

Título em Português:	Estudo da atividade fotocatalítica do BiVO4 no processo de fotoconversão do CO2 em combustíveis de interesse mercadológico
Título em Inglês:	Study of the photocatalytic activity of BiVO4 in the process of photoconversion of CO2 into fuels of commercial interest
Autor:	Gabriel Natulini Vieira
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

Estudo da atividade fotocatalítica do BiVO_4 no processo de fotoconversão do CO_2 em combustíveis de interesse mercadológico.

Gabriel Natulini Vieira

Renato Vitalino Gonçalves

Universidade de São Paulo

gabriel_natulini@usp.br

Objetivos

A avaliação da influência do pH na formação das partículas de BiVO_4 para a produção de metano é fator chave neste estudo, visto que a sua regulação interfere diretamente em fatores como microestrutura, capacidade fotocatalítica e morfologia. Portanto, avaliar a maneira pela qual o pH influencia a formação das partículas e qual a tendência que essas partículas irão seguir, torna-se o objetivo principal deste trabalho. Através do ajuste fino do pH da solução da síntese hidrotermal, foi possível dispor de amostras com diferentes características morfológicas com estrutura bi piramidal e definição de facetas expostas.

Métodos e Procedimentos

Na etapa de síntese hidrotermal, foram utilizados 1,1645 g de NH_4VO_3 , 4,858 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 30 ml de uma solução a 2M de HNO_3 . Posteriormente, tais reagentes sólidos foram misturados na solução de HNO_3 sob agitação magnética, durante 40 minutos, até que fosse adquirida uma coloração amarela turva.

Dispondo-se de uma solução com 26% de teor de NH_4OH , realizou-se um ajuste à conta gotas do pH da mistura, até que os valores de pH fossem atingidos, sendo eles de 0,00 a 1,00, com intervalos de 0,25, dispondo-se de 28 °C de temperatura atingida.

Cada amostra foi inserida em um forno sob atmosfera ambiente a 180 °C por 1080 min (18h), e depois resfriada, ainda na atmosfera do forno. Em seguida, a amostra foi submetida a 4 rodadas de 10 minutos de centrifugação sob, 4000 rpm, seguidas de banho ultrassônico a cada lavagem. O sólido da centrifugação foi submetido a uma estufa a 80 °C para a secagem.

A reação fotocatalítica do CO_2 foi realizada em uma célula fotoquímica de quartzo, conectada a um cromatógrafo gasoso em fluxo contínuo. Como fonte de luz, utilizou-se um simulador solar de classe A, dotado de uma lâmpada Xe, com intensidade luminosa de 500 mW/cm^2 e filtro AM1.5, no intuito de simular o espectro solar.

Resultados

Os principais fatores que influenciam na formação das partículas sintetizadas são o pH, fase cristalina atingida e bandgap do material, consequentemente se tornando fatores que potencializam os resultados da reação fotocatalítica do CO_2 .¹ Assim, realizando uma ampla caracterização do particulado, foi possível constatar a obtenção da fase monoclinica com êxito, bandgap de 2,5 eV correspondente ao do BiVO_4 e nenhuma presença de impurezas.

No que tange a conformação de partículas e influência do pH em sua formação, a Figura 1 expõe as diferentes morfologias obtidas, das quais se destaca a Figura 1e, representando os

resultados da amostra de pH = 1,00, a qual apresentou facetas de alta definição, lisas e com estrutura de particulado bi piramidal.

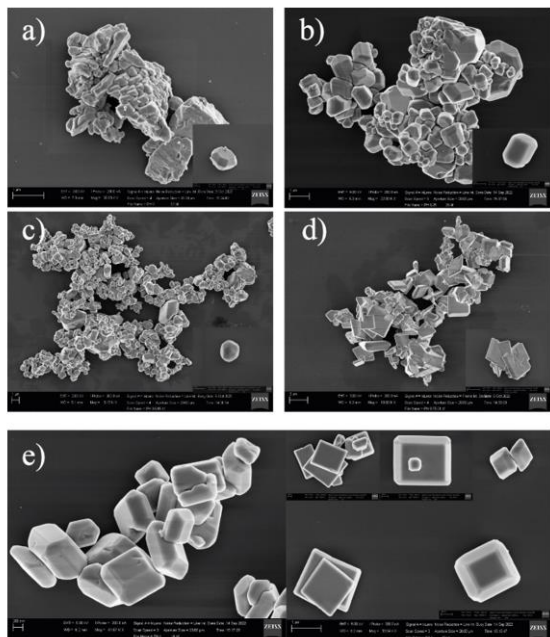


Figura 1: Diferentes morfologias obtidas – (a) pH = 0,00. (b) pH = 0,25. (c) pH = 0,5. (d) pH = 0,75. (e) pH = 1,00

