

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017019165-6 A2



(22) Data do Depósito: 06/09/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 26/03/2019

**(54) Título:** FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM GRAFENO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS COMO NANOCATALISADORES PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

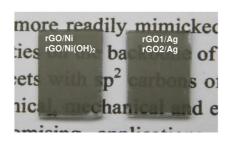
(51) Int. Cl.: B01J 23/50; B01J 23/755; C01B 32/184; C01B 3/08; B82Y 30/00.

(52) CPC: B01J 23/50; B01J 23/755; C01B 32/184; C01B 3/08; B82Y 30/00.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA.

(72) Inventor(es): LEANDRO HOSTERT; EDUARDO GUILHERME CIVIDINI NEIVA; ELISA SOUZA ORTH; ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN.

(57) Resumo: Esta patente reivindica a invenção de catalisadores baseados em nanocompósitos de filmes finos de grafeno com nanopartículas metálicas de prata e níquel, para a geração de hidrogênio (mais especificamente pela hidrólise do borohidreto de sódio e hidrazina). A síntese desses materiais ocorreu por meio de duas rotas, sendo a prata baseada no método interfacial e para o níquel no método poliol. As metodologias são capazes de produzir filmes homogeneamente distribuídos sobre o substrato de interesse, de fácil lavagem e manuseio durante o processo de catálise. Ambos os materiais apresentaram elevado volume de hidrogênio gerado para uma pequena massa de catalisador utilizada (aproximadamente 2,75 x10-5 g por camada) e o catalisador sem a presença das nanopartículas não apresentam atividade comparável com as dos nanocompósitos indicando um sinergismo entre os componentes. Além disso, os nanocompósitos foram reciclados sem perda significativa da resposta catalítica, com a vantagem da fácil lavagem e manuseio.



# FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM GRAFENO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS COMO NANOCATALISADORES PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

### Campo da Invenção

[001]. A presente invenção trata da geração de hidrogênio em reações heterogêneas usando catalisadores preparados na forma de filmes finos de nanocompósitos baseados em grafeno com nanopartículas metálicas. Mais especificamente, esses catalisadores são produzidos com grafeno e com nanopartículas metálicas (prata e níquel), possuindo atividade catalítica frente às reações de hidrólise dos compostos de borohidreto de sódio e hidrazina. Além disso, catalisadores podem ser reutilizados repetidas vezes sem perda de suas atividades catalíticas.

## <u>Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica</u>

- [002]. Atualmente 59% da oferta de energia interna do Brasil é não renovável e o petróleo e seus derivados são os maiores responsáveis por essa taxa (Balanço Energético Nacional, 2015). Além de se tratar de uma fonte energética finita e causar demasiado impacto no meio ambiente, os combustíveis fósseis possuem uma grande instabilidade em relação aos preços (Quím Nova, 339-345, 30, 2007).
- [003] Desde o início do século XIX, cientistas identificaram o hidrogênio como uma fonte potencial de combustível. Com pesquisa e desenvolvimento mais avançados, este combustível pode ser utilizado como uma fonte alternativa de energia para o aquecimento e iluminação de residências, geração de eletricidade e como combustível de automóveis. É considerado o mais promissor combustível, pois na sua combustão é gerado somente vapor de água

e, além disso, possui maiores taxas energéticas se comparadas com as dos combustíveis fosseis (Phys Chem Chem Phys 80-89, 15, 2012).

[004]. A maior parte do hidrogênio produzido no mundo em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor, ou como subproduto do refino de petróleo. Porém ambos os métodos apresentam limitações ou até mesmo elevados impactos ambientais devido à plantação de cana de açúcar que serve como matéria prima para a reforma a vapor de etanol. Diante desse cenário se faz necessário a busca de rotas alternativas para geração de energia, entre estas, destaca-se a produção de hidrogênio por métodos inovadores como, por exemplo: células a combustível, eletrólise, gerador solar, reações de hidrólise, entre outros.

