

NOVOS NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO SOLAR

Capelo A., Esteves M.A., Fernandes V.R., Rangel C.M.

Laboratório Nacional de Energia e Geologia, LNEG
 Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal
carmen.rangel@lneg.pt

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.5098>

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados uma série de novos compósitos de $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ e $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$, como base para o desenvolvimento de fotocatalisadores ativos na produção de hidrogénio solar a partir de soluções aquosas de etanol. Os compósitos foram dopados com metais nobres e de transição (Pt, Au e Cu), tendo sido estes fotodepositados a partir dos respetivos sais. Para 6 h de irradiação UV, o volume de gás produzido com os catalisadores $\text{TiO}_2\text{-Pt1.5\%}$ e $\text{TiO}_2\text{-Au1.5\%}$ é semelhante, embora com perfis de velocidade diferentes, que mostram 2 declives no caso da Pt. A substituição da Pt por Cu deu resultados promissores em termos de gás produzido, ainda que nas presentes condições experimentais não foi significativamente alterado pela presença de rGO ou $\text{g-C}_3\text{N}_4$. A irradiação contínua até 24 h evidenciou velocidades constantes para os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ contrariamente ao $\text{TiO}_2\text{-rGO3\%-Pt3.8\%}$ cuja produção de gás parou pelas 12 h, devido a envenenamento pelos produtos de oxidação do etanol. A substituição de Pt por Cu revela-se também vantajosa considerando as questões associadas à escassez e custo da Pt.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogénio solar, Fotocatalisador, Óxido de titânio, Óxido de grafeno, Nitreto de carbono, Metais nobres, Metais de transição, Águas residuais

ABSTRACT

In this work, a new series of composite materials based on $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ e $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$ were synthesized in the search for active photocatalysts for solar hydrogen production in aqueous ethanol containing solutions. The composites were doped with noble and transition metals (Pt, Au e Cu), which were photodeposited from solutions of their respective salts. Using UV irradiation up to 6 h, photocatalyst $\text{TiO}_2\text{-Pt1.5\%}$ and $\text{TiO}_2\text{-Au1.5\%}$, produced similar amounts of gas but their production rate profiles were different, with a 2 slope profile in the case of Pt. The substitution of Pt by Cu gave promising results in terms of volume of gas produced, which in the present experimental conditions was not significantly influenced by the presence of rGO or $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Continuous irradiation up to 24 h evidenced constant hydrogen production rates for $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ photocatalysts over the whole testing period, contrary to $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ composites that stopped producing hydrogen after 12 h, due to active site poisoning by ethanol oxidation products. Pt substitution by Cu is also advantageous in tackling the associated Pt scarcity and cost issues.

KEYWORDS: Solar Hydrogen, Photocatalysts, Titanium oxide, Graphene oxide, Carbon nitride, Nobel metals, Transition metals, Residual waters

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sistemas de energia limpa e sustentável para responder ao crescente consumo mundial de energia, promover a redução da dependência de combustíveis fósseis e impacto ambiental, é um dos principais desafios de nossos dias. Considera-se que num cenário energético mais sustentável, o hidrogénio como vetor de armazenamento representa uma opção atrativa para uma descarbonização profunda do sistema energético e da mobilidade. As tecnologias disponíveis para a produção do hidrogénio apresentam graus diversos de maturidade tecnológica, sendo que a utilização de catalisadores semicondutores e luz solar como fonte de energia é ainda emergente (Christoforidis et al. 2017, Fajrina et al. 2019).

Nas últimas décadas inúmeros fotocatalisadores têm sido desenvolvidos a partir de TiO_2 devido ao seu elevado poder de oxidação, baixo custo, baixa toxicidade e elevada estabilidade (Cai et al. 2019). No entanto, apesar destas vantagens, o TiO_2 apresenta grandes limitações como fotocatalisador dada a elevada velocidade de recombinação de elétron-buraco e alto valor de hiato de banda (~ 3.2 eV), com a consequente baixa eficiência na utilização de luz solar (Trang et al. 2019; Yu et al. 2020).

