

Título em Português:

Desenvolvimento de nanoestruturas de g-C₃N₄ à partir da pirólise da ureia: estudo da atividade fotocatalítica para geração de H₂ verde

Título em Inglês:

Development of g-c₃n₄ nanostructures using the method of urea pyrolysis: study of the photocatalytic activity for the production of green h₂

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:

Sem fomento

1. Desenvolvimento de Nanoestruturas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ à partir da Pirólise da Ureia: Estudo da Atividade Fotocatalítica para Geração de H_2 Verde

Giuseppe Braz da Silva Marcelino

Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves

Instituto de Física de São Carlos - USP

giumarcelino@usp.br

Objetivos

O projeto de pesquisa tem por objetivos a síntese de semicondutores ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) pelo método de pirólise da ureia e estudo da deposição de cocatalisadores e seus efeitos no rendimento da reação de *Water Splitting*. O projeto tem como objetivos específicos:

1. Sintetizar $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pelo método da pirólise da ureia em três diferentes temperaturas 600°C, 650°C e 700°C;
2. Realizar a caracterização do material por difração de raios X, espectroscopia UV/VIS e espectroscopia XPS;
3. Realizar testes de Fotossíntese Artificial com agente de sacrifício TEOA;
4. Deposição de co-catalisadores de RhCrO_x e NiO ;
5. Realizar testes de Fotossíntese Artificial com água pura;
6. Realizar simulações das bandas do semicondutor por diferentes métodos.

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.

No processo de pirólise, foi depositado cerca de 60g de Ureia (devido ao baixo rendimento esperado) em um cadinho, que foi tampado e levado aos fornos pelo tempo determinado. Após a pirólise, foi realizado 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 de Fotoelétrons excitados raios X.

As reações de fotossíntese artificial foram realizadas no próprio laboratório NACA, utilizando uma lâmpada de Xe como fonte de luz, e um filtro AM1.5 para a simulação do espectro da luz solar. As reações foram realizadas utilizando um reator de quartzo de 90mL e os produtos das reações foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa, utilizando um equipamento GC Agilent 7890b.

Resultados

Após serem realizados os processos de pirólise chegamos aos seguintes resultados de rendimento:

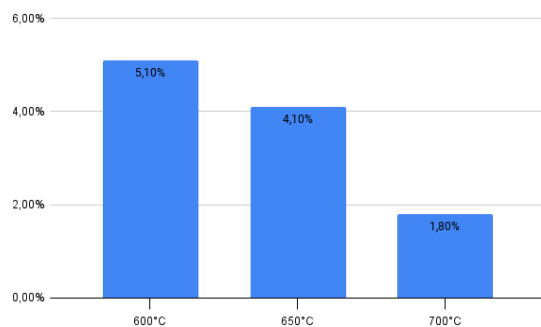


Figura 1: Gráfico de rendimento da pirólise da ureia

É visível o impacto da temperatura de calcinação no rendimento obtido para cada amostra, na temperatura de 700°C nos aproximamos da temperatura de degradação da ureia, logo o rendimento cai substancialmente. Além disso, foram realizadas espectroscopias de difração de raios X para cada amostra.