Na literatura há diversos trabalhos voltados para o [005]. desenvolvimento de novas tecnologias para geração de hidrogênio. Uma das áreas de destaque é com o uso de nanopartículas (NPs) metálicas, como Au (Electrochim Acta 6775-6781, 55, 2010), Pt (Catal Today 134-140, 170, 2011) e Ru (J Mol Catal A Chem 186-191, 355, 2012) em métodos eletroquímicos. Porém, tais metais são onerosos limitando assim o uso e aplicação em larga escala. Uma alternativa surgiu com o uso de NPs de metais mais baratos, como Co (Mater Chem Phys 826– 831,135, 2012) e Ni (Dalt Trans 6212–6218, 44, 2015), suportados em orgânicas aumentando assim a área matrizes superficial consequentemente aumentando o desempenho catalítico de geração de hidrogênio, porém tais métodos ainda apresentam elevados custos ou um difícil manuseio. Outra opção trata-se do uso de reformadores que convertem metanol/etanol a um gás de combustível rico em hidrogênio que contém aproximadamente 75% H<sub>2</sub>, 24% CO<sub>2</sub> e 1% CO, no entanto existem problemas quando o gás de combustível contém CO. Por exemplo, até mesmo algumas partes por milhões de CO causam o envenenamento do catalisador de platina e isto resulta em uma degradação significativa no desempenho da célula a combustível.

[006]. Sendo assim, essa patente reivindica o uso de filmes finos de nanocompósitos baseados em grafeno com nanopartículas metálicas de prata e níquel como catalisadores na hidrólise do borohidreto de sódio e hidrazina para a produção de hidrogênio.

## <u>Descrição da abordagem do problema técnico</u>

- [003]. Processos catalíticos podem ocorrer por meio de catálises homogênea e heterogênea. Conhecidamente, catálises homogêneas são mais eficientes quando comparadas às catálises heterogêneas. Entretanto, uma vez que catalisador, reagente e produto estão na mesma fase, catálises homogêneas possuem a desvantagem da difícil recuperação do catalisador para uso posterior. Dentro dessa classe de catalisadores destaca-se os nanocatalisadores, mais especificamente os materiais 2D (duas dimensões) como grafeno, MoS<sub>2</sub> ou WS<sub>2</sub> que já são aplicados em processos catalíticos apresentando elevados incrementos catalíticos devido às excepcionais propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas (Nat Nanotechnol, 218, 11, 2016).
- [800] 0 grafeno, portanto, se destaca entre OS nanomateriais como alternativa promissora para construção de catalisadores por possuir, dentre diversas propriedades interessantes, elevada área superficial, capacidade de adsorção biocompatibilidade, como relatado por Rodríguez-Reinoso et. al. (Carbon, 159, 36, 1998). O grafeno é o mais recente alótropo de carbono isolado (Nat Mater, 183, 6, 2007) e se constitui de uma folha de espessura atômica formada por um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>.
- [009]. O grafeno pode ser obtido como óxido de grafeno (GO), um intermediário na síntese de *Hummers* modificado (Chem

Commun, 2592, 47, 2011). O método é amplamente utilizado e tem como produto final a forma reduzida do grafeno (rGO) que é sintetizado por meio da redução do GO com substâncias de elevado caráter redutor como hidrazina ou borohidreto. O GO e rGO são estruturas análogas ao grafeno, diferenciadas pela quantidade elevada de defeitos ou pelos grupos funcionais remanescentes da oxidação do grafite (GO). Por esse motivo o material obtido por essa técnica é descrito com um elevado grau de defeito se comparado com o grafeno obtido por outros métodos (Chem Mater, 3514-3520, 21, 2009).

- [010]. Dentre as diferentes formas possíveis de grafeno os nanocompósitos com NPs metálicas se destacam por poderem agregar diversas novas propriedades. Os compósitos são formados por uma combinação de diferentes materiais, e quando juntos produzem propriedades singulares e sinergísticas diferentes das encontradas nos materiais precursores isolados. Estes são formados por duas fases: uma denominada matriz (ou contínua) que circunda a outra fase e a fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado de nanocompósito (Quím Nova, 1533-15390, 36, 2013).
- [011]. Dentre os nanocompósitos com grafeno, os com NPs têm sido alvo de muitos estudos e o interesse está ligado às excepcionais características do grafeno que podem ser potencializadas e ainda evitar agregação das NPs e assim aprimorar o uso dos catalisadores. Ηá três estratégias principais de preparação desenvolvidas para a síntese de nanocompósitos derivados de grafeno e NPs: (i) a síntese de rGO separadamente e em seguida sua mistura às NPs; (ii) a redução da dispersão de GO com as NPs previamente preparadas; (iii) redução do GO concomitantemente ao sal precursor do metal, em que o GO possui um papel de estabilizante na formação