Assim, os esforços de I&D no LNEG, centram-se em estratégias para conseguir uma mais efetiva separação e transporte de cargas na superfície do semicondutor, combinando:

- a deposição de metais com capacidade para retardar a recombinação de elétrons e promover reações redox para a produção de hidrogénio a partir da água, utilizando a platina como material de referência, que pela sua eficiência é um dos dopantes mais utilizados;

- a adição de adequados “sequestradores” de buracos como agentes sacrificiais, sendo os álcoois de cadeia curta selecionados por induzirem altas taxas de produção de hidrogénio (Ribao et al. 2019, Kumaravel et al. 2019), e ainda
- a integração no fotocatalisador de materiais carbonáceos tais como o óxido de grafeno reduzido (rGO) ou nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4), que tem atraído o interesse devido à *promoção* de uma maior área ativa no fotocatalisador, maior mobilidade dos portadores de carga e uma mais eficiente utilização da luz com extensão de absorção no visível (Ribao et al., 2019, Lin et al., 2018).

Outro aspeto considerado como um dos fatores chave para a viabilidade comercial da produção fotocatalítica de hidrogénio é reduzir/eliminar o uso de materiais nobres como a platina dado o seu custo elevado e escassez. No entanto, a substituição da platina por metais mais abundantes e mais baratos como o cobre, ferro e cobalto (Cao et al. 2020) continua a ser um desafio por superar no que diz respeito ao desenvolvimento de novos fotocatalisadores, sendo atualmente o tema de numerosos projetos de investigação.

Neste trabalho, o TiO_2 é utilizado como material base para a síntese de novos sistemas ternários, integrando, por dopagem, metais (nobres ou de transição) e também rGO e g- C_3N_4 , de modo a melhorar as propriedades acima mencionadas, com o objetivo global de aumentar a eficiência do processo fotocatalítico. Estes novos fotocatalisadores foram testados na produção de hidrogénio a partir de soluções aquosas contendo agentes sacrificiais como o etanol e o glicerol, compostos que estão presentes em águas residuais de diversas indústrias, de modo a avaliar e integrar o potencial da produção fotocatalítica de hidrogénio com processos de remediação de águas residuais e valorização de resíduos.

EXPERIMENTAL

Foram sintetizadas várias séries de novos fotocatalisadores compósitos tendo como base TiO_2 -rGO e TiO_2 -g- C_3N_4 utilizando metais nobres e de transição (Pt, Au e Cu), de acordo com o esquema apresentado na Fig. 1.

Os compósitos TiO_2 - rGO foram sintetizados por um método hidrotermal utilizando GO e TiO_2 Degussa P25 como materiais base, numa mistura etanol/água a 125 °C durante 4 h. A preparação dos catalisadores contendo Pt, Au e Cu foi feita por fotodeposição, a partir de sais precursores dos respetivos metais em soluções de aquosas de 10 % de metanol (v/v), sob radiação UV.

Para os compósitos TiO_2 -g- C_3N_4 , o nitreto de carbono grafítico foi obtido por polimerização envolvendo a condensação térmica de precursores ricos em azoto, neste caso, melanina, seguido-se tratamento térmico em mufla (Heraeus M110, $T_{\text{max}}=1000^\circ\text{C}$). Neste procedimento, a mistura TiO_2 Degussa P25 e g- C_3N_4 foi previamente homogeneizada em metanol sob agitação magnética durante 24h, centrifugada e seca em estufa a 60 °C durante a noite e depois aquecida a 5 °C min^{-1} até 450 °C e mantida durante 2 h a esta temperatura. Os catalisadores contendo Pt e Cu foram obtidos por fotodeposição, como descrito acima ou por tratamento térmico, em que neste caso, a mistura foi feita com água, homogeneizada sob agitação magnética durante 1h, evaporada num rotavapor e seca em estufa a 60 °C durante a noite. A mistura sólida obtida foi aquecida a 6 °C min^{-1} até a 450 °C e mantida durante 30 min a esta temperatura.