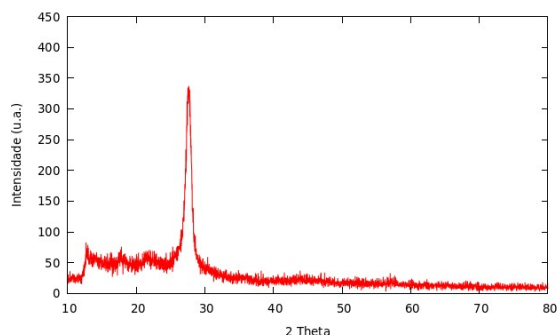


Figura 2: Gráfico de XRD para 600 °C

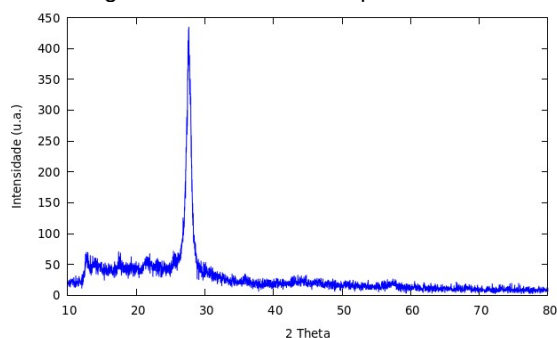


Figura 3: Gráfico de XRD para 650 °C

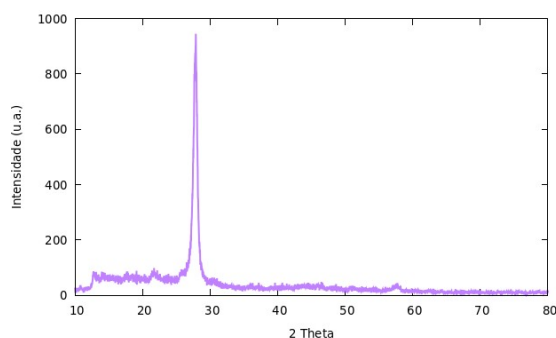


Figura 4: Gráfico de XRD para 700 °C

O formato dos padrões de difração é condizente com o observado na literatura⁷, 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.⁶

Conclusões

Nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) foi fabricado com sucesso através da pirólise da ureia. De acordo com os resultados obtidos por XRD, as amostras mantiveram os padrões da estrutura cristalina intactos, se comparados com o esperado da literatura⁷, agora resta ser realizadas as caracterizações por UV/Vis e XPS para concluir a análise do processo de síntese das amostras, além disso posteriormente serão testadas as taxas de evolução de hidrogênio de cada amostra, que será o resultado mais importante para a aplicação em *Overall Water Splitting*.

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 (α -Fe $2O_3$) 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-C₃N₄ for highly efficient photocatalytic overall water splitting. *Nano Energy*, 59, 644–650.***

1. Development of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanostructures using the method of urea pyrolysis: Study of the photocatalytic activity for the production of green H_2

Giuseppe Braz da Silva Marcelino

PhD. Renato Vitalino Gonçalves

IFSC - USP

giumarcelino@usp.br

Objectives

The research project has the goals of synthesis of semiconductors ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) using the urea pyrolysis method and to study the deposition of co-catalysts and its effects on the efficiency of the *Watter Splitting* reaction. As for specific goals, they are:

1. Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ using the urea pyrolysis method in three different temperatures 600°C, 650°C and 700°C;
2. Characterization of the samples using XRD, UV/Vis spectroscopy and XPS spectroscopy;
3. Perform tests of the artificial photosynthesis capabilities using the sacrificial agent *TEOA*;
4. Deposition of RhCrO_x and NiO co-catalysts;
5. Perform tests of the artificial photosynthesis capabilities using pure water;
6. Simulate the semiconductor's bands using different computational methods.

Materials and Methods

The $g\text{-C}_3\text{N}_4$ synthesis was done using the urea pyrolysis method, that is burning urea in a conventional furnace. The heating ratio is 3°C/min and the cooling ratio is 5°C/min. The pyrolysis was done in three different

temperatures 600°C, 650°C and 700°C during 2 hours.

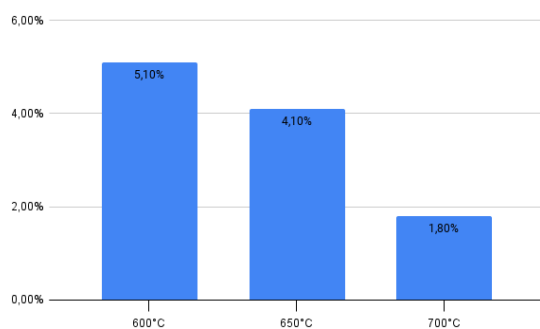
We put 60g of urea (because of the expected low efficiency of the pyrolysis) in a crucible, that was covered and sent to the furnaces. After the pyrolysis, the samples were grinded and their weights measured to determinate the efficiency of the reaction.

