



HNbWO₆ como suporte ativo para nanopartículas de Ru e Rh na hidrólise de NH₃BH₃

Beatriz R. Olímpio*(G)¹, Noemí C. S. de Souza (PG)¹, Gessica do C. Dias (PG)¹, Juliana P. Gomes (PG)², Bárbara F. De Souza (G)¹, Tiago A. Silva (PQ)¹, Geraldo M. de Lima (PQ)², Renata P. L. Moreira (PQ)¹.

*beatriz.olimpio@ufv.br¹

¹Universidade Federal de Viçosa (UFV), ²Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

RESUMO

O gás hidrogênio é amplamente reconhecido como o combustível do futuro, mas ainda enfrenta desafios significativos relacionados ao seu armazenamento e transporte. Neste trabalho, HNbWO₆ foi decorado com nanopartículas bimetálicas de Ru e Rh e avaliado como catalisador para a liberação de H₂ via hidrólise do NH₃BH₃. O HNbWO₆ foi obtido via troca iônica do LiNbWO₆ com HNO₃, e caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise de Fissiorção de Nitrogênio para determinação de área superficial específica. A caracterização comprovou a síntese bem-sucedida do material, com estrutura cristalina correspondente ao cartão JCPDS 41-110, elevada estabilidade térmica e propriedades mesoporosas. As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de redução química com NaBH₄. Ensaios catalíticos mostraram que a composição 80%Ru-20%Rh (5 mmol%) com 40 mg de suporte resultou na maior taxa de geração de H₂ (HGR = 27.972 mL g⁻¹ min⁻¹), a 25 °C. Os resultados indicam desempenho promissor frente à literatura, sendo previstos novos estudos para elucidar a influência da água e aspectos cinéticos do sistema.

Palavras-chave: materiais a base de nióbio, armazenador de hidrogênio, catálise, nanomateriais.

Introdução

O desenvolvimento de catalisadores continua sendo um desafio central no contexto do armazenamento químico de hidrogênio. Em particular, catalisadores heterogêneos que combinem alta eficiência com viabilidade econômica são essenciais para viabilizar a liberação controlada de hidrogênio por meio da hidrólise do borano de amônio (NH₃BH₃, AB)¹. A hidrólise de AB acontece de acordo com a Eq. 1. Catalisadores baseados em metais nobres, como paládio (Pd), rutênio (Ru), ródio (Rh) e platina (Pt), têm se destacado por sua elevada atividade catalítica nesse processo². No entanto, devido à elevada energia de superfície, nanopartículas metálicas puras apresentam tendência à aglomeração ao longo da reação catalítica, o que pode resultar em uma redução significativa da eficiência catalítica³. A utilização de suportes apropriados é, portanto, essencial para otimizar o desempenho desses catalisadores. Nesse contexto, o HNbWO₆, um óxido metálico lamelar caracterizado por sua forte acidez de Brønsted e propriedades estruturais distintas, pode ser utilizado para esse fim. Diante disso, este trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas bimetálicas de RuRh suportadas em HNbWO₆ para aplicação na geração de H₂ via hidrólise do NH₃BH₃, visando elevada eficiência catalítica sob condições brandas.

Experimental

Síntese do HNbWO₆

Para a síntese do HNbWO₆, 10 g de LiNbWO₆ foram dispersos em 100 mL de solução de HNO₃ (4 mol L⁻¹) sob refluxo e agitação a 100 °C, durante 20 h. A cada 5 h, o sólido foi lavado com água ultrapura aquecida e filtrado, a fim de remover o excesso de ácido, sendo então reintroduzida uma nova porção da solução de HNO₃ recém-preparada. Ao final do processo, o material sólido foi seco em estufa a 110 °C por 12 h (overnight).

