



Universidad Nacional  
Autónoma de México  
Posgrado en Ciencia e Ingeniería  
de Materiales

**Instituto de Investigaciones en Materiales**

Titanatos de Litio:  
Estabilidad térmica y química y capacidad de  
captura de CO<sub>2</sub>.

T E S I S:  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
P R E S E N T A:  
HUGO ARMANDO MOSQUEDA ALTAMIRANO

México, D.F.

2007

---



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Eligio Orozco Mendoza.
Vocal	Dra. Ma. de Lourdes Chávez García.
Secretario	Dr. José Álvaro Chávez Carvallar.
1er. suplente	Dr. Lauro Bucio Galindo.
2do. suplente	Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Comité tutorial:

Tutor principal: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Tutor: Dra. Silvia Bulbulian Garabadian.

Tutor: Dr. Pedro Bosch Giral.

---

---

Agradecimientos:

A CONACYT, DGEP y al IIM por su apoyo económico para la realización de este doctorado.

A mi comité tutorial por guiarme a través de este proyecto con su conocimiento.

En general, a todos aquellos con lo que tuve la fortuna de coincidir en tiempo y espacio.

Afortunado me considero

por su apoyo, en el logro

de mis sueños y metas.

Por ese oportuno consejo

para salir adelante en mi empeño.

Por su apreciable compañía,

en esa intensa búsqueda

de ese mágico planeta.

Cual errante peregrino

volando entre los riscos

en búsqueda de amores.

Transitando por caminos

de etéreos sueños

e imaginarios destinos,

en espera del momento

de comenzar nuevo vuelo.

---

---

## INDICE

Capítulos	Pag.
1. Antecedentes.	1
2. Diseño experimental	16
3. Resultados y discusión.	22
4. Conclusiones y perspectivas.	62
5. Bibliografía.	66
6. Artículos y Congresos Internacionales	70

---

---

## **Abstract.**

Global heating is one of the most serious problems than the humanity currently faces. In that sense, carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) contributes strongly to this problem, since unfortunately most of the energy used is obtained from processes that give off  $\text{CO}_2$ . An immediately possible solution to the problem is the  $\text{CO}_2$  kidnapping, captures, transport and confinement.

Normally, the combustion product gases are formed by nitrogen oxides and sulfur oxides, as well as water steam and carbon dioxide. In addition, the combustion gases temperature can be superior to  $1000^\circ\text{C}$ . Thus a good  $\text{CO}_2$  captor must have an acceptable thermal and chemical stability, to be considered a recycling material.

This research work focuses in evaluating their capacity of the lithium titanates like  $\text{CO}_2$  captors. Also, a kinetic study of the  $\text{CO}_2$  capture was made by lithium oxide, to understand the mechanisms of ceramic capture in the most basic lithium oxide.

The text is organized in four chapters. In the first, a brief introduction of the existing panorama is offered of the  $\text{CO}_2$  kidnapping, also, a description of the different reported lithium titanates.

In the second chapter, the methodology followed in this work is indicated; starting off with the ceramic syntheses, later, the evaluation of the thermal and chemical stability of the lithium titanates, and finally, the measurement of the  $\text{CO}_2$  capture capacity of lithium oxide as much of the lithium titanates.

In the third chapter, each obtained experimental results are analyzed and discussed. Firstly, the materials synthesis, then, the results obtained in the  $\text{CO}_2$  capture by the  $\text{Li}_2\text{O}$  as well as by the lithium titanates. In the specific case of the  $\text{Li}_2\text{O}$ , the mechanism of reaction and the energies of activation associated to each stage of the process were obtained. Later, the results of thermal and chemical stability studies of the lithium titanates are exposed. Finally, chapter four displays the conclusions and perspectives of the work.

---

---

## Resumen

El calentamiento global es uno de los problemas más graves a los que se enfrenta la humanidad. El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) contribuye en gran parte a este problema, ya que la mayor parte de energía se obtiene de procesos que desprenden  $\text{CO}_2$ . Una solución inmediata a este problema es, lo que la ONU ha llamado; secuestro del  $\text{CO}_2$  (captura, transporte y confinamiento).

Normalmente, los gases productos de la combustión están formados por óxidos de nitrógeno y azufre, así como por vapor de agua y por dióxido de carbono. Además, la temperatura de los gases de combustión puede ser superior a los  $1000^\circ\text{C}$ . Por lo cual un buen captor de  $\text{CO}_2$  debe tener una aceptable estabilidad térmica y química, para poder ser un material reciclable.

Este trabajo de investigación se enfoca a la evaluación de los titanatos de litio como posibles materiales aceptores de  $\text{CO}_2$ . Paralelamente, se realizó un estudio cinético de la captura de  $\text{CO}_2$  en el óxido de litio, para comprender los mecanismos de captura en el cerámico más sencillo de litio.

Este trabajo se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se presenta una breve introducción del panorama existente sobre el secuestro del  $\text{CO}_2$  y además también se da una descripción de los diferentes titanatos de litio reportados en la literatura y los diagramas de fases de estos mismos.

En el segundo capítulo se presenta la metodología seguida en este trabajo de investigación, para evaluar la estabilidad térmica y química de los titanatos de litio, así como también la medición de la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  tanto del óxido de litio como de los titanatos de litio.

En el tercer capítulo, se analiza cada uno de los resultados experimentales obtenidos. La síntesis de los titanatos de litio; el estudio cinético de la captura de  $\text{CO}_2$  por parte del  $\text{Li}_2\text{O}$ ; y se estudió la estabilidad térmica y química y la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en los titanatos de litio. Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

---

# 1. Antecedentes.

## 1.1. Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), un problema mundial.

Actualmente, la generación de nuevas tecnologías para el control, reducción o incluso eliminación de cualquier tipo de desecho contaminante es uno de los principales retos de la humanidad. Uno de estos contaminantes es el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), cuya concentración en la atmósfera se ha incrementado debido principalmente a la actividad humana. En los últimos años, la producción de CO<sub>2</sub> por el hombre fue de 1.1 billones de toneladas al año.<sup>1</sup> Esta situación está provocando el incremento de la temperatura promedio de la tierra, fenómeno conocido como efecto invernadero, con los subsecuentes efectos perjudiciales para la vida en el planeta.

### 1.1.1. Efecto invernadero.

La Tierra intercepta parte de la energía irradiada por el Sol. De esta radiación captada por nuestro planeta, un 30% se refleja por la estratosfera y las nubes, otro 20% calienta el aire y el 50% restante calienta la superficie terrestre. En las noches, el suelo se enfría y parte del calor emitido es retenido por la atmósfera, de esta manera el calor recibido del Sol no regresa inmediatamente al espacio. La retención de parte de la energía irradiada por el suelo se conoce como efecto invernadero y se realiza por medio de ciertos gases como; dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), vapor de agua (H<sub>2</sub>O), ozono (O<sub>3</sub>), óxido nitroso (NO<sub>2</sub>), metano, (CH<sub>4</sub>), compuestos sulfurosos y compuestos fluorados, los cuales son los responsables de absorber esta energía, Fig. 1.

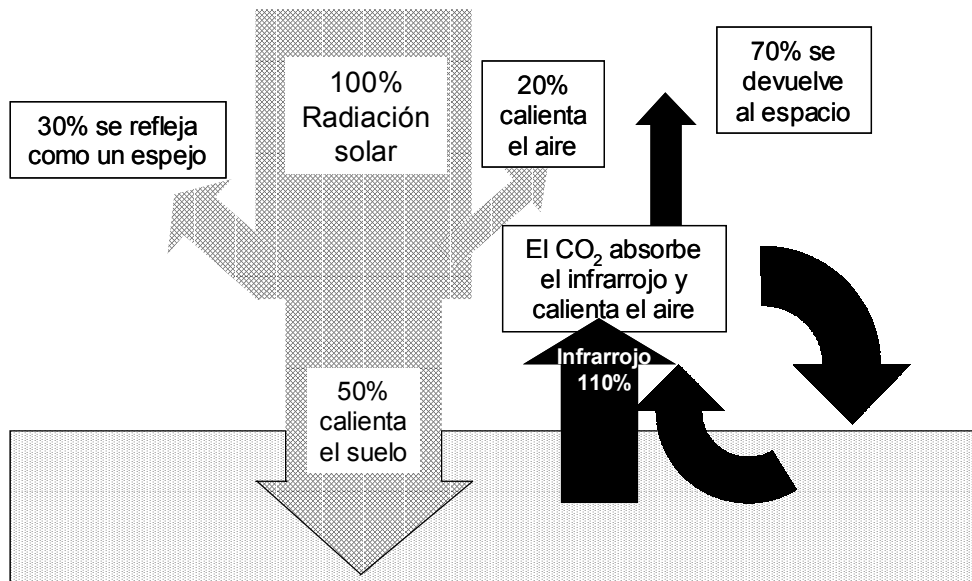


Fig. 1.- Esquema general del efecto invernadero.<sup>2</sup>



El incremento de la actividad industrial ha roto el equilibrio existente entre la cantidad de calor proveniente del sol y el calor liberado por la atmósfera. Al acrecentarse la concentración de los gases invernadero en la atmósfera en un 30% aproximadamente, en comparación con tiempos preindustriales,<sup>1</sup> la cantidad de energía liberada es menor originando un aumento en la temperatura promedio del planeta.

En la cumbre de Kyoto, realizada en 1997, se dio el primer compromiso por parte de la mayoría de los países para disminuir la cantidad de emisiones de gases invernadero a la atmósfera. Actualmente, el uso de combustibles fósiles, proceso mediante el cual se genera casi el 80% de toda la energía en el ámbito mundial, origina la producción de millones de toneladas de CO<sub>2</sub> y CO, las cuales son liberadas a la atmósfera. El compromiso por parte de los integrantes de la cumbre fue el de disminuir en un 5.2% la producción de CO<sub>2</sub> en el año 2012 respecto a 1990, dando prioridad al uso de nuevas formas de energía renovables, de tecnologías de captura del dióxido de carbono y de tecnologías avanzadas y novedosas que sean ecológicamente racionales.<sup>3</sup>

Sin embargo, la mayoría de los países que firmaron el proyecto de Kyoto no han logrado cumplir con los compromisos contraídos, y además las metas propuestas no son significativas para poder revertir los efectos del calentamiento global. Por ejemplo, dos de las consecuencias del calentamiento son las siguientes: La reducción actual de un 15 a 20% de la capa de hielo del Ártico. De seguir en este ritmo, aproximadamente en 50 años no habrá más hielo en el Océano Ártico según el proyecto SHEBA, (Surface Heat Budget of the Arctic Ocean)<sup>4</sup> y consecuentemente el nivel del mar aumentaría varios decímetros.

La segunda consecuencia es la liberación de metano congelado en los pantanos de Siberia, hecho revelado en el 2006 por la Marquand.<sup>5</sup> El metano es un gas con un poder invernadero 20 veces mayor que el CO<sub>2</sub>. La capa de hielo que cubre la zona ártica de Siberia se ha adelgazado tanto que el metano se está escapando a la atmósfera. Cerca de Cherskii se han encontrado puntos donde el burbujeo es tan fuerte que el gas caliente ha derretido la superficie congelada. Los cálculos actuales indican que 3.8 millones de toneladas de metano por año están escapándose a la atmósfera, lo que equivale a 5 veces más en comparación con otras épocas. El calentamiento está produciendo un aceleramiento de este derretimiento y causando una reacción en cadena.<sup>6</sup>

### 1.1.2. Posibles soluciones.

Entre las diversas soluciones propuestas para disminuir la cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, se encuentran el uso de biosistemas, la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub>, y la captura y confinamiento del CO<sub>2</sub>.