Afterwards, the characterization of the samples using XRD, UV/Vis spectroscopy and XPS spectroscopy was made.

The artificial photosynthesis reactions were performed in the NACA laboratory, using a Xe lamp as source of light, and a AM1.5 filter to simulate the solar light spectra. The reactions were made using a quartz reactor of 90mL and the products of the reaction were identified and quantified using gas chromatography, using the GC Agilent 7890b equipment.

Results

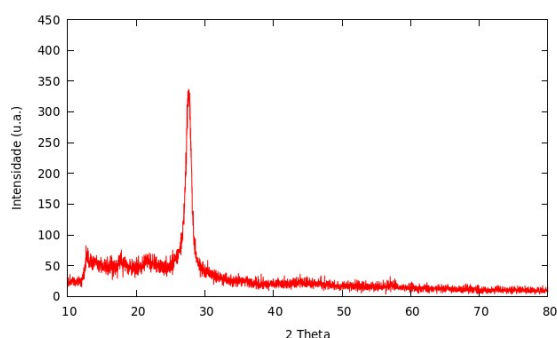
After the urea pyrolysis, the efficiency of the reactions is as follows:



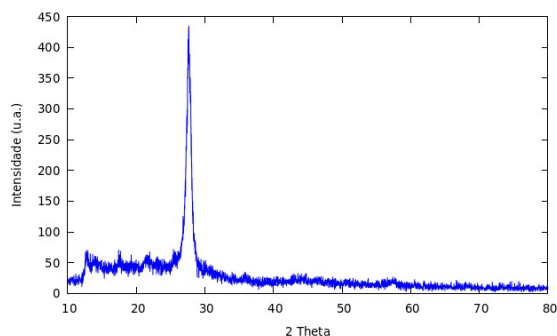
Picture 1: Urea pyrolysis efficiency chart

It is easy to visualize the impact of the temperature in the efficiency of the reaction for each sample, in 700°C we approach the temperature of total degradation of ureia, so the efficiency drops substantially.

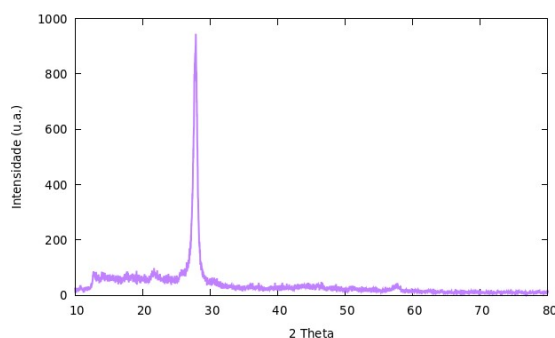
Furthermore, XRD spectroscopys were made for each sample:



Picture 2: XRD for 600 °C



Picture 3: XRD for 650 °C



Picture 4: XRD for 700 °C

The shape of the diffraction patterns is similar to the shape of the ones in the literature⁷, between the temperatures the patterns is pretty consistent having the peaks in 13,1° and 27,5° that are characteristic of the aromatic systems with inter layer stacking, correspondent to the crystal planes (002) and (100), that are assigned to the planar structural packing of the tri-s-triazina units⁶.

Conclusions

Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) was successfully made using the ureia pyrolysis method. Accordingly to the results obtaintes by the **XRD**, the samples kept their crystal structure patterns intact, if compared with what was expected in the literature⁷, now we need to perform the remaining characterizations, **UV/Vis** and **XPS** spectroscopys to conclude the analysis of the samples, furthermore testing of the hydrogen evolution ratio of each sample will be performed, that will be one the most important results to the *Overall Water Splitting* application of the $g-C_3N_4$.

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 -Fe₂O₃) 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-C₃N₄ for highly efficient photocatalytic overall water splitting. Nano Energy*, 59, 644–650.