelino

**Instituição:**

Universidade de São Paulo

**Unidade:**

Instituto de Física de São Carlos

**Orientador:**

Renato Vitalino Gonçalves

**Área de Pesquisa / SubÁrea:** Física da Matéria Condensada

**Agência Financiadora:** CNPq - PIBIC

## Desenvolvimento de Nanoestruturas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ à partir da Pirólise da Ureia: Estudo da Atividade Fotocatalítica para Geração de $\text{H}_2$ Verde

Giuseppe Braz da Silva Marcelino

Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves

Instituto de Física de São Carlos - USP

giumarcelino@usp.br

### Objetivos

Síntese de semicondutores ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) pelo método de pirólise da ureia em três diferentes temperaturas (600°C, 650°C e 700°C), em conjunto com a caracterização das amostras e estudo da deposição de cocatalisadores, em três diferentes concentrações, e seus efeitos no rendimento da reação de *Water Splitting*.

### Métodos e Procedimentos

O material  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  foi sintetizado pelo método de pirólise da ureia, que consiste na queima da ureia em forno convencional. Foi utilizado uma taxa de aquecimento de 3°C/min e de resfriamento de 5°C/min. As temperaturas de síntese foram 600°C, 650°C e 700°C durante 2 horas, foi utilizado 60g de Ureia.

Após a pirólise, foi realizada a moagem das amostras e a pesagem em balança analítica para determinar o rendimento da reação.

Foram realizadas análises de difração de raios X, espectroscopia UV/Vis e espectroscopia XPS. Foram depositados por impregnação co-catalisadores de Rutênio em três concentrações: 0,5%, 1% e 2%.

As reações de fotossíntese artificial foram realizadas no próprio laboratório NACA por 5 horas.

### Resultados

Após serem realizados os processos de pirólise obtivemos o rendimento de cada amostra:

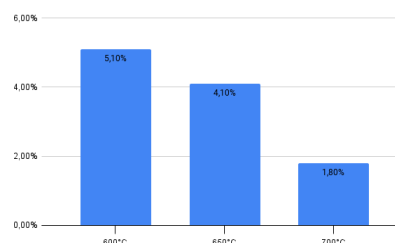


Figura 1: Gráfico de rendimento da pirólise da ureia.

Além disso, foram realizadas difrações de raios X para cada amostra.

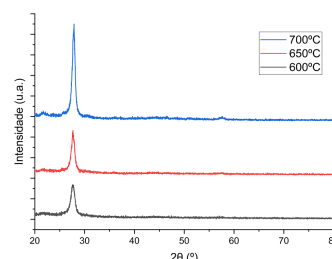


Figura 2: Gráfico de DRX para as três diferentes temperaturas.

O padrão de difração para todas as amostras é condizente com a estrutura cristalina do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>7</sup>. Entre as temperaturas o padrão se mantém bastante similar com picos em 13,1° e 27,5° que são característicos dos sistemas aromáticos com empilhamento intercalar de camadas, correspondentes aos planos cristalinos (002) e (100), que são atribuídos ao empacotamento estrutural planar de unidades de tri-s-triazina<sup>6</sup>.

Para pesquisar a faixa de comprimentos de onda em que as amostras possuem maior atividade fotocatalítica foi realizado uma análise da absorbtividade dos materiais:

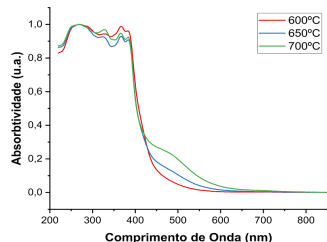


Figura 3: Gráfico de UV-Vis para as três temperaturas.

De 400nm a 600nm a amostra de 700°C apresenta maior absorção de luz, que pode indicar um melhor desempenho na atividade fotocatalítica.