En el caso de los biosistemas, las plantas convierten el CO<sub>2</sub> en carbohidratos, desafortunadamente estamos ante la destrucción de diversos ecosistemas. Entre 1990 y 2000, se registró una pérdida de aproximadamente 94 millones de hectáreas de bosques en todo el mundo, principalmente por cambio de uso de suelo o debido a la tala. Considerando que estos ecosistemas son los que contribuyen con la mayor

cantidad de CO<sub>2</sub> bioconvertido, entonces tenemos un déficit en la cantidad de CO<sub>2</sub> convertido de manera natural. Además de que la destrucción de estos ecosistemas contribuye con el incremento de la aridez y de la escasez del agua en el mundo.<sup>7</sup>

Otra alternativa es la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> en productos industrialmente útiles. Este proceso es complicado, pues aunque termodinámicamente se deben usar potenciales negativos moderados, la reducción directa necesita de sobrepotenciales muy grandes por la formación de especies intermedias como el CO<sub>2</sub><sup>-1</sup> entre otras.<sup>8</sup> Las investigaciones actuales están encauzadas hacia el uso de catalizadores, usualmente complejos metálicos, con lo que el proceso de reducción no sólo involucra la transferencia de electrones entre las especies, sino también la protonación de las especies activas, siendo los productos obtenidos (monóxido de carbono, ácido fórmico, metano, metanol o formaldehído) dependientes de la cantidad de protones disponibles.<sup>9</sup>

La última opción es la de capturar el CO<sub>2</sub> producido y confinarlo en espera que en un futuro le encontremos una opción de uso al CO<sub>2</sub>. El éxito de esta acción depende en gran medida del diseño de materiales con buenas propiedades de captura de CO<sub>2</sub>.

### 1.1.3. Secuestro de CO<sub>2</sub>.

Las Naciones Unidas definieron el secuestro de CO<sub>2</sub> como la captura y el confinamiento estable del carbón emitido por los sistemas energéticos. El secuestro de CO<sub>2</sub> incluye tres partes: captura, transporte y confinamiento. El proceso de captura se puede clasificar en post-combustión y pre-combustión. El transporte se llevaría de manera semejante al gas LP en camiones, barcos o tuberías. En cuanto al confinamiento, se consideran acuíferos salinos, yacimientos de petróleo y minas de carbón de difícil explotación.

Numerosos proyectos internacionales financiados principalmente por la Unión Europea o por Estados Unidos se están llevando a cabo. El principal de ellos es la creación de plantas generadoras de electricidad sin emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. En Europa el proyecto tiene el nombre de AZEP (Advanced Zero Emissions Power Plant) y está encabezado por Alstom (compañía francesa). La parte más importante es el desarrollo de una técnica de post-combustión capaz de recuperar el 100% del CO<sub>2</sub> generado en la combustión y el uso de oxígeno en lugar de aire, Fig. 2. En Estados Unidos, el proyecto FutureGen plantea la construcción de una planta de carbón con tecnología de captura y confinamiento de CO<sub>2</sub>.

Otros proyectos están enfocados al confinamiento del CO<sub>2</sub>, como el proyecto CO<sub>2</sub>SINK financiado por Estados Unidos o el proyecto CASTOR financiado por la Unión Europea. Por ejemplo, el proyecto CASTOR contempla el confinamiento en un pozo petrolero en Casablanca, España, donde se guardará el CO<sub>2</sub> producido en la refinería de Tarragona a 43 km de distancia y el CO<sub>2</sub> ayudará a la explotación del petróleo. Otro lugar donde la factibilidad está asegurada es en Snohvit, Noruega, ya que el CO<sub>2</sub> se enterrará a una profundidad de 2500 m con una inyección de 0.75 Mton/año durante 20 años.<sup>10</sup>

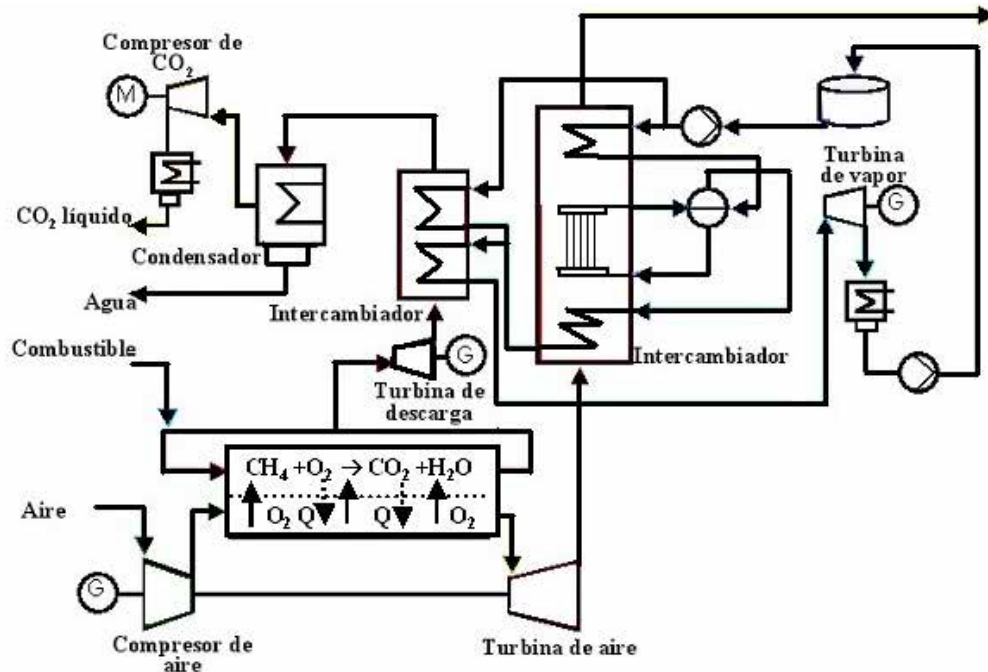


Fig. 2.- Esquema de flujo del proyecto AZEP.

El punto clave para el confinamiento del CO<sub>2</sub> es lograr la concentración del mismo antes de confinarlo, por el ahorro en el manejo del material que esto involucraría. Una técnica es la separación criogénica, la condensación es a partir de la sucesiva compresión y enfriamiento del gas. Con esta técnica se puede obtener concentraciones de CO<sub>2</sub> mayores a 90%, con el inconveniente de requerir una concentración inicial mayor a 50%. Para esto, es necesario el tratamiento de los gases post y/o pre-combustión.

## 1.2. Ciencia de materiales y calentamiento global.

### 1.2.1. Tecnología actual.

Numerosos avances tecnológicos se están desarrollando. Por ejemplo en la Central GICC<sup>11</sup> (Gasificación Integrada de Ciclo Combinado) en Ciudad Real, España se produce energía basándose en la gasificación del carbón mediante vapor de agua u oxígeno puro produciendo un flujo gaseoso rico en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> que puede utilizarse como combustible una vez separado el CO<sub>2</sub>. La fase de separación de los gases es uno de los inconvenientes que ha impedido la propagación de plantas con esta tecnología.

Otro tipo de tecnología, conocido como Oxicombustión, contempla el uso de O<sub>2</sub> puro y de la recirculación de parte del CO<sub>2</sub> al hogar para reducir la temperatura de combustión y disminuir la pérdida de energía durante el proceso, Fig. 3.

Las necesidades de separación de CO<sub>2</sub> en los procesos mencionados son distintas y por lo tanto materiales con diferentes propiedades son necesarios. En un caso, se trata de una separación pre-combustión a temperatura ambiente y el segundo es post-combustión a temperaturas regularmente altas.

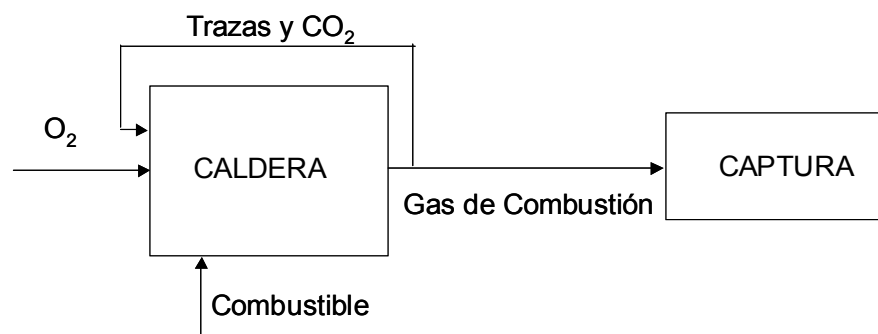


Fig. 3.- Esquema de un proceso de Oxidación.

En los procesos de precombustión donde hay bajas temperaturas y altas presiones parciales de  $CO_2$  es más rentable utilizar materiales con buena adsorción o buena fisisorción. Algunos de los materiales usados en forma de lecho sólido son el carbón activado<sup>12</sup>, la alumina<sup>13</sup> o las zeolitas<sup>14</sup>. Otra opción es aprovechar la permeabilidad y selectividad de las membranas poliméricas<sup>15,16</sup> para separar el  $CO_2$  de los otros gases. Sin embargo, las membranas no son adecuadas para los procesos post-combustión por las altas temperaturas y la suciedad de los gases.

En la separación post-combustión se aprovecha la acidez del  $CO_2$  para hacerlo reaccionar con una base, por esa razón materiales con carácter básico han sido propuestos. Por ejemplo, perovskitas,<sup>17</sup> aminas en matrices de sílica,<sup>18</sup> y cerámicos de sodio (titanato de sodio ( $Na_2TiO_3$ ), antimonato de sodio ( $Na_3SbO_4$ ), zirconato de sodio ( $Na_2ZrO_3$ ))<sup>19</sup> han sido analizados.

Las aminas son las más utilizadas en la actualidad, por su eficiencia y costo, pero es necesario el enfriamiento de los gases por la inestabilidad de las aminas a altas temperaturas. Por ejemplo, las plantas refresqueras usan monoetanolamina (MEA) para captar el  $CO_2$  necesario en sus procesos.<sup>20</sup>

Las hidrotalcitas naturales también han sido evaluadas en el intervalo de 400-500°C pero su capacidad de sorción es baja.<sup>21,22</sup> Otra opción más es la dolomita natural ( $CaMg(CO_3)_2$ ), que es un buen aceptor de  $CO_2$ . La dolomita en comparación con el óxido de calcio ( $CaO$ ), el cual se emplea para capturar  $CO_2$ , sufre menos degradación durante los ciclos de uso, pero la temperatura de regeneración es arriba de 950°C.<sup>23</sup>

El tratamiento de gases post-combustión presenta numerosos inconvenientes como son: Los principales gases producidos (dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua) tienen tamaños muy similares, lo que dificulta su separación y muchos de los materiales mencionados sorben el agua lo que disminuye su rendimiento. Otro inconveniente es la alta temperatura de los gases generados en la combustión, siendo necesario, en algunos casos, contar con un sistema de enfriamiento para su utilización, además de la degradación sufrida por estos materiales después de varios ciclos.<sup>24-27</sup>

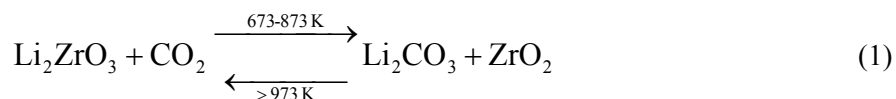
En 1998, Nakagawa y Ohashi publicaron un artículo en el cual presentaron un nuevo método de captura de  $CO_2$  utilizando el metazirconato de litio ( $Li_2ZrO_3$ ).<sup>28</sup> Este método tiene varias ventajas como la selectividad, la temperatura de captura y la reciclabilidad. Este descubrimiento inició una nueva línea de

estudio de los cerámicos de litio como posibles absorbedores de CO<sub>2</sub>.