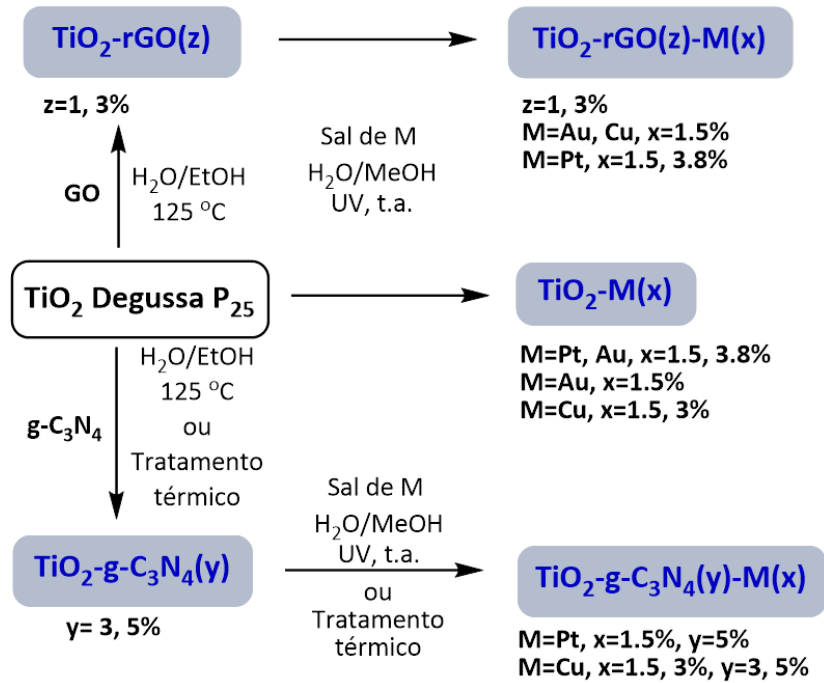


Fig. 1. Esquema de síntese dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho.

A caracterização química e física dos fotocatalisadores foi efetuada por análise elementar, ICP-OES, SEM, TEM, XPS e Refletância Difusa. A partir dos espectros de Refletância Difusa foi possível verificar uma redução dos valores de hiato de banda dos novos fotocatalisadores, em relação ao valor do TiO₂, o que potenciou estudos em curso utilizando irradiação por luz visível.

Os novos fotocatalisadores foram utilizados na produção de hidrogénio por irradiação com luz ultravioleta a partir de soluções aquosas contendo agentes sacrificiais (etanol e glicerol), como soluções modelo de águas residuais ricas nesses compostos, provenientes, por exemplo, das indústrias vinícola e da produção de biodiesel.

Os ensaios de produção fotocatalítica de hidrogénio foram realizados num reator de 250 mL de vidro borossilicato equipado com tubo de imersão duplo de quartzo onde foi colocada a lâmpada UV-VIS de vapor de mercúrio de 450W. Num ensaio típico, a suspensão do fotocatalisador (125 mg) na solução aquosa de agente sacrificial (250 mL) foi primeiro homogeneizada num banho de ultrassons durante 15 min, em seguida o seu pH foi ajustado para um valor específico, com solução aquosa de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, e depois transferida para o reator. A mistura reacional foi aquecida à temperatura escolhida para o ensaio e o sistema foi purgado com N₂ durante 15 minutos antes de se proceder à irradiação.

O volume dos gases produzidos foi medido pelo sistema de deslocamento de coluna de água em bureta invertida. No final de cada experiência o gás assim coletado foi analisado num Micro GC 3000 da Agilent, com colunas apropriadas para a deteção de H₂, CO, CH₄ e CO₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados selecionados da caracterização dos fotocatalisadores sintetizados são apresentados na figura 2, para o compósito TiO₂-rGO1%-Pt3.8 wt%, incluindo SEM/EDS e TEM evidenciando agregados nanométricos e deposição de nanopartículas de Pt no TiO₂, distribuídos uniformemente.