A amostra com melhor desempenho na fotocatalise da água foi a sintetizada a 650°C e impregnada com 0,5% de Ru:

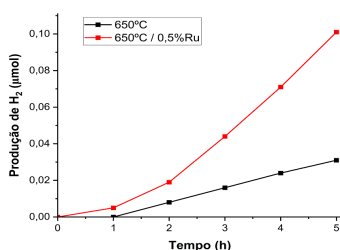


Figura 4: Produção de H<sub>2</sub> das amostras de 650°C.

## Conclusões

Nitreto de carbono gráfico (*g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*) foi fabricado com sucesso através da pirólise da ureia. Os melhores resultados de evolução de H<sub>2</sub> foram obtidos para as amostras sintetizadas à 650°C e impregnadas com 0,5% de Rutênio, apesar dos resultados de absorbtividade indicarem maior absorção de luz da amostra de 700°C.

## Referências Bibliográficas

1. Zhang, B. & Sun, L. Artificial photosynthesis: Opportunities and challenges of molecular catalysts. *Chemical Society Reviews* vol. 48 2216–2264 (2019).
2. Dau, H., Fujita, E. & Sun, L. Artificial Photosynthesis: Beyond Mimicking Nature. *ChemSusChem* vol. 10 4228–4235 (2017).
3. Sivula, K., Le Formal, F. & Grätzel, M. Solar water splitting: Progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes. *ChemSusChem* vol. 4 432–449 (2011).
4. Ball, M. & Wietschel, M. The future of hydrogen – opportunities and challenges. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 615–627 (2009).
5. Kohlrausch, E. C. *et al.* A high-throughput solvent free method for dispersing metal atoms directly onto supports. *J. Mater. Chem. A* 9, 26676–26679 (2021).
6. Chen, S., Takata, T. & Domen, K. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nat. Rev. Mater.* 2, (2017).
7. Chen, X., Shi, R., Chen, Q., Zhang, Z., Jiang, W., Zhu, Y., & Zhang, T. (2019). Three-dimensional porous *g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* for highly efficient photocatalytic overall water splitting. *Nano Energy*, 59, 644–650.

## Development of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanostructures through Urea Pyrolysis: Photocatalytic Activity Study for Green H<sub>2</sub> Generation

Giuseppe Braz da Silva Marcelino

PhD. Renato Vitalino Gonçalves

IFSC - USP

giumarcelino@usp.br

### Objectives

Synthesis of Semiconductors (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) by the Urea Pyrolysis Method at Three Different Temperatures (600°C, 650°C, and 700°C), Along with Sample Characterization and Study of Cocatalyst Deposition at Three Different Concentrations and Their Effects on the Water Splitting Reaction Yield.

### Materials and Methods

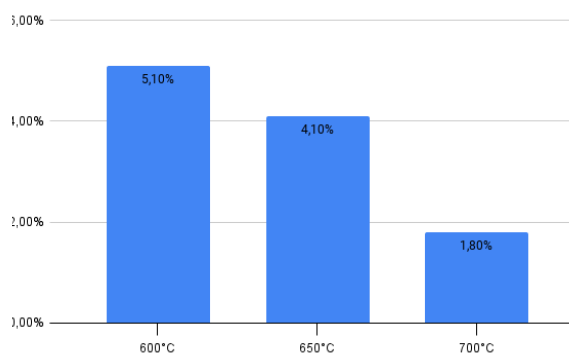
The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material was synthesized using the urea pyrolysis method, which involves the combustion of urea in a conventional furnace. A heating rate of 3°C/min and a cooling rate of 5°C/min were employed. The synthesis temperatures were 600°C, 650°C, and 700°C for a duration of 2 hours, using 60g of urea.

After pyrolysis, the samples were subjected to grinding and weighed on an analytical balance to determine the reaction yield. X-ray diffraction analysis, UV/Vis spectroscopy, and XPS spectroscopy were conducted. Ruthenium cocatalysts were deposited via impregnation at three concentrations: 0.5%, 1%, and 2%.

The artificial photosynthesis reactions were carried out in the NACA laboratory itself for 5 hours.

