Síntese hidrotermal de catalisadores LaNiO3: estudo da influência do pH e da adição de *soft templates*

Jennifer E. L. Costa1,\*, Vanessa S. S. Favacho2, Rodolfo L. B. A. Medeiros2, Dulce M. A. Melo 1,2

1Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-900, Natal, RN, Brasil.

2Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-900, Natal, RN, Brasil. \*jenniferellen222@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Os catalisadores com estrutura do tipo perovskita LaNiO3 sintetizados pelo método hidrotermal podem apresentar diferentes morfologias dependendo do *soft template* e do pH utilizados. Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores LaNiO3 pelo método hidrotermal com e sem adição de *soft templates* (CTAB e ácido cítrico), variando os valores de pH (9 e 13), para estudar como esses fatores de síntese influenciam na estrutura da perovskita. Os resultados mostraram que todos os catalisadores sintetizados em pH 13 apresentaram majoritariamente a fase LaNiO3. Além disso, os catalisadores sintetizados em pH 13 com adição do CTAB apresentaram apenas a fase LaNiO3 e partículas com morfologia de bastão.

*Palavras-chave: Perovskita, LaNiO3, Síntese hidrotermal, Morfologia, Soft template*

ABSTRACT – LaNiO3 perovskites catalysts synthesized by hydrothermal method can have different morphologies depending on the soft template and pH used. In this work, LaNiO3 catalysts were synthesized by the hydrothermal method with and without soft templates (CTAB and citric acid), varying pH values (9 and 13), to study how these synthesis factors influence the structure of perovskite. The results showed that all catalysts synthesized at pH 13 presented mostly LaNiO3 phase. Moreover, catalysts synthesized at pH 13 with CTAB addition presented only the LaNiO3 phase and particles with rod-like morphology.

*Keywords: Perovskite, LaNiO3, Hydrothermal synthesis, Morphology, Soft template*

## Introdução

As perovskitas LaNiO3 são óxidos de fórmula geral ABO3 (1) amplamente estudadas para aplicação energética, catalítica e ambiental em função do seu arranjo atômico ordenado e estrutura eletrônica flexível (2-3). Um método de síntese interessante para esses materiais é o hidrotermal, haja vista que proporciona controle de nucleação, crescimento e envelhecimento das partículas durante a síntese (4). Além disso, esse método permite controlar a morfologia e tamanho das partículas da perovskita por meio de *soft templates* (ácido cítrico, CTAB etc.), que são agentes direcionadores da morfologia (5). Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do pH e do uso de *soft templates* na morfologia dos catalisadores LaNiO3 sintetizados pelo método hidrotermal.

## Experimental

*Síntese das perovskitas LaNiO3*

As perovskitas de LaNiO3 foram sintetizadas pelo método hidrotermal com e sem a adição de *soft templates*, em diferentes valores de pH (9 e 13) totalizando 6 amostras. Assim, os nitratos de lantânio (La(NO3)3..6H2O) e níquel (Ni(NO3)2.6H2O) foram pesados de acordo com a estequiometria desejada e dissolvidos em água destilada para preparar a solução A. Logo após, foi preparada uma solução com água destilada e uma pequena quantidade de CTAB (Solução B) e outra com uma pequena quantidade de ácido cítrico (Solução C). As soluções B e C foram vertidas na solução A (separadamente), a fim de preparar as amostras com os *soft templates*. Assim, todas as soluções (sem *soft template*, com CTAB e com ácido cítrico) foram colocadas sob agitação magnética por 45 min e o pH foi ajustado (9 e 13) por meio da adição de uma solução de KOH. Posteriormente, as soluções foram transferidas para vasos de Teflon e colocadas em autoclaves de aço inoxidável, as quais foram mantidas a 160º C por 6 h em estufa e resfriadas até a temperatura ambiente. Os precursores obtidos foram filtrados e lavados com água destilada e etanol, e colocados na estufa a 60 °C durante a noite para secagem. Por fim, as partículas obtidas foram calcinadas a 800 ºC por 2 h.

*Caracterização*

A estrutura cristalina das amostras foi analisada por meio da difração de raios X (DRX, Shimadzu, XRD7000, radiação Cu Kα1, λ = 1,5418 Å, tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA), utilizando uma faixa de varredura de 10° a 80° 2θ, velocidade de 2°/mine passo de 0,02° 2θ. As fases foram identificadas por meio do software X’pert High Score Plus (PDF2 JCPDS-ICDD). A morfologia foi analisada por meio de microscopia eletrônica de alta resolução (MEV-FEG, Tescan, Mira 4, tensão de 5 keV).

## Resultados e Discussão

*Obtenção das perovskitas LaNiO3*

A síntese hidrotermal da amostra com ácido cítrico em pH 9 não precipitou nenhum sólido. Possivelmente, isso ocorreu porque o meio reacional não apresentou alcalinidade suficiente para que as partículas dos precursores (hidróxidos) cristalizassem. Isso acontece devido ao pH alcalino possuir grande influência no tamanho e cristalinidade das partículas, no qual o aumento do pH favorece o crescimento acelerado dos cristais (6).