Síntese do RuRh NPs/HNbWO₆

A síntese do material RuRh NPs/HNbWO₆ foi realizada utilizando-se 40 mg de HNbWO₆, previamente dispersos em 5 mL de água ultrapura sob agitação. Em seguida, foram adicionadas soluções contendo 5 mmol% de metais (80% Ru e 20% Rh, em relação à dosagem de NH₃BH₃), mantendo-se a agitação contínua. Posteriormente, adicionou-se 1,00 mL de solução de NaBH₄ (1,00 mol L⁻¹) ao sistema, com o objetivo de promover a redução dos íons metálicos na superfície do HNbWO₆. Na sequência, o material foi centrifugado a 4000 rpm, lavado com água Milli-Q e submetido a mais duas etapas de lavagem e centrifugação nas mesmas condições.





Evolução de hidrogênio a partir do NH_3BH_3

O RuRh NPs/HNbWO₆ foram dispersos em 2,00 mL de água ultrapura e introduzida no sistema reacional. Esse sistema era constituído por um tubo de Schlenk conectado a uma bureta preenchida com água, de modo que o gás gerado durante a reação deslocasse a coluna de água, permitindo a medição do volume de gás produzido. Após a montagem do sistema, 1,00 mL de uma solução de NH_3BH_3 (0,580 mol L⁻¹) foi injetado com o auxílio de uma seringa através do septo. Durante todo o experimento, o sistema foi mantido sob agitação constante, à temperatura controlada de 25 °C (298,15 K). O volume de gás deslocado foi então convertido na quantidade de hidrogênio produzido.

Resultados e Discussão

Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas. A análise de DRX (Fig. 1a) do HNbWO₆ confirmou a síntese bem-sucedida do material, cujos padrões de difração estão em conformidade com o cartão JCPDS 41-110. A análise termogravimétrica (TGA) indicou alta estabilidade térmica, com perda de massa inferior a 9,5% até 600 °C, valor semelhante ao reportado por Zhong, Guo e Chen⁴. As análises de FTIR (Fig. 1b) realizadas para o HNbWO₆, com e sem a presença de RuRh NPs, evidenciaram as bandas vibracionais características da estrutura do óxido⁶. Não foram observadas bandas atribuíveis ao rutênio ou ao ródio, o que pode ser atribuído à baixa concentração dos metais ou à possível sobreposição de sinais. A área superficial determinada pelo método BET foi de 8,635 m² g⁻¹, superior à encontrada por Hu e colaboradores⁵. Além disso, a isoterma de adsorção obtida (Fig. 1c) foi do tipo IV, típica de materiais mesoporosos. O material RuRh NPs/HNbWO₆ não apresentou morfologia definida, como observado nas imagens de MEV (Fig. 1d).

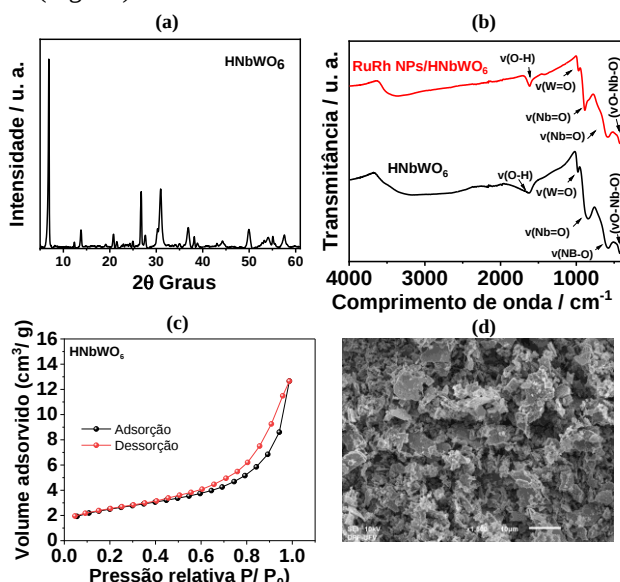


Figura 1. (a) DRX, (b) FTIR, (c) Isoterma de fisiossorção de N₂ e (d) MEV dos materiais obtidos.