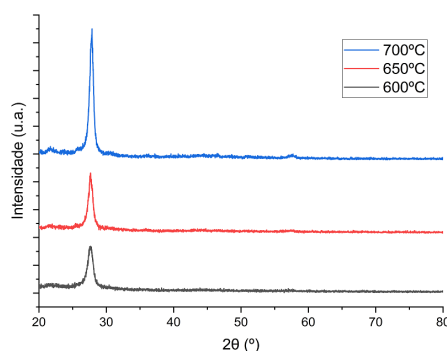
### Results

After the pyrolysis processes, we obtained the yield for each sample:



Picture 1: Yield Graph of Urea Pyrolysis.

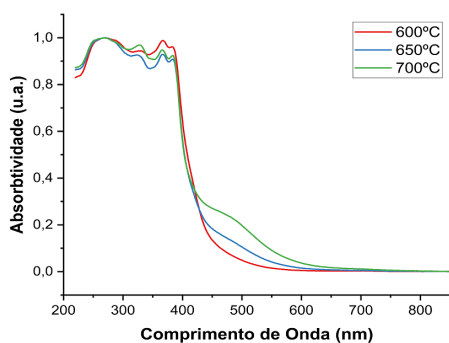
In addition, X-ray diffraction analyses were conducted for each sample.



Picture 2: XRD Graph for the Three Different Temperatures.

The diffraction pattern for all samples is consistent with the crystalline structure of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Across the temperatures, the pattern remains quite similar, with peaks at 13.1° and 27.5°, which are characteristic of aromatic systems with intercalated layer stacking, corresponding to the crystallographic planes (002) and (100). These are attributed to the planar structural packing of tri-s-triazine units.

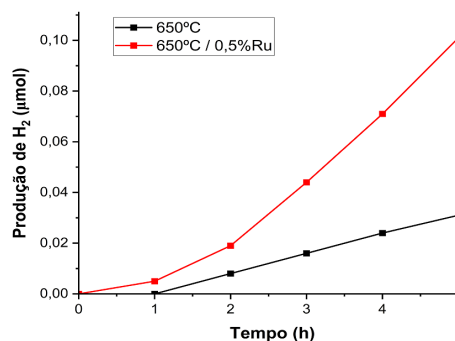
To investigate the wavelength range at which the samples exhibit higher photocatalytic activity, an analysis of the materials' absorbance was conducted:



Picture 3: UV-Vis graph for the three temperatures

From 400nm to 600nm, the sample at 700°C exhibits higher light absorption, which may indicate better performance in photocatalytic activity.

The sample synthesized at 650°C and impregnated with 0.5% Ru showed the best performance in water photocatalysis.



Picture 4: Hydrogen (H<sub>2</sub>) production from the 650°C samples.

## Conclusions

Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was successfully fabricated through urea pyrolysis. The best results for H<sub>2</sub> evolution were achieved for samples synthesized at 650°C and impregnated with 0.5% Ruthenium, despite the absorbance results indicating higher light absorption for the 700°C sample.

## References

1. Zhang, B. & Sun, L. Artificial photosynthesis: Opportunities and challenges of molecular catalysts. *Chemical Society Reviews* vol. 48 2216–2264 (2019).
2. Dau, H., Fujita, E. & Sun, L. Artificial Photosynthesis: Beyond Mimicking Nature. *ChemSusChem* vol. 10 4228–4235 (2017).
3. Sivula, K., Le Formal, F. & Grätzel, M. Solar water splitting: Progress using hematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes. *ChemSusChem* vol. 4 432–449 (2011).
4. Ball, M. & Wietschel, M. The future of hydrogen – opportunities and challenges. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 615–627 (2009).
5. Kohlrausch, E. C. et al. A high-throughput, solvent free method for dispersing metal atoms directly onto supports. *J. Mater. Chem. A* 9, 26676–26679 (2021).
6. Chen, S., Takata, T. & Domen, K. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nat. Rev. Mater.* 2, (2017).
7. Chen, X., Shi, R., Chen, Q., Zhang, Z., Jiang, W., Zhu, Y., & Zhang, T. (2019). Three-dimensional porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for highly efficient photocatalytic overall water splitting. *Nano Energy*, 59, 644–650.