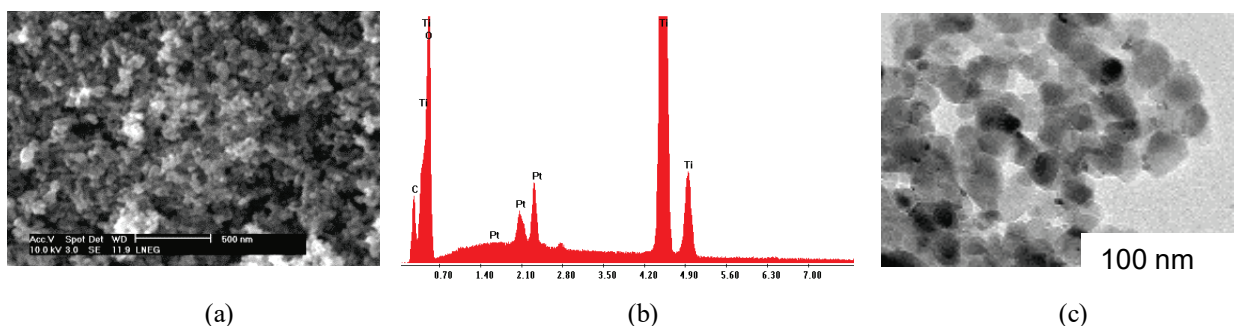


Fig. 2. Imagem de SEM (a), espectro EDS (b) e imagem de TEM (c) do compósito TiO₂-rGO1%-Pt3.8 wt%.

A Tabela 1 e a figura 3 mostram os resultados de análise elementar e o espectro FTIR do nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) sintetizado a partir da melanina, respetivamente. A razão atómica de C/N obtida por análise elementar está de acordo com o descrito na literatura (Zhao et al. 2018). O espectro FTIR de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mostra três zonas de vibração características deste tipo de compostos (Yang et al. 2017), assim são observadas as unidades de triazinas ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$), as vibrações de estiramento das ligações CN dos heterociclos ($1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) e as vibrações de estiramento das ligações NH dos grupos anima ($\sim 3200\text{ cm}^{-1}$).

Tabela 1. Resultados de análise elementar para $g\text{-C}_3\text{N}_4$, percentagem em massa, número de moles atómico, razão atómica C/N e fórmula empírica.

g-C ₃ N ₄ via Melanina	Massa (%)		n (mol)		C/N	Fórmula empírica
	C	N	C	N		
	35.28	62.63	2.93	4.47	0.65	C _{2,9} N _{4,5}