Realizando a evolução fotocatalítica do CO_2 , foi possível evidenciar o desempenho superior da amostra de pH = 1 das demais amostras sintetizadas, conforme a Figura 2. A conversão de CO_2 em monóxido de carbono (CO) e CH_4 foi predominante para a amostra sintetizada a pH = 1. Esse resultado é devido essa amostra apresentar maior área de superfície e faces mais expostas, proporcionando maior número de sítios ativos e uma taxa de recombinação de elétrons superior as demais.²

A tendência entre os dois resultados é muito semelhante, evidenciando que o controle do pH e da morfologia são fatores potenciais para aumentar a produção de produtos além do metano utilizando partículas de BiVO_4 .

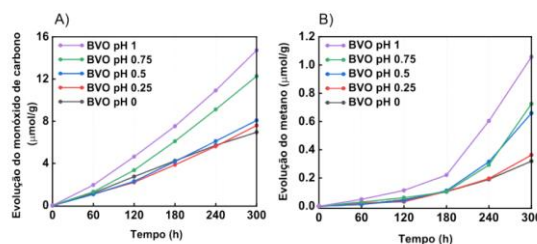


Figura 2: Evolução fotocatalítica do CO_2 com as amostras produzidas. (a) Evolução de CO (b) Evolução de Metano (CH_4).

Conclusões

Conclui-se, portanto, que o pH é um fator crucial no estudo de um processo fotocatalítico de partículas produzidas via síntese hidrotermal, influenciando em, principalmente, na conformação morfológica. Ademais, o estudo da conversão fotocatalítica do CO_2 se mostra promissor e com possibilidade futura de se tornar um processo rentável, pois é capaz de gerar subprodutos de valor agregado ao mercado.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Orientador Renato Vitalino Gonçalves e aos pesquisadores do LAPnano, com destaque especial a Higor Centurion, Niqab Khan e Jessenia Brillit.

Referências

- YU, Jianqiang; KUDO, Akihiko. Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO_4 . **Advanced Functional Materials**, [S.L.], v. 16, n. 16, p. 2163-2169, 15 set. 2006.
- ZHAO, Yue; LI, Rengui; MU, Linchao; LI, Can. Significance of Crystal Morphology Controlling in Semiconductor-Based Photocatalysis: a case study on BiVO_4 photocatalyst. **Crystal Growth & Design**, [S.L.], v. 17, n. 6, p. 2923-2928, 16 maio 2017. **American Chemical Society (ACS)**. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00291>.

Study of the photocatalytic activity of BiVO_4 in the process of photoconversion of CO_2 into fuels of commercial interest.

Gabriel Natulini Vieira

Renato Vitalino Gonçalves

University of São Paulo

`gabriel_natulini@usp.br`

e-mail

Objectives

The evaluation of the influence of pH on the formation of BiVO_4 particles for the production of methane (CH_4) is a key factor in this study, since its control directly interferes with factors such as microstructure, photocatalytic capacity and morphology. Therefore, evaluating the way in which the pH influences the formation of particles and which trend these particles will follow, becomes the main objective of this work. By finely adjusting the pH of the hydrothermal synthesis solution, it was possible to have samples with different morphological characteristics with bipyramidal structure and definition of exposed facets.

Materials and Methods

In the hydrothermal synthesis step, 1.1645 g of NH_4VO_3 , 4.858 g of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and 30 ml of a 2M solution of HNO_3 were used. Subsequently, the solid reagents were mixed in the HNO_3 solution under magnetic stirring, for 40 minutes, until a cloudy yellow color was acquired.

Having a solution with 26% NH_4OH content, an adjustment was made to the pH of the mixture by dropper, until the pH values were reached,

ranging from 0.00 to 1.00, with intervals of 0.25, with a temperature reached of 28 °C.

Each sample was inserted into an oven under ambient atmosphere at 180°C for 1080 min (18h), and then cooled in the oven atmosphere. Then, the sample was subjected to 4 rounds of 10 minutes of centrifugation at 4000 rpm, followed by an ultrasonic bath after each wash. The solid from the centrifugation was placed in an oven at 80°C for drying.