do nanocompósito. Os grupos oxigenados presentes na superfície do GO podem ser utilizados como sítios de nucleação que auxiliam no controle do tamanho e da morfologia das NPs. Além disso, os defeitos na estrutura acabam favorecendo a nucleação (Nat Chem, 279-286, 3, 2011). Os nanocompósitos permitem potenciais aplicações em catalise, superfície de espalhamento Raman e sensores eletroquímicos. As propriedades desses materiais dependem da interação entre os materiais, distribuição das NPs sobre as folhas de grafeno, tamanho das NPs e de defeitos na estrutura do GO/rGO, o que pode ser modulado pelas condições de síntese ou grau de oxidação do GO (Catal Sci Technol, 54-75, 2, 2012).

- [012]. três estratégias Baseado nas acima, diversos nanocompósitos de grafeno e NPs metálicas podem ser preparados e aplicados na geração de H<sub>2</sub>. Há diversos estudos na literatura baseados na utilização de NPs de metais nobres, como: Au, Pt, Pd, Ag, Ru, Rh e Ir, porém o seu elevado custo impossibilita a aplicação em grande escala. Os nanocompósitos formados entre grafeno e Fe, Cu, Ni, Co, Ge e Sn (Catal Sci Technol, 54-75, 2, 2012) também evidenciam o potencial desses materiais em diferentes formas de geração de H<sub>2</sub>, entretanto os métodos descritos para tais nanocompósitos ainda não são comerciais por ainda apresentarem algum empecilho seja na síntese demorada ou na reutilização do catalisador.
- [013]. Dois recentes trabalhos do nosso grupo destacam novos métodos de síntese de nanocompósitos derivados de grafeno com NPs de prata e níquel (hidróxido de níquel e níquel metálico). O primeiro consiste na formação das NPs de Ag utilizando borohidreto de sódio na interface água/tolueno (J Colloid Interface Sci, 29–38, 438, 2015) sendo obtidos dois materiais para aplicação o rGO1/AgNPs e rGO2/AgNPs, no qual o primeiro é proveniente da dispersão de GO e o segundo da dispersão de rGO. No caso das espécies de Ni, propõe-se o

método poliol, no qual o material é obtido em única etapa na forma de pó. O nanocompósito de grafeno com hidróxido de níquel (rGO/Ni(OH)<sub>2</sub>) ou níquel metálico (rGO/Ni) é formado em função da temperatura de síntese com os precursores dispersos em etileno glicol, o qual atua como solvente, redutor e agente estabilizante das nanopartículas. (Sci Rep, 33806, 6, 2016). Em ambos os métodos os nanocompósitos são obtidos com elevado controle de tamanho das NPs e homogeneamente dispersos possibilitando assim a aplicação como nanocatalisadores para a geração de H<sub>2</sub> por meio da hidrólise do borohidreto de sódio e hidrazina.

[014]. O maior diferencial dessas duas técnicas é que ambos os materiais podem ser processados como filmes finos, rota desenvolvida no grupo Grupo de Química de Materiais (GQM), na qual o filme do nanocompósito é automontado na interface líquido-líquido (L/L) entre água e tolueno e pode ser depositado por meio da técnica "pesca", que consiste no arraste de um substrato através da interface L/L e o simples movimento faz com que o filme automontado seja depositado em qualquer substrato de interesse, conforme ilustrado na Figura 1, possibilitando assim aplicação direta dos materiais na reação de geração de H<sub>2</sub>. Até o momento não há relatos da utilização de nanocompósitos de grafeno e NPs metálicas na forma de filme fino para geração de hidrogênio.