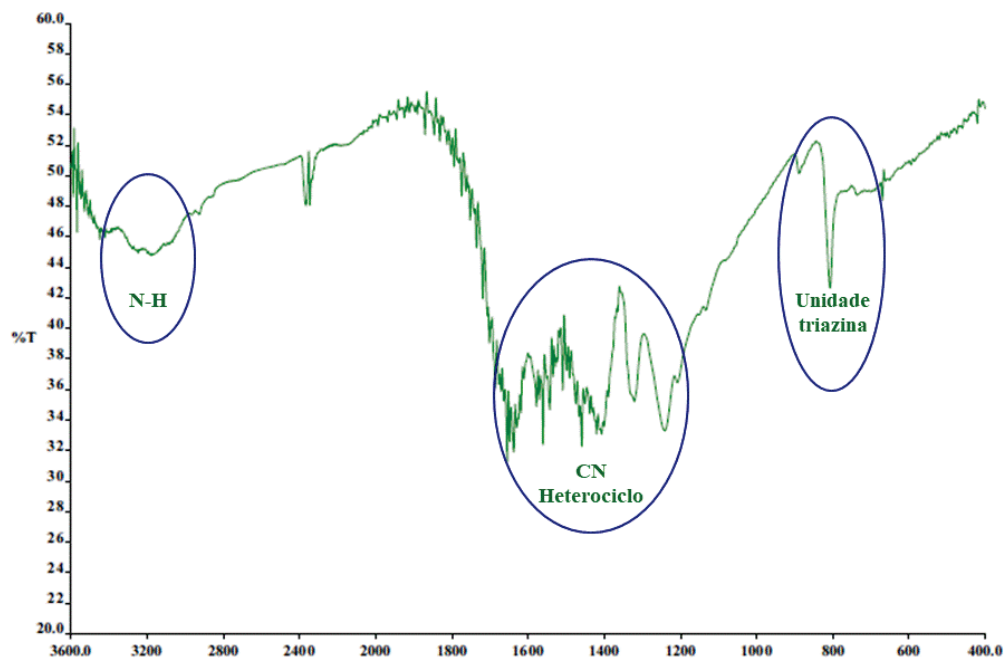


Fig. 3. Espectro FTIR de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtido a partir de melanina.

A redução do hiato de banda nos dois casos foi observada por Refletância Difusa.

Resultados recentes obtidos pelos autores utilizando $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ and $\text{TiO}_2\text{-rGO-Pt}$ como fotocatalisadores deram resultados muito positivos com altas velocidades de produção de hidrogénio utilizando soluções contendo glicerol como agente sacrificial (Ribao et al., 2009).

A substituição da platina deu lugar a compósitos contendo Au e Cu que foram avaliados quanto à sua capacidade para a produção de hidrogénio em misturas de etanol.

Os resultados típicos obtidos com irradiação até 6 h, utilizando etanol, (Fig. 4 a) mostram que o volume de gás produzido com os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-Pt}1.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Au}1.5\%$ e $\text{TiO}_2\text{-Cu}3\%$ é semelhante. Para os catalisadores com Pt as curvas volume de gás vs tempo apresentam 2 zonas com declives diferentes (Fig. 4 a). Este efeito é interpretado como envenenamento pelos subprodutos da oxidação de etanol e não foi observado nos catalisadores contendo Cu e Au, sendo que neste último caso foi verificada a mesma velocidade média do que para os catalisadores que contem Pt. Foi também estudado o efeito da concentração de Cu nos catalisadores $\text{TiO}_2\text{-Cu}1.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}3\%$ mas o aumento da percentagem de cobre não influencia o volume de gás produzido. Note-se que a velocidade de produção de gás é também semelhante quando é adicionado rGO, ver Fig. 4 b.

Os resultados obtidos com Cu ($\text{TiO}_2\text{-Cu}1.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}3\%$, $\text{TiO}_2\text{-rGO-Cu}1.5\%$ e $\text{TiO}_2\text{-gC}_3\text{N}_4\text{-Cu}3\%$) mostram produção de volumes idênticos de gás (Figs. 4 b e 4 c).