Por otra parte, aunado a la problemática ambiental existen otras condiciones en las que es importante el uso de un buen captor de CO<sub>2</sub>, por ejemplo, en naves espaciales o submarinas para controlar el CO<sub>2</sub> producido por la actividad humana. En estas condiciones la captura debe de ser a temperatura ambiente y la cinética lo suficientemente rápida para impedir el envenenamiento del ambiente. En este sentido, actualmente el absorbente convencional es el hidróxido de litio hidratado (LiOH·H<sub>2</sub>O).<sup>29</sup> En estos casos, la presencia del litio y su afinidad por el CO<sub>2</sub> son la clave para el éxito en el uso de estos materiales.

### 1.2.2. Cerámicos de Litio.

Nakagawa y Ohashi estudiaron la capacidad de captura del CO<sub>2</sub> por medio de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Primeramente, al reaccionar el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> con el CO<sub>2</sub> se obtiene carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y zirconia (ZrO<sub>2</sub>), en un intervalo de temperaturas entre 673-873 K. Posteriormente, el CO<sub>2</sub> se puede extraer mediante un recalentamiento (a temperaturas más elevadas) o por un proceso químico, con la regeneración del cerámico de litio. La reacción del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> con el CO<sub>2</sub>, se describe en la ecuación 1.<sup>28</sup>



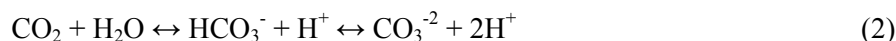
Una ventaja de este proceso es que la reacción entre el CO<sub>2</sub> y el litio es selectiva, por lo cual la presencia de otros gases no interfiere. Además, la reacción de captura del CO<sub>2</sub> se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas, por lo cual, el enfriamiento de los gases no es necesario, o se reduce considerablemente. Finalmente, como la extracción de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo a más altas temperaturas, se podría aprovechar el calor generado durante la combustión para la parte final del proceso de separación y regeneración del cerámico de litio.

A partir de la publicación de este trabajo, se abrió un nuevo campo de estudio para los cerámicos de litio. Hasta la fecha existen diferentes publicaciones en las que se ha estudiado el metazirconato de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>),<sup>28</sup> el zirconato de hexalicio (Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>30</sup> y el ortosilicato de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)<sup>26</sup> como posibles materiales para la captura de CO<sub>2</sub>.

Al hacer una comparación de la capacidad de captura de los cerámicos de litio y de otros cerámicos (Fig. 4), se puede concluir que los mejores retenedores de CO<sub>2</sub>, en función de su peso, son los óxidos de calcio (CaO)<sup>31</sup> y magnesio (MgO).<sup>28</sup> Sin embargo, estos materiales sufren un proceso de degradación muy rápido. El Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> presenta también el problema de no ser reciclable.<sup>30</sup>

Por el contrario, cerámicos como Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> aparentemente no presentan esta problemática, no obstante su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> es menor. Por tanto, se han hecho numerosos experimentos para mejorar las propiedades de captura de estos cerámicos. Por ejemplo, K. Essaki observó cómo la capacidad del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> mejora si existe humedad en el ambiente. El agua adsorbida por el cerámico reacciona formando el hidróxido de litio y además el H<sub>2</sub>O reacciona con el CO<sub>2</sub> y de esta forma el ácido

carbónico formado reacciona más rápidamente con la basicidad del litio, Ec. (2-4).<sup>32</sup>



Por otro lado, el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  ha sido obtenido por pirólisis para reducir el tamaño de partícula, lo cual mejora su velocidad de captura a 0.041% en peso/min.<sup>33</sup> Así mismo, la capacidad de captura de la solución sólida de zirconato de litio-sodio fue analizada encontrando que la ganancia de peso, al captar el  $\text{CO}_2$ , del compuesto equimolar  $\text{LiNaZrO}_3$  fue de 19.6%, con una eficiencia de 75.3%, y su velocidad de captura fue más rápida que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .<sup>34</sup>

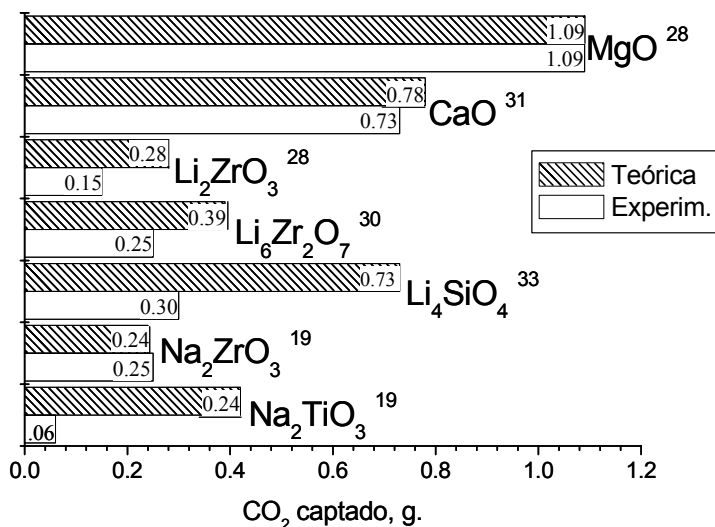


Fig. 4.- Gráfica comparativa de capacidades teóricas (líneas diagonales) y experimentales (blanco) de captura de  $\text{CO}_2$  en diferentes cerámicos, por gramo de cerámico.

J.I. Ida propuso un modelo de captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , al cual le llamó modelo de doble capa. Al reaccionar el litio con el  $\text{CO}_2$  se forma una capa exterior de carbonato de litio, una capa interior de zirconia, y un núcleo de metazirconato de litio aún sin reaccionar, Fig. 5. Una vez formadas las capas externas, el litio debe moverse desde el núcleo y atravesar las dos capas para poder reaccionar con el  $\text{CO}_2$ .<sup>24</sup>

### 1.3. Estabilidad térmica y química.

Sin embargo, todos los estudios reportados hasta el momento se han realizado en condiciones de laboratorio y no ha sido contemplada la importancia del vapor de agua, o de los óxidos nitrosos o sulfurosos y el mismo  $\text{CO}_2$  en el ambiente, que podrían desencadenar en ambientes ácidos por la formación de los ácidos respectivos durante la captura del  $\text{CO}_2$ .

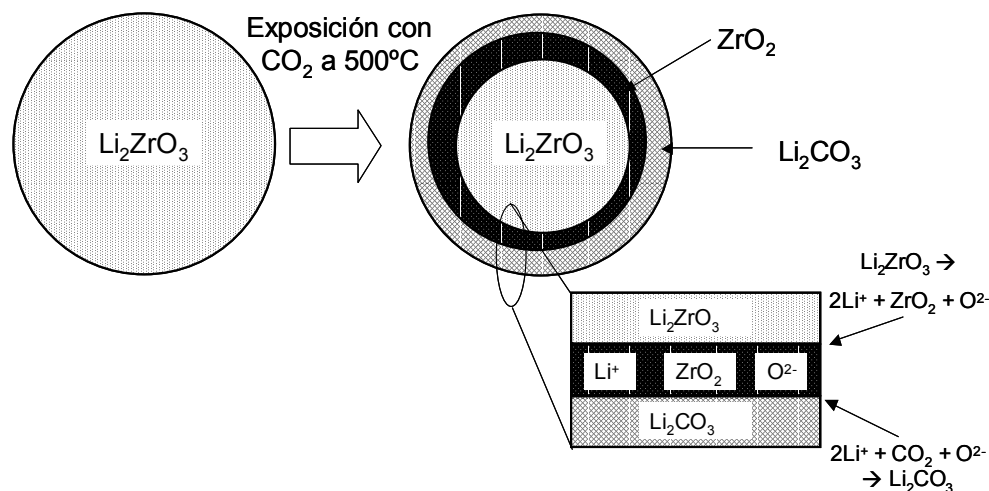


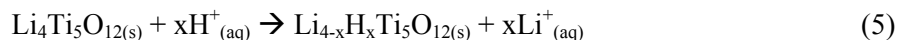
Fig. 5.- Modelo de la doble capa, para la captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .<sup>24</sup>

Por lo tanto, la estabilidad térmica y química son aspectos importantes y deben ser tomados en cuenta. El efecto de la temperatura en los cerámicos se representa en los llamados diagramas de fases. Estos diagramas de composición-temperatura muestran las condiciones en las que una fase es estable termodinámicamente. En algunos casos, se tienen diagramas metaestables, que son muy útiles ya que la cinética de conversión a fases más estables es lenta o la energía de activación necesaria muy grande. En este trabajo es de particular interés estudiar fenómenos como la sublimación del litio a altas temperaturas, que puede originar pérdidas importantes en los materiales, sobre todo, porque la temperatura de desorción del  $\text{CO}_2$  en los cerámicos de litio es a temperaturas mayores de  $700^\circ\text{C}$ . Además interesa conocer la cinética de conversión de una fase a otra debido al incremento de temperatura.

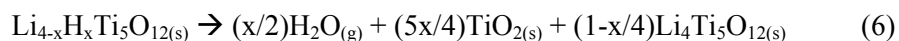
En una combustión, usualmente, se da la coexistencia de  $\text{CO}_2$  con óxidos de nitrógeno y de azufre y la presencia de vapor de agua genera la formación de los ácidos respectivos. Un ambiente ácido da origen a problemas de degradación en los cerámicos. De hecho, algunos problemas tecnológicos ocurren debido a la presencia de estos medios ácidos o básicos.<sup>35,36</sup>

Por el contrario, el ataque ácido puede ser una alternativa para obtener materiales con nuevas características. Existen algunos estudios sobre el uso de esta técnica para la modificación de ciertos cerámicos de litio. Hunter, en 1981, obtuvo una fase  $\lambda\text{-MnO}_2$ , a partir del manganato de litio ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) en una solución de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2.5M a  $25^\circ\text{C}$ . El producto de este proceso de extracción fue la fase,  $\lambda\text{-MnO}_2$ , la cual es una estructura compacta. Esta fase,  $\lambda\text{-MnO}_2$ , al ser introducida 72 horas en una solución de hidróxido de litio ( $\text{LiOH}$ ) mostró una pobre inserción de  $\text{Li}^{1+}$ .<sup>37</sup> No obstante, al cambiar la temperatura del tratamiento químico a  $95^\circ\text{C}$  y con la misma concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se obtuvo la fase  $\gamma\text{-MnO}_2$ , que es mucho más abierta.<sup>38</sup> Así mismo es necesario puntualizar que la estructura del cerámico original tiene un efecto en el mecanismo de extracción de litio. Por ejemplo, otro manganato de litio ( $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ) presenta un intercambio de  $\text{Li}^+$  por  $\text{H}^+$  del 90% al tratarlo con ácido clorhídrico y forma la fase  $\gamma\text{-MnO}_2$ , la cual sí permite la reinscripción del 60% de litio al colocarlo en una solución de hidróxido de litio.<sup>38</sup>

Por otro lado, el comportamiento del titanato de litio ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), en una solución ácida de HCl 1M fue analizado por Simon y colaboradores.<sup>39</sup> Usando difracción de neutrones, comprobaron que se presenta un intercambio entre los iones de litio y los protones, ocupando el protón el sitio tetraédrico 8a, dando lugar a la fase  $\text{Li}_{4-x}\text{H}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . La reacción de extracción propuesta por los autores fue:



Posteriormente, el producto obtenido fue tratado térmicamente a 600°C para extraer los protones de la estructura, obteniendo una fase de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como producto de la reacción.