Os ensaios de evolução de hidrogênio foram inicialmente conduzidos com 3 mmol% de diferentes metais (Pt, Rh, Co, Ni e Ru). Dentre estes, o Ru e o Rh apresentaram as maiores taxas de geração de hidrogênio (HGR), com valores de 15.731 e 9.318 mL g⁻¹ min⁻¹, respectivamente.

Dessa forma, os dois metais foram selecionados para a formação de composições bimetalicas em diferentes proporções (Fig. 2a), sendo o melhor desempenho obtido com a razão 80% Ru e 20% Rh, que resultou em um HGR de 19.659 mL g⁻¹ min⁻¹. Em seguida, avaliou-se o efeito da dose metálica, variando-se a carga total de metais nos valores de 1, 2, 3, 5 e 6 mmol%. O maior HGR foi alcançado com 5 mmol%, atingindo 21.904 mL g⁻¹ min⁻¹. O efeito da dose de suporte também foi avaliada, com variações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg (Fig. 2b). O melhor desempenho foi encontrado com 40 mg de suporte, obtendo-se um HGR de 27972 mL g⁻¹ min⁻¹.

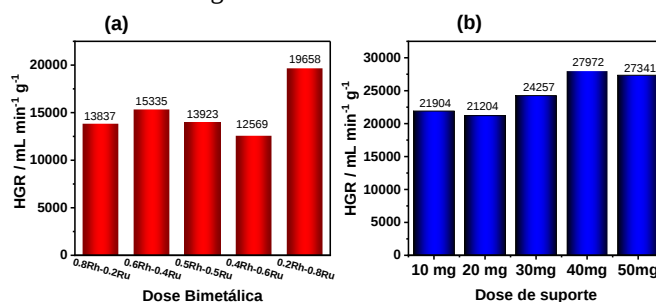


Figura 2. (a) Evolução de H₂ mediada por diferentes doses de metais. (b) Evolução de H₂ com diferentes doses de NPs RuRh/HNbWO₆. Condições: 0,58 mmol de NH_3BH_3 ; 30 mg, T = 25°C.

Conclusões

Os ensaios realizados demonstraram que o catalisador produzido apresenta desempenho satisfatório quando comparado aos dados da literatura. No entanto, estudos adicionais são necessários para aprofundar a compreensão sobre a influência da água na reação e sobre os parâmetros cinéticos do sistema.

Agradecimentos

CNPq (Processos 312400/2021-7, 405828/2022-5 e 407799/2022-2), FAPEMIG (RED-00144-22).

Referências

- Li, Y.; Wei, Q.; Huang, H.; Qiu, S.; Xia, Y.; Zou, Y.; Xu, F.; Sun, L.; Chu, H. ; *Int J Hydrogen Energy* **2025**, 109, 325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.117>
- Altaf, C. T.; Colak, T. O.; Minkina, V. G.; Shabunya, S. I.; Sankir, M.; Sankir, N. D.; Kalinin, V. I. ; *Catal Letters* **2025**, 155, 89. <https://doi.org/10.1007/s10562-024-04930-5>
- Cao, Y.; Yang, S.; Liu, P.; Zhu, Q.; Zheng, X. ; *Appl Surf Sci* **2025**, 688, 162345. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162345>
- Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, J. ; *Journal of Energy Chemistry* **2017**, 26, 147. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.09.010>
- Liu, Y.; Xiong, J.; Luo, S.; Liang, R.; Qin, N.; Liang, S.; Wu, L. ; *Chemical Communications* **2015**, 51, 15125. <https://doi.org/10.1117/1.jnp.9.093041>
- Hu, L.-F.; Li, R.; He, J.; Da, L.; Lv, W.; Hu, J. ; *J Nanophotonics* **2015**, 9, 093041. <https://doi.org/10.1039/C5CC05788D>