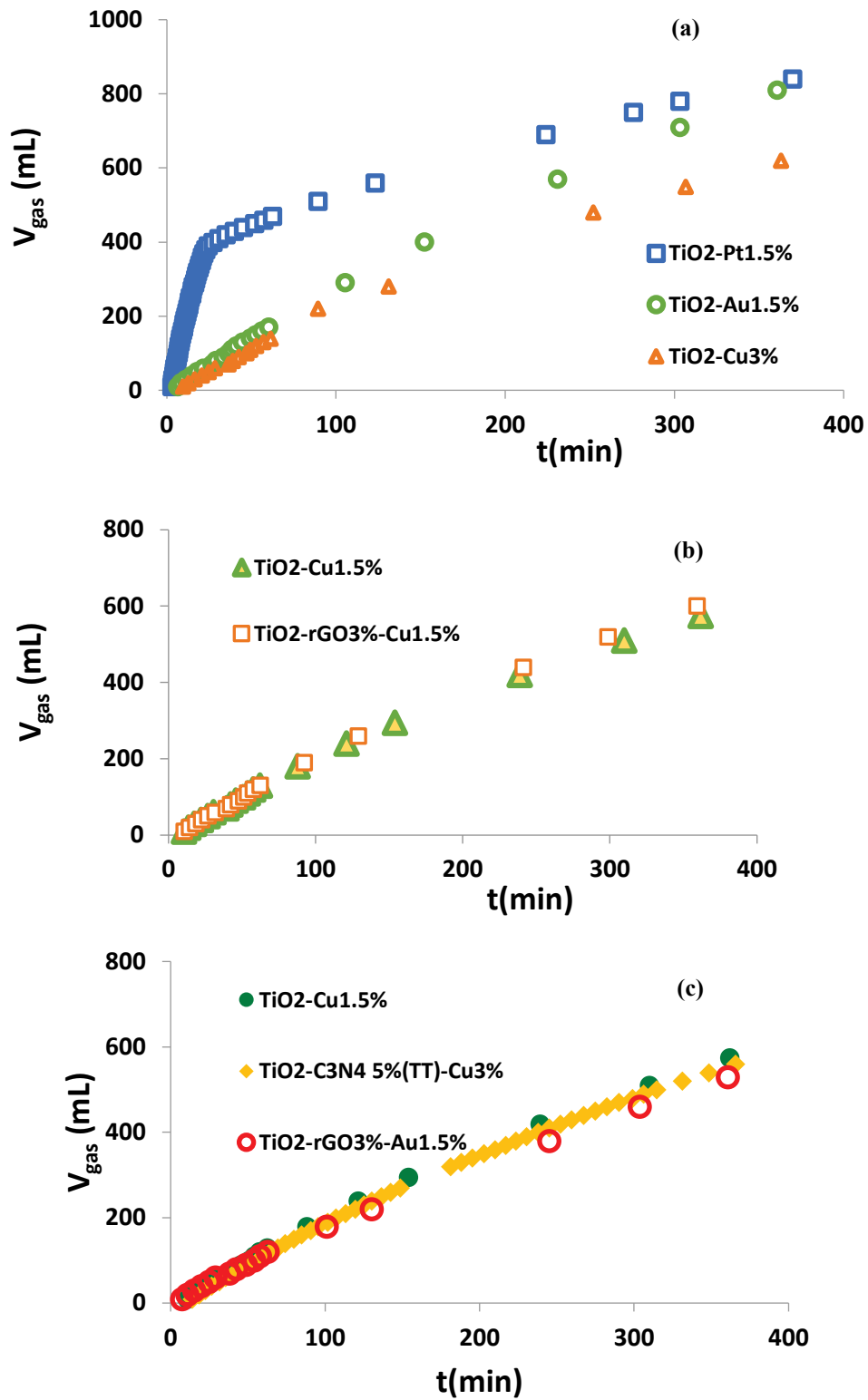


Fig. 4. Produção de gás a partir de solução aquosa de EtOH(5M), T=40 °C, $0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$; com vários fotocatalisadores, mostrando o efeito da deposição de metal, Pt, Au e Cu (a, c), do rGO (b e c) e do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (c).

Na composição média do gás obtido com os fotocatalisadores de Pt e Au verifica-se que o hidrogénio tem concentrações >95 %, tendo-se detectado também CO e CH₄ e quantidades muito pequenas de CO₂, C₂H₆ e C₂H₄. Para os fotocatalisadores com Cu, as concentrações médias em hidrogénio são de ~82% obtendo-se ~10% de CO₂, ver Fig. 5.