#### 1.4. Hipótesis.

En consecuencia, el estudio de la captura de  $\text{CO}_2$  en diferentes materiales puede generar nuevas perspectivas para reducir el  $\text{CO}_2$  de la atmósfera. Además, un estudio completo de un cerámico propuesto como aceptor de  $\text{CO}_2$ , debe de comprender el estudio de la estabilidad térmica del mismo a temperaturas mayores de 700°C, y es necesario el análisis de su estabilidad en un ambiente ácido para extrapolar a las condiciones de trabajo. Por lo tanto, una parte importante del trabajo es el estudio de la estabilidad térmica y química de los materiales.

Los cerámicos de litio estudiados como posibles aceptores de  $\text{CO}_2$  han sido los zirconatos y los silicatos.<sup>26,28,30</sup> En este trabajo se desea valorar la posible capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en titanatos de litio, específicamente del metatitanato de litio ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ). Este material se propuso después de hacer los cálculos termodinámicos de la siguiente reacción química:



A partir de los datos termodinámicos de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $C_p$  reportados en la literatura<sup>40-42</sup> se analizó la factibilidad de la reacción anterior. Integrando los datos de  $C_p$  del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se obtuvieron tres funciones intermedias a las cuales se llamó  $F_a$ ,  $F_b$  y  $F_c$ . Posteriormente se obtuvo una función global para la Energía de Gibbs,  $\Delta G$ , en función de la temperatura, Tabla 1.

Tabla 1.- Energía de Gibbs, en función de la temperatura, de la reacción entre  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y el  $\text{CO}_2$ .

Nombre	Función
$F_a$	$T-298+T \cdot \ln(T/298)$
$F_b$	$\frac{T^2+2T \cdot 298+298^2}{2}$
$F_c$	$\frac{1}{2T} + \frac{1}{2 \cdot 298^2} - \frac{1}{298}$
$\Delta G$	$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ - 94.12F_a - 0.17F_b - 1340000F_c$



La función obtenida se comparó con las energías reportadas en la literatura para la captura de CO<sub>2</sub> en el metazirconato de litio y el ortosilicato de litio, Fig. 6. La temperatura de descomposición del metatitanato de litio es aproximadamente 50°C menor, lo cual indica que se necesita menos energía para su reciclaje. La energía de Gibbs es negativa en todo el intervalo menor a la temperatura de descomposición, indicando que la reacción del metatitanato de litio con el dióxido de carbono es factible.

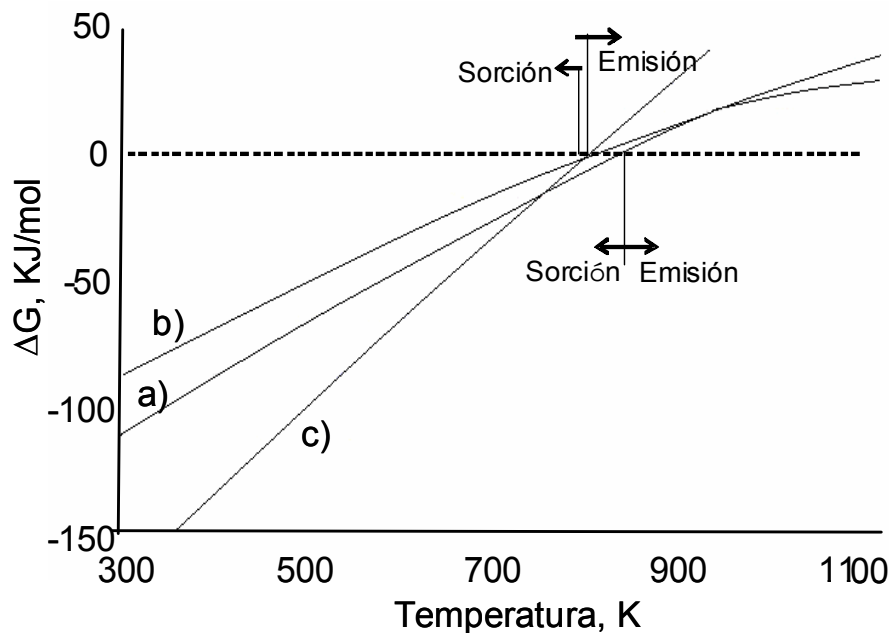


Fig. 6.- Comportamiento de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las siguientes reacciones, P(CO<sub>2</sub>)=1 atm: a) Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> +CO<sub>2</sub> → Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +ZrO<sub>2</sub><sup>33</sup> b) Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> +CO<sub>2</sub> → Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub><sup>33</sup> c) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> +CO<sub>2</sub> → Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +TiO<sub>2</sub>

### 1.5. Objetivos.

La línea de investigación establecida en este proyecto consiste en analizar las propiedades de captura de CO<sub>2</sub> por parte de los titanatos de litio. La estabilidad térmica y química de estos cerámicos será evaluada, para comprender en una forma completa la cinética inherente a estos procesos.

La tesis se puede dividir principalmente en tres partes:

1. Evaluación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> utilizando Li<sub>2</sub>O. Se estudiarán los fenómenos involucrados en este óxido básico de litio.
2. Estudio de la estabilidad térmica de los titanatos de litio (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). Se propondrán los mecanismos de reacción y se calcularán los parámetros cinéticos de su descomposición.
3. Evaluación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> utilizando cerámicos de titanio-litio. Se estudiarán los fenómenos involucrados en este proceso.
4. Estudio de la estabilidad química en medio ácido de los titanatos de litio (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). Se propondrán los mecanismos de reacción y se determinarán los parámetros cinéticos.

## 1.6. Óxidos mixtos de titanio y litio.

### 1.6.1. $\text{Li}_2\text{O}$ y $\text{TiO}_2$ .

Los óxidos básicos de litio y titanio son el  $\text{Li}_2\text{O}$ , llamado litia, y el  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{Li}_2\text{O}$  es un polvo granular blanco, soluble en agua, con una densidad de  $2.013 \text{ g/cm}^3$  y Punto de fusión de  $1700^\circ\text{C}$ . Presenta una estructura cúbica. El  $\text{Li}_2\text{O}$  se emplea como estabilizador térmico en vidrios. Una cantidad tan pequeña como 3% puede reducir la temperatura de fusión varios grados y alterar la tensión superficial del fundido. Además, como el  $\text{Li}_2\text{O}$  promueve la desvitrificación, éste es empleado para suavizar la transición del cuarzo  $\alpha$ - $\beta$  durante el ciclo de enfriamiento. También se utiliza para fabricar esmaltes para porcelana.<sup>43</sup>

El  $\text{TiO}_2$  se encuentra en la naturaleza en numerosas formas cristalinas, siendo la anatasa, la brookita y el rutilo las más importantes.<sup>44</sup> Es un sólido blanco, con una densidad de  $4.23 \text{ g/cm}^3$  y su punto de fusión es de  $1870^\circ\text{C}$  y el punto de ebullición  $2972^\circ\text{C}$ .

El uso del  $\text{TiO}_2$  es más amplio; sobre todo se utiliza como pigmento, en forma de polvo, explotando sus características ópticas. También, se puede usar como sensor, debido a que el óxido de titanio tiende a perder oxígeno, incluso en atmósferas reductoras suaves, convirtiéndose en un semiconductor y su resistencia eléctrica puede correlacionarse con el contenido de oxígeno presente en la atmósfera. Además, también se usa en electrocatálisis y fotocatalisis.<sup>45</sup>

En la literatura hay bastante investigación<sup>44-53</sup> sobre la inserción electroquímica de litio en el  $\text{TiO}_2$  tanto en su forma de rutilo, como de anatasa, ya que estas fases se han propuesto como posibles electrodos en las baterías de litio. En estos estudios, se ha encontrado que la intercalación de litio dentro del  $\text{TiO}_2$  tiene un límite, y si describimos al compuesto formado como  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ,  $x$  varía entre 0.1 y 1 para el rutilo, y para la anatasa este valor varía entre 0.5 y 1.0.

### 1.6.2. Diagrama de fases $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$ .

En el diagrama pseudo-binario  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  se observan a bajas temperaturas 3 fases estables  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  y  $m\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , Fig. 7. A altas temperaturas se pueden identificar dos nuevas fases,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $c\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . Sin embargo, existen otras fases metaestables como  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{16}$  y  $\text{Li}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  las cuales no están representadas en este diagrama de fases. El planteamiento de la experimentación e hipótesis en los estudios de la estabilidad térmica, se basaron en este trabajo, puntualizando que el objetivo del trabajo está basado en los fenómenos cinéticos involucrados en el proceso.

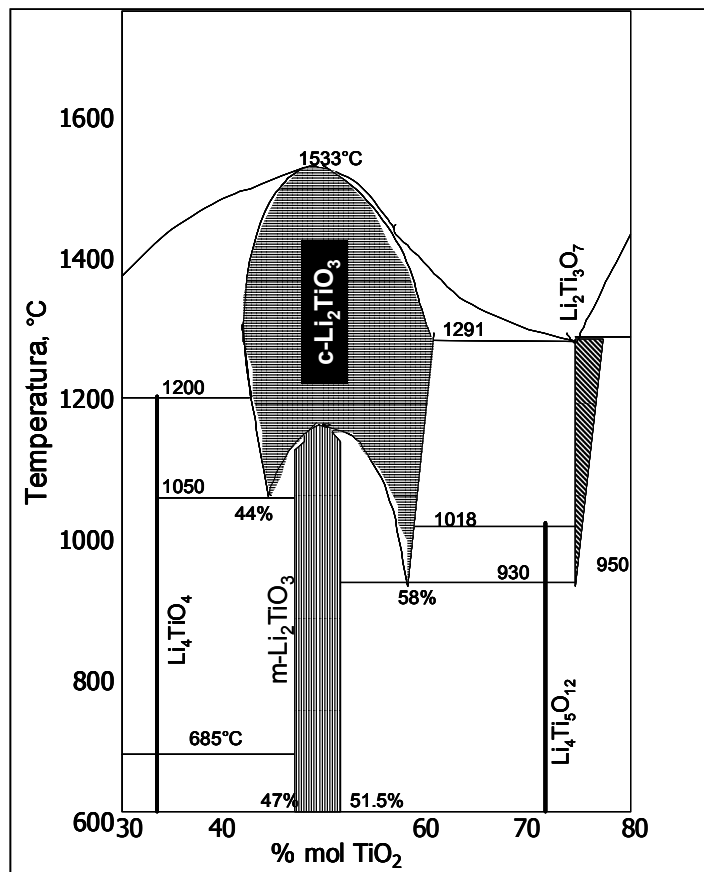


Fig. 7.- Diagrama pseudobinario  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ , Kleykamp.<sup>54</sup>

### 1.6.3. Diagrama composición – valencia.

El titanio es un elemento polivalente, 2+, 3+ y 4+, dando lugar a la existencia de óxidos o cerámicos reducidos, con valencia diferente de 4+. En el siguiente diagrama composición-valencia, podemos observar los cerámicos característicos reducidos, Fig. 8. Además, en este diagrama se presentan las reacciones topotácticas de extracción de litio, a partir del  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  y  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .<sup>55</sup>

