Zinc incorporation in $LaNiO_3$-type perovskites and production of catalytic pellets by hot pressing

Breno Erminio Moser, Nicole Benincá Lotti, Naionara Ariete Daronch, Ana Lucia de Souza Niero, Sarah Mozzaquatro Pasini, Bruno Assis da Rocha, Dachamir Hotza.

Introdução

Mudanças climáticas

O cenário global de energia está passando por mudanças em direção à descarbonização

Reduzir o consumo de combustíveis fósseis

- O **hidrogênio** é um potencial vetor energético para essa transição, porém seus benefícios dependem do seu método de produção.

Alternativas de produção

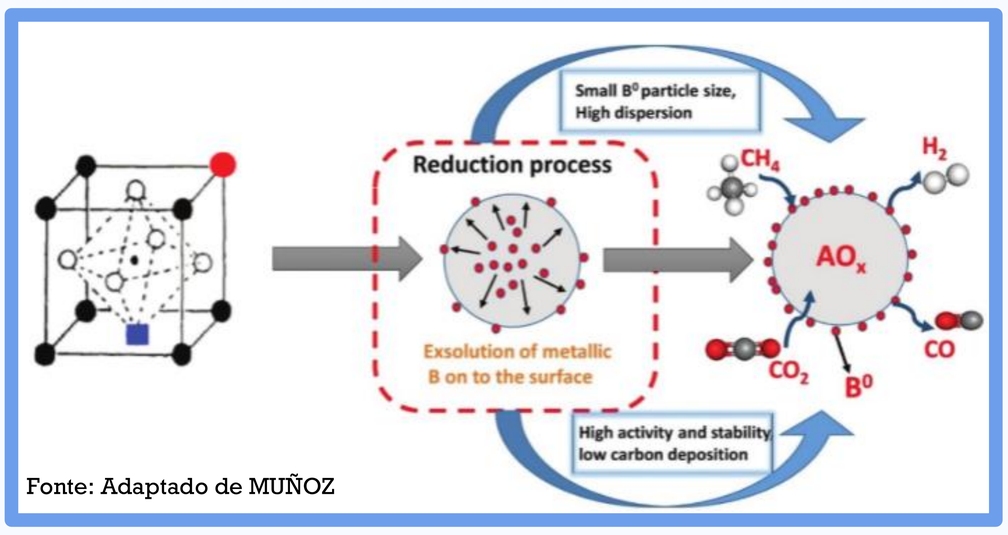
Reforma a vapor de metano

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

Reforma seca do metano

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$$

Perovskitas como catalisadores



Fonte: Adaptado de MUÑOZ

- Porém, os catalisadores sofrem degradação por formação de coque, sinterização dos sítios ativos e envenenamento por enxofre.
- Dopagem de **Zn** em perovskitas $LaNiO_3$ produz uma ligação Zn-O-La mais forte em comparação com Ni-O-La, aumenta a temperatura de redução e **diminui a difusão do níquel** ativo ao tornar a perovskita mais estável.

Produzir	Avaliar
Pellets de perovskita por Hot Pressing	Capacidade de incorporar maiores quantidades de Zn em perovskitas $LaNiO_3$

Metodologia

5 composições: $LaNi_{(1-x)}Zn_xO_3$ $(0 \leq x \leq 0,4)$

Nitrato de lantânio hexahidratado

Nitrato de níquel hexahidratado

Nitrato de zinco hexahidratado

Água deionizada

Ácido cítrico anidro e levadas: chapa de aquecimento até atingir 80°C

Calcinadas em 700°C por 2h

Resultados de FRX

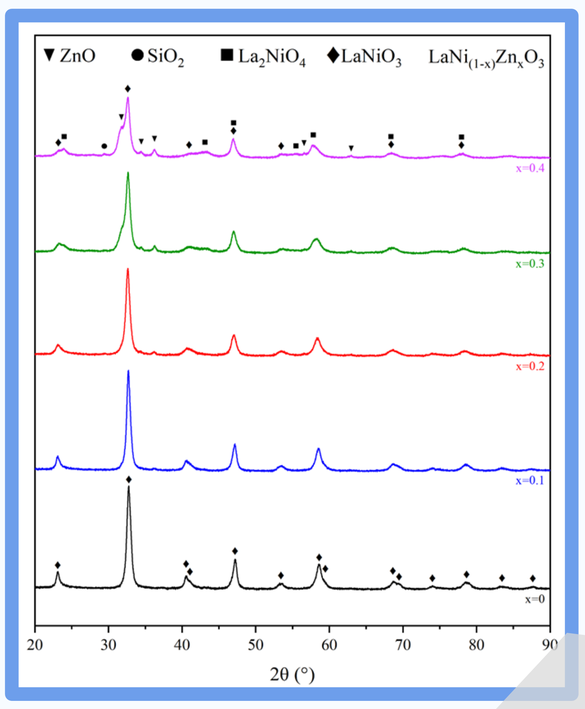
Tabela 1 – Perovskitas do tipo ABO_3 com incremento de zinco

Desejado	Obtido
$LaNiO_3$	$LaNiO_3$
$LaNi_{0,9}Zn_{0,1}O_3$	$La_{1,01}Ni_{0,89}Zn_{0,1}O_3$
$LaNi_{0,8}Zn_{0,2}O_3$	$LaNi_{0,79}Zn_{0,21}O_3$
$LaNi_{0,7}Zn_{0,3}O_3$	$LaNi_{0,69}Zn_{0,31}O_3$
$LaNi_{0,6}Zn_{0,4}O_3$	$La_{0,99}Ni_{0,59}Zn_{0,42}O_3$

- Os resultados de FRX, Tabela 1, mostram que as composições obtidas estão muito próximas da estequiometria desejada.