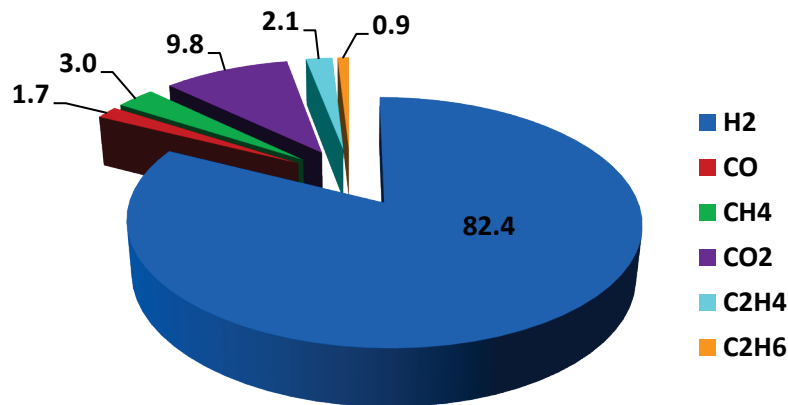


Fig. 5. Composição média do gás produzido a partir de solução aquosa de EtOH(5M), T= 40 °C, UV, 0.5 g_{cat}L⁻¹, V= 250 mL utilizando fotocatalisadores do tipo TiO₂-g-C₃N₄-Cu.

A figura 6 mostra resultados de ensaios com 24 h de irradiação. Nos ensaios realizados com fotocatalisadores com maior quantidade de platina e 3% rGO, que apresentaram os valores mais baixos de hiato de banda, verificou-se que ocorria o seu envenenamento ao estender o tempo de irradiação até 24 h. Mantiveram-se as características observadas com 6 h de irradiação, mas verificou-se a paragem completa de produção de gás após 12 h de irradiação. Comparação foi feita com o catalisador TiO₂-Cu1.5%, que manteve velocidade constante de produção de gás, não sendo afetado pela adsorção de produtos intermédios de oxidação do etanol.

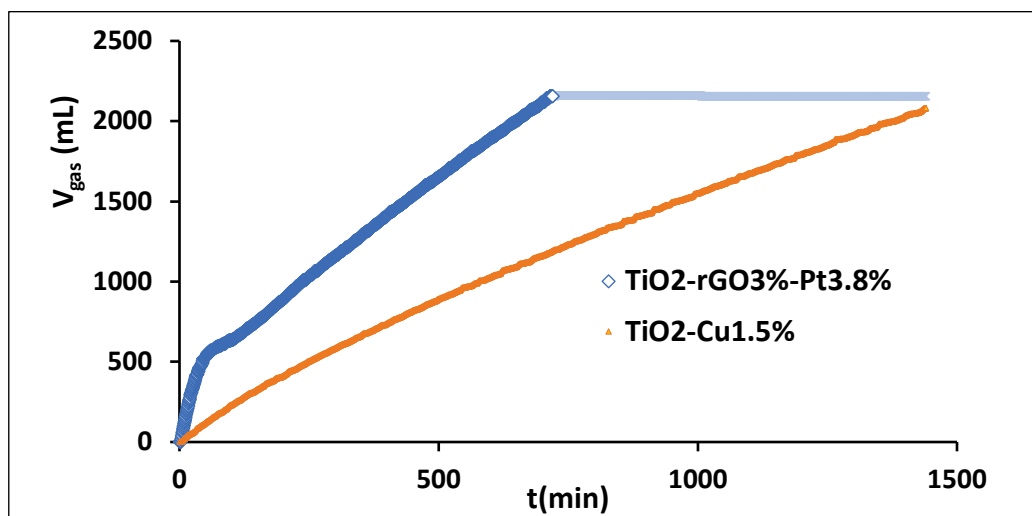


Fig. 6. Produção de gás a partir de solução aquosa de EtOH(5M), T=40 °C, 0.5 g_{cat}L⁻¹; com fotocatalisadores TiO₂-rGO3%-Pt3.8% e TiO₂-Cu1.5%, tempo de irradiação 24 h.

COMENTÁRIOS FINAIS

É demonstrado que metais de transição, como o Cu, podem substituir metais nobres como a Pt ou o Au em fotocatalisadores baseados em TiO₂ para a produção de hidrogénio, com resultados equivalentes em termos de velocidades médias.