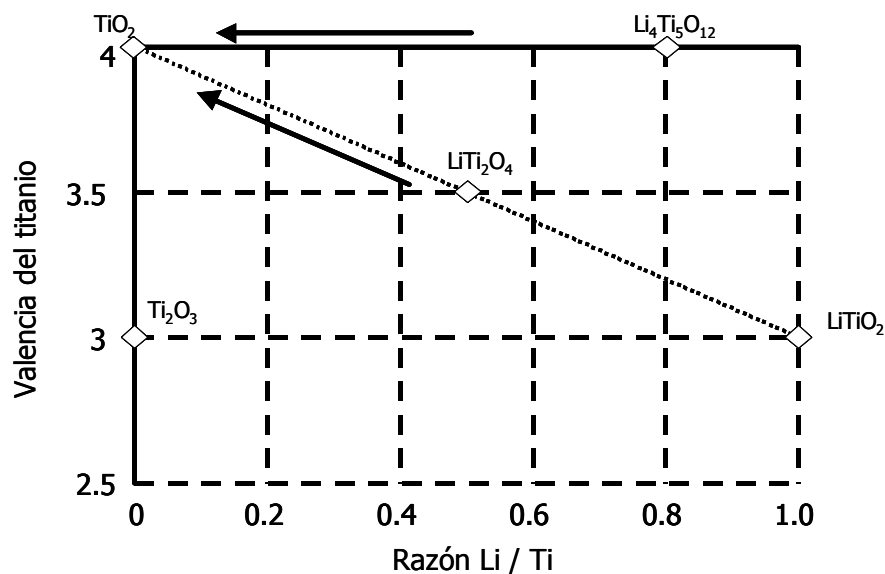


Fig. 8.- Diagrama Composición-Valencia de los cerámicos de titanio y litio. Las flechas indican las reacciones topotácticas.<sup>55</sup>

Strobel reporta otra reacción topotáctica no reversible, durante la extracción de litio a partir de la espinela  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a  $\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{16}$ .<sup>55</sup> Otra reacción no representada en la Fig. 8, entre el  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  y  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , es la estudiada por Deschanvres y colaboradores, quienes proponen describir esta solución sólida como  $(\text{Li}_3)[\text{Li}_x\text{Ti}_{6-x}]\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), donde los paréntesis indican los sitios tetraédricos y los corchetes indican los sitios octaédricos.<sup>56</sup>

#### 1.6.4. Titanatos de Litio.

##### $\text{Li}_2\text{TiO}_3$

Desde 1995, este compuesto se ha estudiado como una opción en los reactores de fusión para producir tritio.<sup>57</sup> Este compuesto fue reportado por Kordes en 1934,<sup>58</sup> y presenta tres diferentes estructuras:  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ . La fase  $\alpha$  es metaestable con estructura monoclinica, sin haber información estructural completa acerca de esta fase. La transformación monotrópica de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$  es a  $300^\circ\text{C}$ .<sup>59</sup> La fase  $\beta$ , estable a bajas temperaturas, tiene una estructura de tipo monoclinica con los siguientes parámetros de red:  $a = 5.04 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.8 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.73 \text{ \AA}$  y  $\beta = 100^\circ$ . Finalmente, la fase  $\gamma$  es cúbica con un parámetro de red  $a = 4.135 \text{ \AA}$ . Las diferentes fases cristalinas de este compuesto han sido sintetizados por reacciones de precipitación, sol-gel y reacción en estado sólido.<sup>54,60-63</sup>

##### $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Jonkers,<sup>64</sup> en 1956, demostró su existencia. Su estructura es cúbica centrada en las caras (fcc) de tipo espinela, con un parámetro de red,  $a = 8,3588 \text{ \AA}$ . La formula común de una espinela es  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , en este caso se puede expresar como  $\text{Li}(\text{Ti}_{5/3}\text{Li}_{1/3})\text{O}_4$ . Donde el titanio se encuentra únicamente en los sitios

octaédricos y el litio se localiza tanto en los sitios tetraédricos como en algunos sitios octaédricos. Entre los diversos métodos de síntesis reportados sobresalen su elaboración a partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , con un tratamiento térmico durante 6 h a  $500^\circ\text{C}$ , posteriormente 12 h entre  $680^\circ\text{C}$  y  $705^\circ\text{C}$  y finalmente se formaron pastillas y se dejaron 3 días a  $915^\circ\text{C}$ .<sup>65</sup> Por otro lado, Kanamura estudió su obtención a partir de  $\text{LiOH}$  y  $\text{TiO}_2$ , indicando que el mejor método de síntesis es a  $800^\circ\text{C}$  en aire, más no indica el tiempo de tratamiento.<sup>66</sup>

Este material permite la extracción e inserción de iones de litio sin generar grandes tensiones internas. Durante la extracción electroquímica del litio, el cambio de los parámetros de red de la espinela es mínimo, Fig. 9, debido a la estabilidad de los enlaces Ti-O.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ha sido comercializado como acumulador para relojes, y además ha sido probado como material anódico para baterías, porque la degradación causada por los ciclos de carga y descarga es mínima.<sup>66</sup>

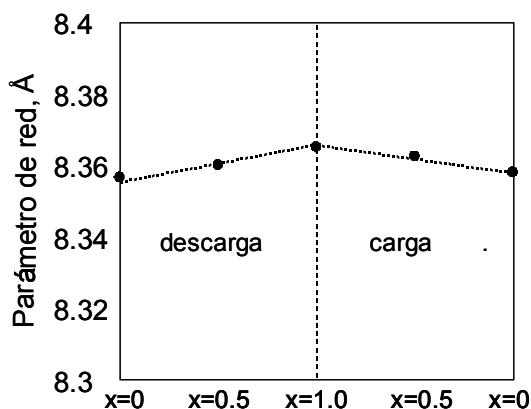


Fig. 9.- Parámetro de red obtenido por análisis de Rietveld de muestras de  $\text{Li}_{4/3+x}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ . Después de etapas de carga y descarga.  $x=0$  es la espinela original.<sup>66</sup>

### **$\text{LiTi}_2\text{O}_4$ y $\text{LiTiO}_2$**

Estos compuestos al igual que el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  han sido estudiados por su posible aplicación en baterías de litio.<sup>67,68</sup> En este caso, existen iones titanio  $3+$  y  $4+$ , por lo que los compuestos tienen una valencia promedio de  $3+$  y  $3.5+$ . La fase  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  presenta dos fases: 1) tipo espinela a bajas temperaturas y 2) tipo ramsdelita a altas temperaturas. La estructura tipo espinela es una espinela cúbica normal con un parámetro de red  $a = 8.4 \text{ \AA}$ . La estructura tipo ramsdelita, es ortorrómbica (del tipo  $\gamma\text{-MnO}_2$ )<sup>65,69</sup> con túneles corriendo en la dirección  $c$ . El titanio se encuentra en octaedros distorsionados formando la estructura, y en los túneles se ubica el litio. Sus parámetros de red son:  $a = 5.033 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.626 \text{ \AA}$  y  $c = 2.944 \text{ \AA}$ , Fig. 10.<sup>70</sup>

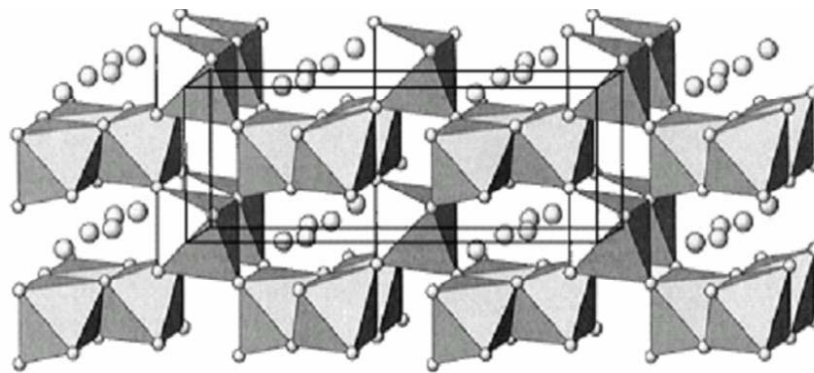


Fig. 10.-  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Estructura tipo ramsdelita. Los litios están en los canales y el titanio y los oxígenos forman la estructura.<sup>70</sup>

Mientras que la fase ramsdelita es un compuesto con una resistividad de  $60 \Omega\text{-cm}$  a temperatura ambiente, la fase tipo espinela es superconductor, con una  $T_c = 13 \text{ K}$ .<sup>71</sup> Capponi observó cómo, al ir extrayendo el litio, químicamente con  $\text{HCl}$ , el parámetro de celda varía al igual que la temperatura crítica superconductor.<sup>72</sup> Para un parámetro de red de  $a=8.405 \text{ \AA}$  tenemos un máximo en la temperatura crítica,  $T_c=13.7 \text{ K}$ . Sin embargo, cuando el parámetro de red se reduce por la extracción de litio,  $T_c$  disminuye hasta  $6 \text{ K}$  antes de que la superconductividad desaparezca, Fig. 11.

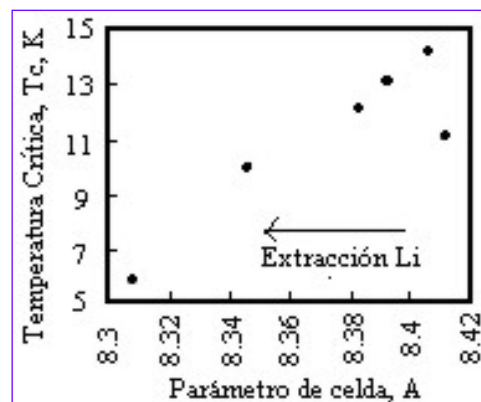


Fig. 11.- Variación de la temperatura crítica del  $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_4$  al disminuir el parámetro de red.<sup>72</sup>

Por el contrario, el  $\text{LiTiO}_2$  presenta una estructura tipo cúbica con un parámetro de red  $a = 4.14 \text{ \AA}$ . En la literatura sólo existe información cristalográfica del  $\text{LiTiO}_2$ , sin reportar posibles aplicaciones.

### **$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$**

El  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  es un material estable entre  $1233 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1573 \text{ }^\circ\text{C}$ , siendo la valencia del titanio de  $4+$ . Su estructura es tipo ramsdelita, los parámetros de red son:  $a = 5.011 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.549 \text{ \AA}$  y  $c = 2.948 \text{ \AA}$ . La estructura cristalina ha sido descrita como  $(\text{Li}_{6/7})_c(\text{Ti}_{12/7}\text{Li}_{2/7})_f\text{O}_4$  donde  $c$  y  $f$  indican los sitios de los canales y de la estructura básica respectivamente.<sup>73</sup> La presencia mayoritaria de los iones litio en los canales aumenta la conductividad iónica, siendo su conductividad igual a  $1.55 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente.<sup>74</sup> No existen reportadas en la literatura posibles aplicaciones de este cerámico.

## 2. Diseño experimental.

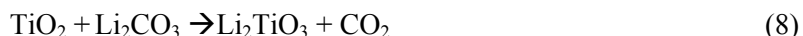
En este capítulo se describe la ruta de síntesis utilizada para la obtención de los cerámicos a estudiar en el presente trabajo, además se describe la metodología utilizada en el estudio y comprensión de la estabilidad térmica y química de los titanatos de litio. Finalmente, se presentan los estudios realizados en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> tanto para el óxido de litio como para los titanatos de litio.