Resultados do DRX

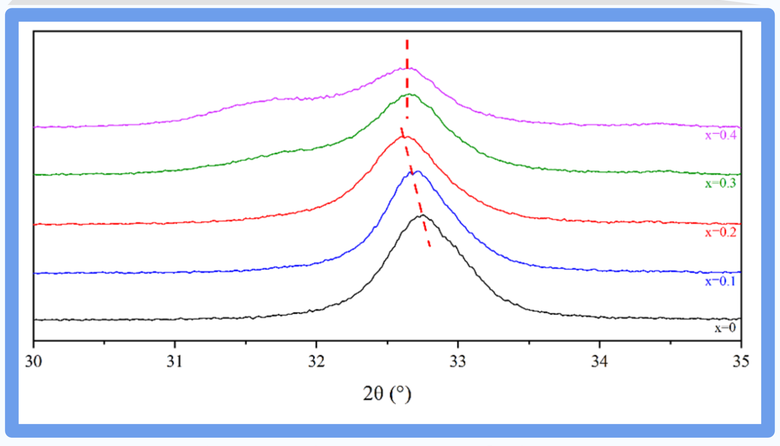
Figura 1 – Avaliação cristalográfica da perovskita $LaNi_{(1-x)}Zn_xO_3$ com x variando de 0 a 0,4



(A) Visão geral

- ♦ Picos proveniente da perovskita ABO_3;
- ▼ Indicam que uma porção de Zn não incorporou a rede cristalina da perovskita, ao aumentar a concentração;
- ■ Corresponde a perovskita do tipo A_2BO_4, devido ao excesso de La que não reagiu com o Zn que formou ZnO.

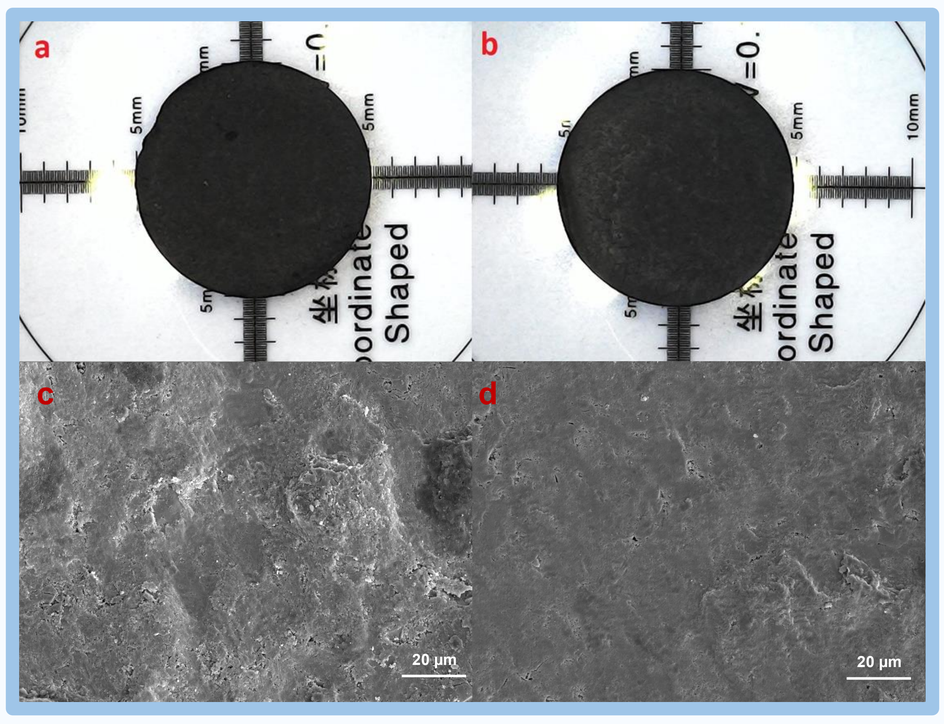
- A **inclinação dos picos** indicam a distorção da rede cristalina devido a **substituição** de Ni por Zn nos sítios B.



(B) Avaliação da deslocação do pico característico da perovskita

Hot Pressing

Figura 2 - Estrutura de pellets de perovskita após Hot Pressing



- O processo produziu pellets de 10 mm de diâmetro de perovskitas com 4 mmol de Zn (Figura 2b e 2d) e sem Zn (Figura 2a e 2c)
- Os pellets permaneceram compactos e mantiveram seu formato após armazenamento.
- A presença de Zn não afetou o formato final da estrutura.

Conclusão

- A presença das fases secundárias como ZnO e La_2NiO_4 demonstram a complexidade do processo de dopagem e a necessidade dos c**ontroles estequiométrico e de reação** precisos, para minimizar a formação de fases indesejadas;
- A distorção da rede confirma a incorporação de Zn na estrutura da perovskita;
- O processo de Hot Pressing foi eficiente em transformar as perovskitas calcinadas em pellets.

Agradecimentos: UFSC, LINDEN nanotechnology, Departamento de Engenharia Mecânica Universidade Federal de Santa Catarina, FEESC, ProCer processing ceramics, cbecimat26