[015]. Assim os dois materiais descritos na forma de filme fino de Ag e Ni (hidróxido e metálico) foram aplicados pela primeira vez como nanocatalisadores para produção de hidrogênio por meio da hidrólise do borohidreto (Figura 2). A Figura 3 representa o sistema utilizado para o uso do catalisador na reação de hidrólise para formação de hidrogênio. A reação para formação de H<sub>2</sub> com os filmes finos de Ag e Ni apresentaram elevado desempenho catalítico, conforme observado na Figura 4. Nos resultados obtidos, verifica-se um

maior volume de H<sub>2</sub> gerado para o filme rGO/Ni em um menor tempo. Ao se comparar esses resultados com os demais trabalhos da literatura pode ser observado que a razão entre o volume total de H<sub>2</sub> formado a massa de catalisador e o tempo de reação (mL g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) é de 9176 para o rGO/Ni, sendo um dos maiores incrementos reportado até o momento. Destaca-se que o filme de rGO apresentou menor atividade catalítica que todos os nanocompósitos testados. O reuso dos catalisadores foi confirmado devido à estabilidade de suas propriedades, apresentando apenas uma suave queda na atividade catalítica, porém sem prejudicar a implementação dos materiais como geradores de H<sub>2</sub>. Sendo assim os materiais podem ser descritos como catalisadores de fácil manuseio, simples lavagem e recuperação.

### Descrição detalhada da Invenção

- [004].. O preparo dos nanocompósitos foi realizado a partir do GO, obtido pela síntese de óxido de grafite, realizada de acordo com o método de Hummers modificado (Chem Commun, 2592, 47, 2011). Uma vez obtido GO, partiu-se para a preparação dos catalisadores.
- [017]. A rota 1, que descreve a síntese dos nanocompósitos derivados de grafeno e NPs de Ag, ocorreu utilizando como matriz de carbono dois materiais: o GO e o rGO, sendo a primeira rota (utilizando GO) nomeada como rGO1/AgNPs e a segunda (utilizando rGO) rGO2/AgNPs. A síntese está descrita em maiores detalhes no artigo J. Colloid Interface Sci., 29–38, 438, 2015.
- [018]. A rota 2 consistiu na síntese dos filmes dos nanocompósitos entre rGO e NPs de níquel metálico rGO/Ni e hidróxido de níquel rGO/Ni(OH)<sub>2</sub>, sendo obtidos por meio do método poliol descrito no artigo publicado Sci. Rep., 33806, 6, 2016.

- [019]. Ambas as rotas descritas tem como grande vantagem o processamento do material pela rota interfacial para o preparo de filmes finos. A partir desse sistema, após agitação vigorosa, o material disperso em uma das fases migra para a interface havendo a automontagem dos filmes entre os dois líquidos. Utilizando tal metodologia para as duas rotas descritas previamente, foi possível preparar 4 amostras diferentes que foram avaliadas na geração de H<sub>2</sub> sendo denominadas: rGO1/AgNPs, rGO2/AgNPs, rGO/Ni e rGO/Ni(OH)<sub>2</sub>.
- [020]. A caracterização destes filmes, bem como a comprovação da formação dos nanocompósitos, foi realizada pelas técnicas de espectroscopias Raman, UV-Vis, difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de microscopia eletrônica de varredurra, apresentadas na Figura 5, mostram a natureza homogênea e contínua dos filmes obtidos. Por meio do DRX foi possível confirmar a formação dos nanocompósitos devido à presença dos picos da prata em 38,0°,44,2°,64,3° e 77,3°, relacionados aos planos (111), (200) e (220), respectivamente (J Mater Chem, 9702, 21, 2011). Para a estrutura do rGO/Ni(OH)<sub>2</sub> e rGO/Ni foi possível também observar os picos característicos para cada amostra, sendo em 7,7°, 14,5°, 34,4° e 60,5° para o hidróxido de níquel (Sci. Rep., 33806, 6, 2016) e 44,3° e 51,6° para o níquel metálico (Chem Commun, 969-971,0, 2007).
- [021]. A aplicação e a atividade frente a produção de H<sub>2</sub> dos materiais rGO1/AgNPs, rGO2/AgNPs, rGO/Ni e rGO/Ni(OH)<sub>2</sub> foi comprovada por meio do acompanhamento cinético com os compostos pelo sistema ilustrado na Figura 2. As reações foram monitoradas pela formação do hidrogênio e acompanhadas na proveta invertida contendo água. Os filmes foram presos por uma garra e imersos em um recipiente fechado (Figura 3) contendo uma solução de borohidreto de sódio na concentração de 0,15 mol L-1, mantido sob temperatura e agitação controladas. A reação de hidrólise inicia

instantaneamente com a imersão dos filmes na solução contendo borohidreto de sódio e periodicamente, os volumes de H<sub>2</sub> formados eram monitorados na proveta. Para verificar o poder de reuso do catalisador, o mesmo filme foi utilizado três vezes consecutivas. As curvas obtidas, apresentadas na Figura 4, confirmam a sua atividade catalítica.