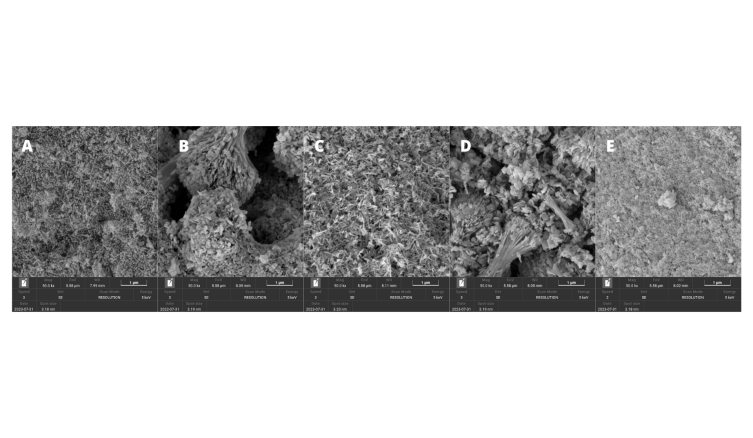
*Caracterização das estruturas de LaNiO3*

Os difratogramas dos catalisadores preparados sem *soft template* (ST13 e ST9), com CTAB (CTAB13 e CTAB9) e com ácido cítrico (AC13) estão ilustrados na **Fig. 1**.

**Figura 1.** Difratogramas das amostras preparadas sem (ST13 e ST9) e com adição (CTAB13, CTAB9 e AC13) de soft templates.

O difratograma do catalisador ST13 mostra a presença de picos de difração característicos da fase LaNiO3 (ref. 00-033-0710) em 32,77º (1 1 0), 46,99º (2 0 0) e 58,43º (2 1 1), além da fase NiO (ref. 01-073-1523), ambas com sistema cristalino cúbico. Para ST9 foram encontradas quatro fases distintas, a fase LaNiO3 (ref. 00-034-1077) apresentou picos de difração em 32,81º (1 1 0), 47,33º (2 0 2) e 58,60º (3 0 0) e com sistema cristalino romboédrico, enquanto que as outras fases são La2O3 (ref. 00-005-0602) e La(OH)3 (ref. 00-006-0585) ambas com sistema cristalino hexagonal, bem como NiO (ref. 01-073-1519) de sistema cristalino cúbico. O catalisador CTAB13 apresentou 100% fase LaNiO3 (ref.: 01-079-2451), com os picos correspondentes 32,79º (1 1 0), 33,17º (1 0 4) e 47,34º (0 2 4) e sistema cristalino romboédrico. Por sua vez, o catalisador CTAB9 apresentou as fases LaNiO3 (ref. 00-034-1077) e NiO (ref. 01-078-0429) com sistema cristalino cúbico e La(OH)3 (ref. 01-083-2034) com sistema cristalino hexagonal. Se tratando do catalisador AC13, a fase LaNiO3 (ref. 00-034-1028) apresentou sistema cristalino romboédrico e os picos de difração característicos em 32,89º (1 1 0), 47,35º (2 0 2) e 58,68º (1 2 2), além da fase NiO (ref. 01-073-1523). É importante ressaltar que no catalisador AC13, não foi possível identificar quatro picos.

A **Fig. 2** ilustra as micrografias dos catalisadores. A morfologia das partículas apresentou alterações devido as diferentes condições de síntese. Nos catalisadores ST13 (**Fig. 2A**) e CTAB13 (**Fig. 2C**), as partículas têm morfologia de pequenos bastões. Já nos catalisadores ST9 (**Fig. 2B**) e CTAB9 (**Fig. 2D**), algumas partículas têm morfologia de bastões alongados e outras de pequenos hexágonos. Em relação ao catalisador AC13 (**Fig. 2E**), as partículas têm morfologia de pequenas esferas aglomeradas.



**Figura 2**. Micrografias dos catalisadores LaNiO3: A) ST13, B) ST9, C) CTAB13, D) CTAB9 e E) AC13.

## Conclusões

No presente trabalho os catalisadores LaNiO3 foram preparados pelo método hidrotermal com e sem adição de *soft template*s em diferentes valores de pH. Os resultados mostraram que não foi possível obter o catalisador com ácido cítrico em pH 9. Além disso, os catalisadores sintetizados em pH 13 apresentaram majoritariamente a fase LaNiO3. Por fim, todos os catalisadores, exceto o sintetizado com ácido cítrico em pH 13, apresentaram partículas com morfologia de bastão, sendo bastões alongados (pH 9) e bastões pequenos (pH 13).

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMat-UFRN) e ao Laboratório de Miscroscopia Eletrônica de Varredura (LAVEV-LABPEMOL-UFRN) pela caracterização das amostras.

## Referências

1. N. Yu et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2022,** 654, 130042.
2. N. Özbay; R. Z. Yarbay Şahin. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **2022**, 12, 4759–4772.
3. Y. Sun et al. *Advanced Energy Materials.* **2021,** 11, 2003755.
4. S. Priyatharshni et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2021**, 618, 126387.
5. A. Kaur et al. *Materials Science and Engineering B.* **2022,** 286, 116005.
6. K. Byrappa; M. Yoshimura. *Norwich: Noyes Publications.* Ed.; Elsevier, New York, **2001**; 1-893.