The CO_2 photocatalytic reaction was carried out in a quartz photochemical cell connected to a gas chromatograph in continuous flow. As a light source, a class A solar simulator was used, equipped with an Xe lamp, with a luminous intensity of 500 mW/cm^2 and an AM1.5 filter, in order to simulate the solar spectrum.

Results

The main factors that influence the formation of the synthesized particles are the pH, the crystalline phase reached and bandgap of the material, consequently becoming factors that potentiate the results of the photocatalytic reaction of CO_2 .¹ Thus, performing a broad characterization of the particulate, it was possible to verify the successful achievement of

the monoclinic phase, bandgap of 2.5 eV and no presence of impurities.

The conformation of particles and the influence of pH on their formation is expressed in Figure 1. It represents the different morphologies obtained, of which Figure 1e becomes the most interesting result, representing the of pH = 1.00, which showed facets of high definition, smooth and with a bi-pyramidal particulate structure.

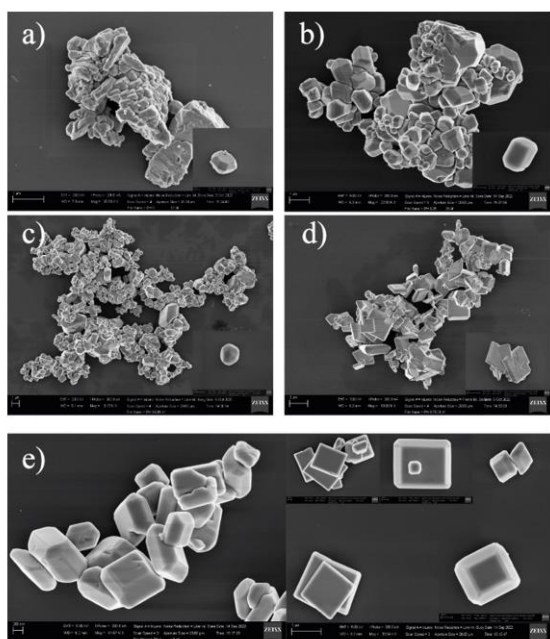


Figure 1: Different morphologies obtained – (a) pH = 0.00. (b) pH = 0.25. (c) pH = 0.5. (d) pH = 0.75. (e) pH = 1.00

Performing the photocatalytic evolution of CO₂, it was possible to demonstrate the superior performance of the sample of pH = 1 of the other synthesized samples, as shown in Figure 2. The conversion of CO₂ into CO and CH₄ was predominant for the sample synthesized at pH = 1, because this sample has a larger surface area and more exposed facets, providing a greater number of active sites and a higher electron recombination rate than the others.² The tendency between both results are very similar, expressing that pH and morphology control are potential factors to enhance production of products beyond methane using BiVO₄ particles.

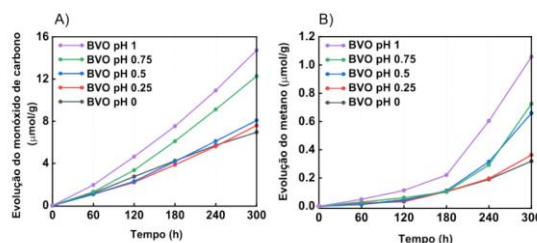


Figure 2: Photocatalytic evolution of CO₂ with the samples produced. (a) CO evolution. (b) CH₄ evolution.

Conclusions

The pH is a crucial factor in the study of a photocatalytic process of particles produced via hydrothermal properties, influencing it, mainly, in the morphological conformation. In addition, the study of the photocatalytic conversion of CO₂ is promising and with the possibility of becoming a profitable process in the future, as it is capable of generating value-added by-products for the market.

Acknowledgements

Thanks to Supervisor Renato Vitalino Gonçalves and LAPnano researchers, with special mention to Higor Centurion, Niqab Khan and Jessenia Brillit.

References

1. YU, Jianqiang; KUDO, Akihiko. Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO₄. **Advanced Functional Materials**, [S.L], v. 16, n. 16, p. 2163-2169, 15 set. 2006.
2. ZHAO, Yue; LI, Rengui; MU, Linchao; LI, Can. Significance of Crystal Morphology Controlling in Semiconductor-Based Photocatalysis: a case study on bivo₄ photocatalyst. **Crystal Growth & Design**, [S.L.], v. 17, n. 6, p. 2923-2928, 16 maio 2017. **American Chemical Society (ACS)**.



<http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00291>.