## <u>Citação das Figuras</u>

- [022]. As figuras em anexo servirão para proporcionar um melhor entendimento da invenção e de seu potencial para utilização dos nanocatalisadores em reações de hidrólise para geração de hidrogênio do borohidreto de sódio e hidrazina.
- [023]. A <u>Figura 1</u> ilustra imagens fotográficas dos filmes de óxido de grafeno funcionalizado pela rota 1 e 2, respectivamente, depositados em substrato de vidro.
- [024]. A <u>Figura 2</u> ilustra o sistema utilizado para a geração e controle do volume de hidrogênio produzido.
- [025]. A <u>Figura 3</u> ilustra o sistema fechado utilizado para a realização da catálise.
- [026]. A <u>Figura 4</u> apresenta o perfil cinético e o volume de hidrogênio gerado utilizando os catalisadores de rGO/Ni(OH)<sub>2</sub>, rGO/Ni, rGO1/AgNPs e rGO2/Ag em solução com NaBH<sub>4</sub>.
- [027]. A <u>Figura 5</u> apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura, respectivamente, dos filmes rGO/Ni(OH)<sub>2</sub>, rGO/Ni, rGO1/AgNPs e rGO2/Ag, mostrando suas superfícies contínuas e homogêneas.

# **REIVINDICAÇÕES**

- 1. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo na forma de filme composto de grafeno e nanopartículas metálicas, caracterizado por serem <u>produzidos através dos métodos interfaciais (sistema líquido-líquido)</u>, dip-coating, spin-coating, layer-by-layer, etc.
- 2. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de nanocompósitos de grafeno, de acordo com a reivindicação 1, <u>caracterizado por utilizar grafeno que pode ser produzido a partir da redução do óxido de grafeno obtido por meio da oxidação do grafite com diferentes agentes oxidantes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, peróxido de benzoílo, etc), diferentes proporções entre os mesmos, na presença ou não de agentes intercalantes (como NaNO<sub>3</sub>) e com variações nas condições de reação (temperatura, etc).</u>
- 3. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno, de acordo com as reivindicações 1 e 2, <u>caracterizado pela formação de nanocompósitos</u> com nanopartículas de prata sintetizado através do sistema interfacial.
- 4. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno, de acordo com as reivindicações 1 e 2, <u>caracterizado pela formação de nanocompósitos com o hidróxido de níquel realizada pelo método poliol.</u>
- 5. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno, de acordo com as reivindicações 1 e 2, <u>caracterizado pela modificação química com níquel metálico realizada pelo método poliol.</u>
- 6. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno, de acordo com as

reivindicações 1 até 5, <u>caracterizado pela possibilidade de ser</u> depositado em qualquer superfície.

- 7. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 6, <u>caracterizado pela produção de hidrogênio através da hidrólise do borohidreto de sódio.</u>
- 8. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de nanocompósitos de grafeno, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 6, <u>caracterizado pela produção</u> de hidrogênio através da hidrólise da hidrazina.
- 9. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno, de acordo com as reivindicações 1, 2, 4, 5 e 6, <u>caracterizado pela produção de hidrogênio</u> através da hidrólise do borohidreto de sódio.
- 10. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de nanocompósitos de grafeno, de acordo com as reivindicações 1, 2, 4, 5 e 6, <u>caracterizado pela</u> produção de hidrogênio através da hidrólise da hidrazina.
- 11. Método de produção de H<sub>2</sub> utilizando catalisador heterogêneo baseado em filmes de nanocompósitos de grafeno, de acordo com as reivindicações 1 até 10, <u>caracterizado por ser reutilizado consecutivamente sem perder suas propriedades estruturais e</u> catalíticas.