O Cu integrado nos compósitos estudados, supera os problemas de envenenamento por adsorção de intermediários dos processos de oxidação etanol, característicos dos fotocatalisadores que contêm platina, permitindo velocidades de produção de hidrogénio lineares e maiores tempos de irradiação contínua.

As misturas de gás obtidas com os fotocatalisadores sintetizados são ricas em hidrogénio. A sua composição média no caso dos fotocatalisadores com Pt e Au é >95 %, tendo-se detectado também CO e CH₄ e quantidades muito pequenas de CO₂, C₂H₆ e C₂H₄. Para os fotocatalisadores com Cu, as concentrações médias em hidrogénio são de ~82%. tendo-se obtido ~10% de CO₂, 3% CH₄, ~2% CO, 2% C₂H₄ e 1% C₂H₆.

Os resultados obtidos são considerados bastante promissores não só em termos de produção de hidrogénio, mas também na procura de alternativas sustentáveis aos materiais nobres, já que pode também dar resposta às questões associadas com a escassez e o custo da Pt que em comparação com o Cu, pode representar um fator de 3 ordens de magnitude.

A investigação continua no sentido de aumentar o conhecimento dos mecanismos reacionais, aumentar a eficiência e permitir a utilização de luz visível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o co-financiamento pelo programa INTERREG Atlantic (HYLANTIC Project_EAPA_204/2016) e o programa European Regional Development Fund INTERREG SUDOE (PEMFC-SUDOE Project_SOE1/ P1/ E0293).

REFERÊNCIAS

- Cao S., Piao L., Chen X. (2020). Emerging photocatalysts for hydrogen evolution, *Trends in Chemistry*, 2 (1), 57-70.
- Cai J., Shen J., Zhang X., Ng Y. H., Huang J., Guo W., Lin C. and Lai Y. (2019). Light-driven sustainable hydrogen production utilizing TiO₂ nanostructures: a review. *Small Methods*, 3, 1800184-1800208.
- Christoforidis K. C. and Fornasiero P. (2017). Photocatalytic hydrogen production: a rift into the future energy supply. *ChemCatChem*. 9, 1523-1544.
- Fajrina N. and Tahir M. (2019). A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, 540-577.
- Kumaravel V, Imam, M. D., Badreldin A., Chava R. K., Do J. Y., Kang M. And Abdel-Wahab, A. (2019). Photocatalytic hydrogen production: role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts, *Catalysts*, 9, 276 (35 pages).
- Lin P., Hu H., Lv H., Ding Z., Xu L., Qian D., Wang P., Pan J., Li C., Cui C. (2018). Hybrid reduced graphene oxide/TiO₂/graphitic carbon nitride composites with improved photocatalytic activity for organic pollutant degradation, *Applied Physics A*, 124, 510 (11 pages).
- Ribao P., Esteves M. A., Fernandes V. R., Rivero M. J., Rangel C. M. and Ortiz, I., (2019). Challenges arising from the use of TiO₂/rGO/Pt photocatalysts to produce hydrogen from crude glycerol compared to synthetic glycerol, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, 28494-28506.
- Trang T.N.Q., Tu L.T.N., Man T.V., Mathesh M., Nam N.D. and Thu, V.T.H. (2019). A high-efficiency photoelectrochemistry of Cu₂O/TiO₂ nanotubes based composite for hydrogen evolution under sunlight. *Composites Part B*, 174, 106969-106977.
- Yang Y., Chen J., Mao Z., An N., Wang D. and Fahlman B. D. (2017). Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with an extended visible-light-responsive range for significant enhancement of photocatalysis, *RSC Adv.*, 7, 2333.
- Yu B., Meng F., Khan M.W., Qin R. and Liu, X. (2020). Facile synthesis of AgNPs modified TiO₂@g-C₃N₄ heterojunction composites with enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight. *Materials Research Bulletin*, 121, 110641-110648.
- Zhao Z., Ma Y., Fan J., Xue Y., Chang H., Masubuchi Y. and Yin S. (2018). Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities, *J. Alloys and Compounds*, 735, 1297-1305.