### 2.1. Síntesis.

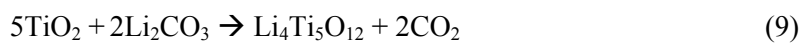
En esta parte, se hace la descripción de las condiciones experimentales usadas en la síntesis de los diferentes titanatos de litio: Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LiTiO<sub>2</sub> y LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 2.1.1. Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

La síntesis del Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> fue realizada por medio de una reacción de química del estado sólido usando una mezcla mecánica de 50% mol de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>, J.T. Baker) y 50% mol de carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich). A altas temperaturas, el litio tiende a sublimarse al reaccionar con el oxígeno del aire en forma de óxido de litio (Li<sub>2</sub>O).<sup>75</sup> Por lo tanto, fue necesario usar un exceso de 5% mol de litio para asegurar la estequiometría del producto, Ec. (8). La mezcla se calcinó 4 horas a 800°C con una molienda intermedia.



En el caso de la espinela, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, también se preparó por química del estado sólido, usando una proporción de reactivos de 71.5% mol de TiO<sub>2</sub> y 28.5% mol de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, con un exceso de 5% mol de litio, Ec. (9). La mezcla fue tratada térmicamente durante 14 h a 800°C, con 3 moliendas intermedias.

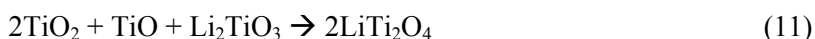


#### 2.1.2. LiTiO<sub>2</sub> y LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

También se obtuvieron en el laboratorio dos compuestos con titanio reducido, el LiTiO<sub>2</sub> con una valencia de titanio de 3+ y el LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con una valencia promedio de titanio de 3.5+. El LiTiO<sub>2</sub> se preparó por reacción de química del estado sólido en una cápsula de cuarzo. Este compuesto se obtuvo a partir de 50% mol de óxido de titanio 2+, TiO, y 50% mol de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Ec. 10. La mezcla de los reactivos se envolvió en una hoja de cobre, se encapsuló al vacío y después fue tratada térmicamente por 15 h a 800°C.



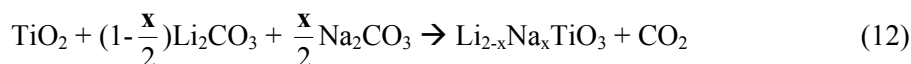
El LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se preparó usando el mismo método de vacío. Para su obtención se mezclaron mecánicamente 50% mol de TiO<sub>2</sub>, 25% mol de TiO y 25% mol de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Ec. 11. La mezcla se envolvió en una hoja de cobre, se encapsuló en cuarzo al vacío y finalmente se trató térmicamente 15 h a 800°C.



### 2.1.3. $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ .

El sodio, al igual que el litio, es un metal alcalino y dada su basicidad es afín al  $\text{CO}_2$ . Se realizó la sustitución de litio por sodio en la fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  para formar una solución sólida,  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ , este proceso es también conocido como envenenamiento o por la traducción del inglés como dopaje. El motivo de esta sustitución es debido a que el tamaño iónico del sodio es mayor al litio, y se espera una distorsión de la red cristalina del metatitanato de litio. La distorsión de la red debe ayudar a mejorar la movilidad del litio en la red y por lo tanto incrementar la velocidad de reacción con el  $\text{CO}_2$ . El efecto de la sustitución ha sido observado por otros autores en estudios sobre la captura de  $\text{CO}_2$ , por ejemplo en la solución sólida  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$ .<sup>34,76</sup>

Primeramente, se determinó el límite de solubilidad del sodio en el metatitanato de litio. Este límite es la cantidad máxima de sodio permitida antes de la aparición de otra fase que no sea  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . La síntesis de diferentes relaciones litio-sodio, se realizó variando las relaciones molares de los carbonatos de litio y sodio, mezclados con  $\text{TiO}_2$ , Ec. (12). El proceso de síntesis fue similar al proceso del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , por química del estado sólido a  $800^\circ\text{C}$  durante 4 horas y una molienda intermedia.



### 2.1.4. Óxido de litio, $\text{Li}_2\text{O}$ .

Antes del análisis de las propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  de los titanatos de litio, se hizo un estudio sobre las propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  en el óxido de litio, del cual no había información en la literatura. El óxido de litio es el cerámico de litio más básico con una estructura cristalina cúbica, y a pesar de no ser un cerámico mixto de litio, proporcionó una idea clara de los fenómenos involucrados en la captura del  $\text{CO}_2$  y en la medición de los parámetros cinéticos de la misma. En la realización de este estudio se utilizó óxido de litio comercial ( $\text{Li}_2\text{O}$ , Aldrich).

## 2.2. Estudios de estabilidad térmica.

Los materiales empleados en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  deben ser estables en condiciones extremas. Los gases de post-combustión tienen altas temperaturas y ambientes corrosivos. Por lo cual, es importante conocer la influencia de la temperatura debido a fenómenos como la sublimación de litio o la modificación estructural de los titanatos de litio a estudiar.

Primeramente, se realizó un estudio dinámico de la estabilidad térmica en aire de los cuatro cerámicos sintetizados ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  y  $\text{LiTiO}_2$ ) en el intervalo de temperatura ambiente a  $1000^\circ\text{C}$ , para detectar algún posible cambio, a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Después se realizó un estudio cinético entre  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$  sobre los cambios químicos/estructurales de los cerámicos. Para este estudio, se prensó el material en forma de pastillas, con



una presión de 5 toneladas durante 30 segundos. Posteriormente, las pastillas se trataron térmicamente a diferentes tiempos y temperaturas. Las pastillas se caracterizaron para conocer los cambios en la composición química, la estructura cristalina y la morfología del material. Con los resultados obtenidos se valoró cuantitativamente la evolución de las fases durante el proceso térmico.

### **2.3. Estudios de estabilidad química.**

La importancia del estudio de la estabilidad química es la de conocer el comportamiento de los cerámicos en condiciones reales de trabajo, a altas temperaturas y en presencia de diferentes agentes químicos  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  y vapor de agua. En estas condiciones se forman atmósferas ácidas, las cuales pueden degradar las propiedades de los cerámicos y disminuir su tiempo de uso.

#### **2.3.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .**

Para el estudio del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , se decidió utilizar dos ácidos: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , Sigma-Aldrich) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , J.T. Baker). Estos ácidos son ácidos fuertes, sin embargo presentan diferencias en su reactividad. El  $\text{HNO}_3$  es capaz de atacar todos los metales no nobles, en cambio el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no ataca el tungsteno y para poder diluir el estaño y el plomo se necesitan altas concentraciones y temperaturas. Además, en el caso del  $\text{HNO}_3$  se conoce que el ión  $\text{NO}_3^-$ , producto de la autoionización del  $\text{HNO}_3$ , a altas concentraciones se descompone en  $\text{NO}^{2+}$  el cual participa activamente en los ataques ácidos.<sup>77</sup>

El estudio de estabilidad química se realizó a temperatura ambiente utilizando soluciones concentradas de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (12-16 N), para acelerar la cinética de la reacción, ya que a concentraciones bajas (0.25-1 N) no se observó ningún cambio en el material. En 15 ml de las diferentes soluciones ácidas, se suspendieron 0.25 g de espinela, y cada muestra se dejó interactuar durante diferentes tiempos, entre 4 y 256 horas. Las suspensiones fueron decantadas y la solución líquida se analizó para determinar las concentraciones de litio y titanio disueltos. Por otro lado, la parte insoluble se lavó con agua desionizada varias veces separando el material sólido por centrifugación y finalmente los polvos se secaron y caracterizaron, para conocer si había cambios en composición química, estructura cristalina y/o morfología.

#### **2.3.2. $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .**

Al igual que en el estudio del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , se utilizó tanto  $\text{HNO}_3$  como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sin embargo, en este caso se usaron diferentes concentraciones de ácido: 0.25 a 1 N. En este análisis, además de utilizar concentraciones menores de ácido, en comparación con la espinela, también se utilizaron tiempos menores, 0.5 a 8 horas, debido a que la velocidad de extracción del litio resultó ser mucho más rápida en este material.

Para garantizar que la cantidad de protones en la solución no se agotaran y generar otra variable a tomar en cuenta, y como las concentraciones de los ácidos son bajas, se usaron relaciones de volumen-masa diferentes. La relación usada fue de 0.04 g de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y 20 ml de solución ácida para los diferentes tiempos

de tratamiento.

Al terminar el tratamiento se decantó el polvo y se tomó la parte líquida, para determinar las concentraciones de litio y de titanio disueltas, de manera similar al proceso de la espinela. Por otro lado, la parte insoluble se lavó con agua desionizada varias veces, separando el material sólido en una centrifugadora y finalmente los polvos se secaron y se caracterizaron, para determinar los posibles cambios en composición química, estructura cristalina y/o morfología.

## **2.4. Captura de CO<sub>2</sub>.**

En la búsqueda de soluciones para el calentamiento global, un recurso podría ser el descubrimiento de un buen captor de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, con excelente velocidad de captura y buena ciclabilidad. Inicialmente, se analizó el óxido de litio por ser el cerámico más simple de litio y posteriormente se procedió al estudio de los titanatos de litio.

### **2.4.1. Óxido de litio, Li<sub>2</sub>O.**

Antes de realizar el estudio de la captura de CO<sub>2</sub> en los titanatos de litio, se decidió evaluar el cerámico de litio más simple, Li<sub>2</sub>O. La información obtenida en el estudio de este material sirvió de base para comprender lo que sucede con los titanatos de litio en una atmósfera de CO<sub>2</sub>. Se utilizó óxido de litio (Li<sub>2</sub>O, Aldrich) y CO<sub>2</sub> (Infra, 99.9%) para la realización de las pruebas. Se evaluó la velocidad de captura de CO<sub>2</sub> en el óxido de litio en función del tiempo y la temperatura. También, se caracterizó la estructura cristalina y la morfología antes y después de los estudios dinámicos e isotérmicos. Los datos obtenidos fueron evaluados utilizando diferentes modelos cinéticos.

### **2.4.2. Titanatos de litio.**

En el caso de los titanatos de litio, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LiTiO<sub>2</sub>, LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Li<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, se utilizó el material sintetizado en el laboratorio. Primeramente, se realizaron estudios dinámicos bajo una atmósfera de CO<sub>2</sub> para determinar si cada uno de estos cerámicos era capaz de capturar CO<sub>2</sub>, o no.

Sobre la base de los resultados obtenidos, posteriormente se realizó una caracterización superficial de los materiales, tanto antes, como después de ser sometidos a diferentes procesos de temperatura y de presión dentro de una atmósfera de CO<sub>2</sub>.

## **2.5. Técnicas de caracterización.**

Para la caracterización de los materiales se usaron diversas técnicas como son la difracción de rayos X (DRX), la microscopía electrónica de barrido (MEB), la espectroscopia de dispersión de energía (EDE), la espectroscopia de dispersión de longitud de onda (EDLO), la espectroscopia de emisión óptica (EEO), el análisis termogravimétrico (ATG) y la espectroscopia infrarroja (IR). A continuación se detalla cada una de

las técnicas utilizadas.