#### **DESENHOS**

# <u>Figura 1</u>

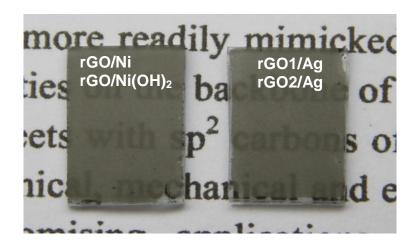


Figura 2

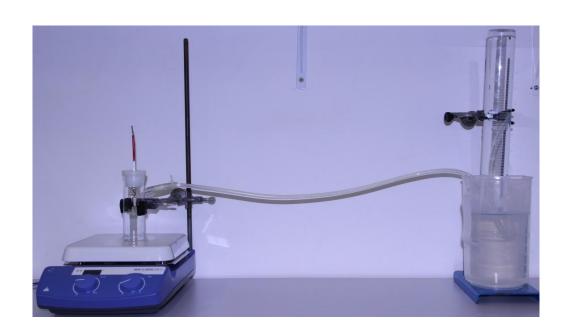
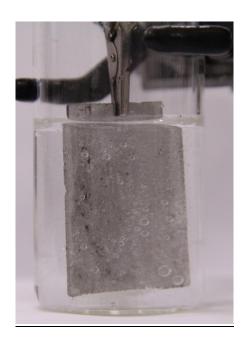
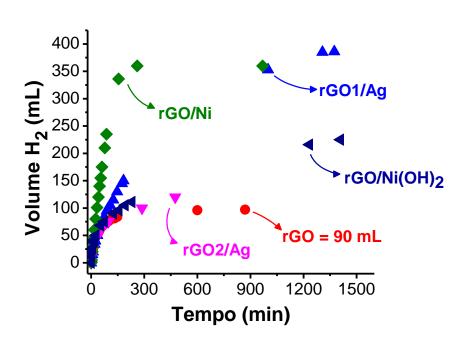


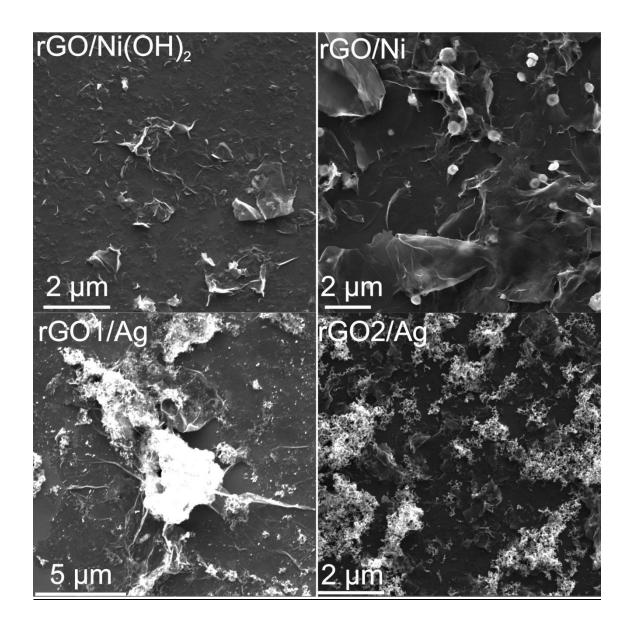
Figura 3



<u>Figura 4</u>



<u>Figura 5</u>



#### **RESUMO**

# FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM GRAFENO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS COMO NANOCATALISADORES PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Esta patente reivindica a invenção de catalisadores baseados em nanocompósitos de filmes finos de grafeno com nanopartículas metálicas de prata e níquel, para a geração de hidrogênio (mais especificamente pela hidrólise do borohidreto de sódio e hidrazina). A síntese desses materiais ocorreu por meio de duas rotas, sendo a prata baseada no método interfacial e para o níquel no método poliol. As metodologias são capazes de produzir filmes homogeneamente distribuídos sobre o substrato de interesse, de fácil lavagem e manuseio durante o processo de catálise. Ambos os materiais apresentaram elevado volume de hidrogênio gerado para uma pequena massa de catalisador utilizada (aproximadamente 2,75 x10-5 g por camada) e o catalisador sem a presença das nanopartículas não apresentam atividade comparável com as dos nanocompósitos indicando um sinergismo entre os componentes. Além disso, os nanocompósitos foram reciclados sem perda significativa da resposta catalítica, com a vantagem da fácil lavagem e manuseio.