### 2.5.1. Difracción de rayos X.

Los estudios de composición y estructura cristalina de los diferentes materiales se realizaron por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX). Los análisis se efectuaron en un difractómetro Bruker axs, Advance D8 con un tubo anódico de cobre, donde la longitud de onda,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  fue seleccionada con un monocromador. Los difractogramas obtenidos se compararon con la base de datos Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS). Por esta técnica sólo las fases cristalinas con una concentración mayor al 3 % en volumen son observables y además el tamaño de cristal debe ser mayor a 30 Å, estos parámetros pueden cambiar dependiendo de las características de la muestra.

Las intensidades de los picos de difracción son función, entre otros parámetros, del coeficiente de absorción de rayos-X ( $\mu$ ) y de la fracción volumen de las fases presentes. Los coeficientes de absorción de las fases  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , son 111.715, 114.035 y 94.63  $\text{cm}^2/\text{g}$  respectivamente. Debido a la similitud de los coeficientes de absorción es posible asumir que las intensidades de sus picos principales son linealmente dependientes del volumen de las fases, y por lo tanto, fue posible estimar cuantitativamente la evolución de las fases en los estudios de estabilidad térmica.

Esta técnica también fue utilizada para el análisis de la estructura de las partículas del óxido de litio y de los titanatos de litio antes y después de la sorción de  $\text{CO}_2$ . Así mismo, los cambios estructurales sufridos por los cerámicos en el tratamiento ácido fueron determinados por DRX.

### 2.5.2. Microscopia electrónica.

La técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB) fue utilizada para determinar los cambios ocurridos en la morfología y el tamaño de partícula de los cerámicos estudiados antes y después de los diferentes tratamientos. De esta manera, cambios morfológicos sufridos por las partículas, debido a las altas temperaturas, al ataque ácido o a la captura del  $\text{CO}_2$  fueron examinados en un microscopio electrónico Stereoscan 440, Cambridge, siendo necesario recubrir las muestras con una película de oro, ya que ninguno de los cerámicos estudiados era conductor, condición necesaria para ser analizados por este equipo.

Para analizar la composición química local de las pastillas usadas durante el estudio de la estabilidad térmica, se usó espectrometría por dispersión de energía (EDE). Esta técnica fue realizada en el mismo microscopio electrónico, Stereoscan 440, Cambridge. El análisis se usó para la detección de elementos contaminantes.

También se utilizó otra técnica disponible en este mismo microscopio, como es la espectrometría por dispersión de longitud de onda (EDLO). Esta técnica es más cara y lenta con relación al EDE pero tiene una mejor resolución cuantitativa, 100 ppm, y una diferencia de longitud de onda de 0.2 nm. El uso de esta técnica fue para detectar si había presencia de nitrógeno o de azufre en las muestras tratadas químicamente.

La muestra no debe estar recubierta de oro, pues la señal del oro puede interferir con la señal del azufre, uno de los elementos posiblemente presentes en materiales tratados químicamente con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 2.5.3. Análisis químico.

La composición química de las soluciones tomadas de los ensayos de estabilidad química fue analizada por espectroscopia de emisión óptica (EEO) con un plasma acoplado inductivamente. El análisis se hizo en un espectrofotómetro Perkin Elmer, Optima 4300DV. En estos análisis, no hubo necesidad de diluir la solución y el volumen de muestra tomado fue suficiente para realizar la medición.

### 2.5.4. Análisis Termogravimétrico.

Todos los análisis termogravimétricos (ATG), dinámicos e isotérmicos, fueron realizados en un equipo TA Instruments modelo 2950. Los estudios dinámicos se realizaron a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , en un intervalo de temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ . El tipo de atmósfera usado varió dependiendo del tipo de análisis que se deseaba realizar. Para conocer la estabilidad térmica de los cerámicos se usó una atmósfera de aire. Por el contrario, los estudios para medir la velocidad de captura de  $\text{CO}_2$ , fueron hechos en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , 99.9%. Los análisis termogravimétricos a temperatura constante (isotermas) del  $\text{Li}_2\text{O}$  también fueron realizados en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , a cuatro temperaturas diferentes,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ , durante 2h. Las temperaturas se eligieron de acuerdo con los resultados del estudio dinámico previamente realizado.

### 2.5.5. Espectroscopia infrarroja.

Los espectros de absorción de Infrarrojo lejano (IR), fueron realizados en un espectrómetro Perkin Elmer, FT-IR Series 2000 y un espectrómetro FT-IR Bruker. El intervalo de medición fue de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$ . El polvo de cerámico fue prensado, 3 Ton, para tener pastillas autosoportadas ( $10\text{-}15\text{mg/cm}^2$ ), con Bromuro de Potasio, KBr.

Para los estudios de captura de  $\text{CO}_2$ , Las pastillas fueron colocadas en una celda equipada con ventanas de  $\text{CaF}_2$  y entonces desgaseadas 8 h en una línea de vacío. Se registró el espectro FTIR en la ventana espectral de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , al menos se colectaron 100 barridos. Posteriormente, se evacuaron nuevamente a  $500^\circ\text{C}$ . Al cabo de este tiempo 20 Torr de  $\text{CO}_2$  fueron introducidos a la celda durante 20 min, enseguida se regresó la celda a temperatura ambiente, se evacuó el  $\text{CO}_2$  no absorbido y se registró el espectro correspondiente en las mismas condiciones de medición.

### 3. Resultados y discusión.

Los resultados obtenidos de las pruebas de captura de CO<sub>2</sub>, estabilidad térmica y química son reportados y analizados detalladamente. Además, se proporciona un breve informe de las características de los productos sintetizados.

#### 3.1 Síntesis.

Se verificó por DRX la obtención de los compuestos cristalinos esperados en la síntesis de los titanatos de litio.

##### 3.1.1. Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

Se llevó a cabo la síntesis de los compuestos Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> por química del estado sólido, tal y como se explicó en la sección 2.1.1. Después de la síntesis, los productos fueron caracterizados por DRX. Los difractogramas de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> se interpretaron con las tarjetas JCPDS 33-0831 y 49-0207 respectivamente, Fig. 12. Sin embargo, hay que señalar que el patrón de difracción del Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> sintetizado inicialmente no fue puro, se observó la presencia de picos correspondientes a las fases Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Por consiguiente, para lograr la purificación de la fase, se intentaron tiempos mayores de 14 horas, sin observarse el progreso esperado. Además, la síntesis se llevó a cabo a temperaturas mayores que 800°C (sin superar la temperatura eutéctica, 923°C), pero sólo se observó un aumento de la fase TiO<sub>2</sub> sin la disminución de la impureza de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. Por lo tanto, hubo que utilizar este material con las impurezas señaladas, con una concentración del 8 % de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y 3 % de TiO<sub>2</sub>, para realizar las pruebas de estabilidad térmica y captura de CO<sub>2</sub>.

Posteriormente, se hicieron pruebas mejorando la homogenización de la mezcla de reactivos antes del proceso de síntesis del Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Se mezclaron los reactivos en suficiente agua para lograr una mezcla homogénea. Entonces, la suspensión fue agitada mecánicamente mientras era calentada a 60°C hasta que el material estuvo seco. Finalmente la mezcla se pulverizó y se calcinó 14 h a 800°C, con 3 moliendas intermedias, obteniéndose mejores resultados. El análisis de DRX no mostró la aparición de impurezas, Fig. 12-c. El uso de agua permitió la solubilidad del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, con lo cual los iones de litio pudieron distribuirse homogéneamente en las partículas de TiO<sub>2</sub>. Este segundo producto fue usado en las pruebas de estabilidad química.

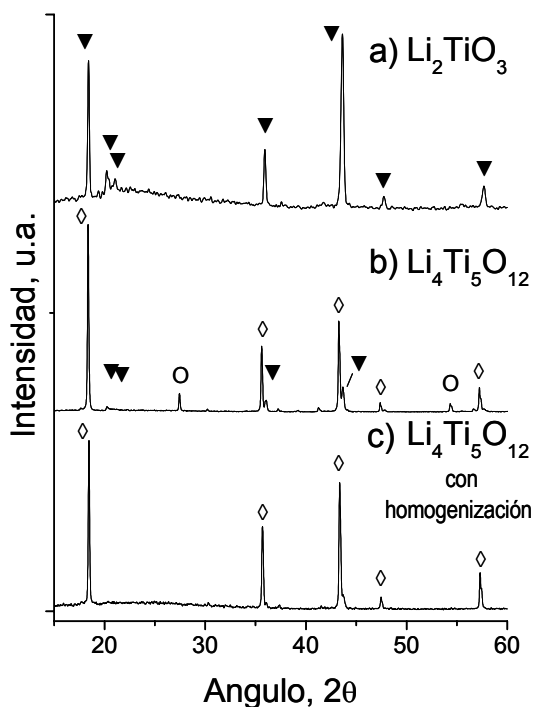


Fig. 12.- Patrones de DRX de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . a)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  obtenido por química del estado sólido, b)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , obtenido por química del estado sólido, c)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , obtenido por química del estado sólido y un proceso previo de homogenización en agua.  $\diamond$   $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\circ$   $\text{TiO}_2$ ,  $\blacktriangledown$  m- $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

### 3.1.2. $\text{LiTiO}_2$ y $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .

Por otra parte, las síntesis de los compuestos con valencia promedio de  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{3.5+}$  fueron realizadas también por química del estado sólido pero al vacío, para evitar la oxidación completa del titanio (ver sección 2.1.2). Se comparó la tarjeta JCPDS 16-0223 con el difractograma del  $\text{LiTiO}_2$  sintetizado. La comparación mostró la fase deseada, sin que haya trazas de alguno de los reactivos. El fondo del mismo sufrió un aumento debido a la presencia de una fase no cristalina, de la cual no se puede averiguar su composición, (Fig. 13). Este aumento del fondo puede deberse a la formación de un producto no cristalino, o los cristales son muy pequeños menores a  $30 \text{ \AA}$ , haciendo imposible su detección por DRX.

En contraparte, el difractograma correspondiente a la síntesis del  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  muestra la obtención del compuesto deseado al compararlo con la tarjeta JCPDS 82-2318, pero también se observa la presencia de aproximadamente 5 % de la fase metaestable  $\text{Li}_{0.74}\text{Ti}_3\text{O}_6$ , tarjeta JCPDS 88-0416, como impureza, Fig. 13.

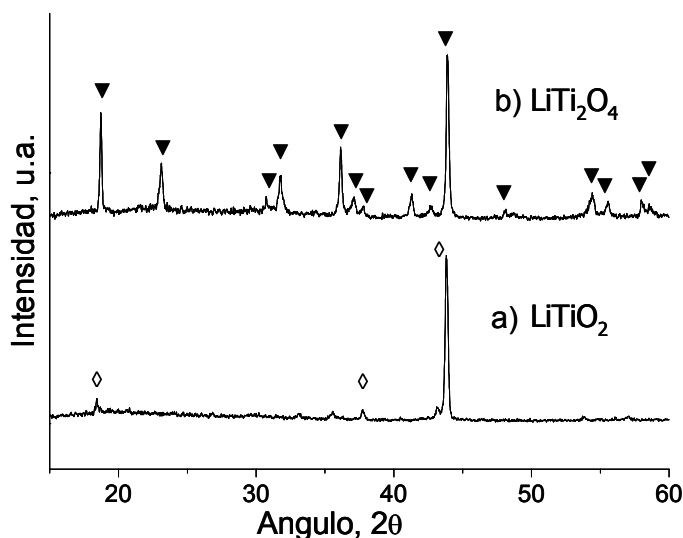


Fig. 13.- Patrones de DRX del  $\text{LiTiO}_2$  y  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . a)  $\text{LiTiO}_2$  obtenido por química del estado sólido al vacío, b)  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , obtenido por química del estado sólido al vacío.  $\diamond$   $\text{LiTiO}_2$ ,  $\blacktriangledown$   $m\text{-LiTi}_2\text{O}_4$ .

### 3.1.3. $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ .

Para la obtención de la fase  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ , se usó un método de similar al utilizado en la síntesis del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (sección 2.1.3). Se realizaron pruebas con diferentes relaciones de Li-Na; 1.9-0.1, 1.8-0.2 y 1.75-0.25, para encontrar el límite de solubilidad de sodio en la estructura cristalina del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Los difractogramas de las diferentes relaciones Li-Na son mostrados en la Fig. 14.

La forma de los picos y la posición de éstos en los patrones del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{TiO}_3$  y  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3$  no muestran diferencias, indicando que el sodio incorporado ocupa las posiciones de los átomos de litio dentro de la estructura cristalina. Por el contrario, en el difractograma de la relación Li-Na = 1.75-0.25 aparecen picos correspondientes a la fase,  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  tarjeta JCPDS 52-1814, de aproximadamente 4 % en volumen. Por lo tanto, se concluyó que, de las diferentes relaciones de Li-Na realizadas, el límite de solubilidad del sodio en el metatitanato de litio, corresponde a la siguiente fórmula  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3$ .

Este límite de solubilidad es similar al reportado para el zirconato de litio,  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{ZrO}_3$ ,<sup>76</sup> indicándonos que la relación de tamaños atómicos entre el sodio y el litio permite que 10 % de los átomos de litio puedan ser reemplazados por sodio sin que se altere la estructura cristalina.

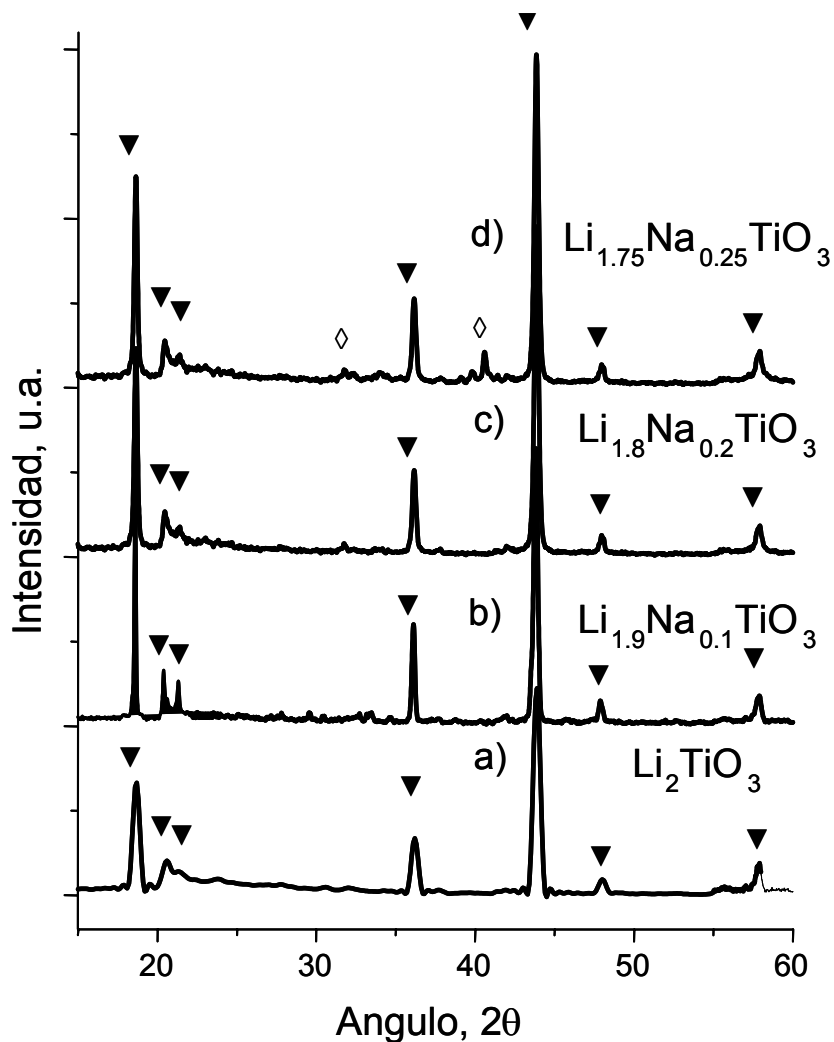


Fig. 14.- Patrones de DRX de la solución sólida  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ . a)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , b)  $\text{Li}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{TiO}_3$ , c)  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3$  y d)  $\text{Li}_{1.75}\text{Na}_{0.25}\text{TiO}_3$ . ◇  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ▼  $m\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ .

### 3.2. Captura de $\text{CO}_2$ en el óxido de litio, $\text{Li}_2\text{O}$ .

Antes de iniciar los estudios de captura de  $\text{CO}_2$  en los titanatos de litio. Se realizó un estudio sobre el  $\text{Li}_2\text{O}$  que es un cristal mucho menos complejo. Todo esto, para comprender mejor los mecanismos de captura de  $\text{CO}_2$  en los cerámicos de litio. Se evaluaron la velocidad de captura de  $\text{CO}_2$  y el mecanismo de reacción. También, se caracterizó la estructura cristalina y la morfología antes y después de los estudios dinámicos e isotérmicos. Finalmente, se propone un modelo de captura del  $\text{CO}_2$ .

#### 3.2.1 Análisis termogravimétrico.

Inicialmente, se realizó un análisis termogravimétrico del óxido de litio en un flujo de  $\text{CO}_2$ , Fig. 15. El termograma exhibe dos etapas, en las cuales las ganancias de peso se atribuyen a la reacción entre el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{Li}_2\text{O}$ . En la primera etapa hubo un primer incremento de peso de aproximadamente 14.3 %, en el



intervalo de temperatura de 190°C a 400°C. Alrededor de 600°C, empieza la segunda etapa donde el aumento de peso se aceleró drásticamente hasta alcanzar una ganancia de peso de 226 % a 710°C, la cual debe corresponder a una ganancia de 0.723 moles de CO<sub>2</sub> por cada mol de Li<sub>2</sub>O. Entre 710°C y 900°C, se observó una pérdida total de peso de 10 %. Aquí hay una diferencia con los termogramas reportados del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> donde a temperaturas altas existe una pérdida de peso correspondiente a la desorción del CO<sub>2</sub> aún en una atmósfera de CO<sub>2</sub> como en este caso.<sup>28,33</sup>

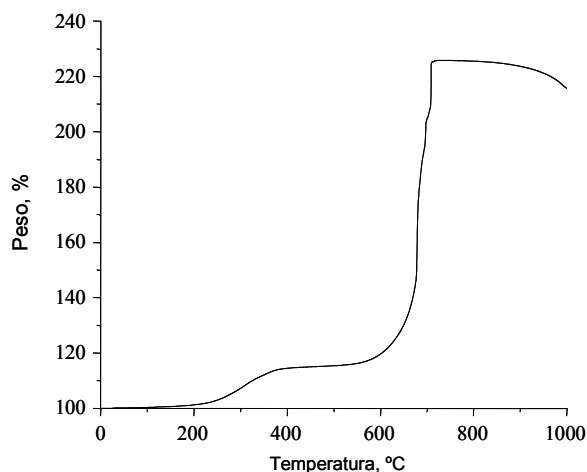


Fig. 15.- Análisis termogravimétrico de Li<sub>2</sub>O en un flujo de CO<sub>2</sub>.

Posteriormente, se realizó un estudio más detallado con isotermas a las siguientes temperaturas, 200°C, 300°C, 500°C, y 600°C, Fig. 16. Las temperaturas fueron elegidas para obtener información de cada una de las etapas observadas en el análisis dinámico. Todas las isotermas tienen una pérdida inicial del peso antes de los 6 minutos, la cual puede asociarse a la pérdida de humedad. Las curvas a 200°C y 300°C muestran un comportamiento exponencial sin alcanzar el límite de convergencia. A 300°C, la cinética de captura del CO<sub>2</sub> es más rápida debido al incremento de temperatura. La isoterma de 500°C muestra a tiempos cortos una ganancia de peso de 14 %, después disminuye la velocidad de captura con una ganancia de sólo 2 % en 100 min. La curva a 600°C muestra un comportamiento similar al inicio, llegando a una ganancia de 14 % a 40 min, se estabiliza por 10 min y después se acelera la cinética hasta tener una ganancia neta de 124 % a los 150 min de tratamiento. Esta aceleración puede asociarse al incremento del desplazamiento cuadrático medio del litio en el Li<sub>2</sub>O. El desplazamiento cuadrático del litio se incrementa drásticamente a 600°C tanto en el Li<sub>2</sub>O como en otros cerámicos como se indica en la literatura.<sup>30,78</sup>

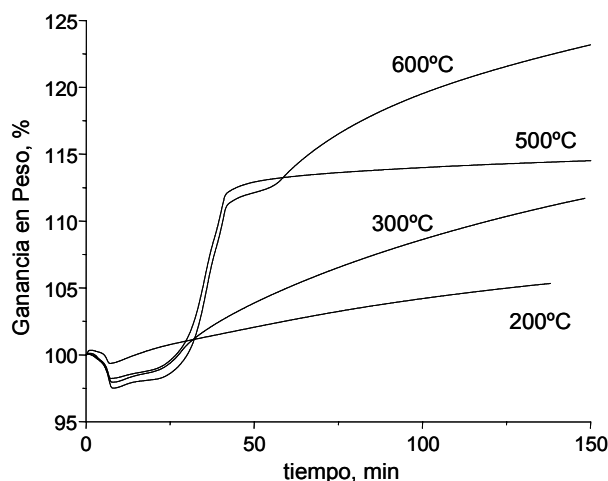


Fig. 16.- Isotermas de la captura de CO<sub>2</sub> por Li<sub>2</sub>O a varias temperaturas.

### 3.2.2. Difracción de Rayos X.

Se realizó un análisis por DRX de los productos finales de las isotermas realizadas a 300 °C, 500°C y 600°C en la atmósfera de CO<sub>2</sub>, Fig. 17. El difractograma del Li<sub>2</sub>O utilizado para el análisis muestra ser un compuesto puro y cristalino, con un pequeño pico correspondiente a la formación del hidróxido de litio, LiOH, la cual se atribuye a la absorción de H<sub>2</sub>O, al exponer la muestra al ambiente. El patrón de la muestra tratada a 300°C muestra la formación de pequeñas cantidades de carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La formación del carbonato nos indica que el proceso de captura se lleva a cabo mediante una reacción química entre el CO<sub>2</sub> y el Li<sub>2</sub>O. Ec. 13. Por lo tanto, el proceso que se está llevando a cabo es una absorción, del tipo de la quimisorción, puesto que la reacción no está únicamente limitada a la superficie, sino que también se realiza en el volumen de las partículas.



Los patrones de difracción de los productos tratados a 500°C y 600°C, muestran cómo la cantidad quimisorbida depende de la temperatura de tratamiento. Estas muestras presentan picos de LiOH debido a la exposición de las muestras al ambiente. Inclusive, una muestra expuesta al aire, a temperatura ambiente por 22 días, tuvo una ganancia de 90.9% en peso debido a la formación del carbonato de litio, indicando la alta reactividad del Li<sub>2</sub>O con el CO<sub>2</sub>.

Podemos deducir que el proceso de captura de CO<sub>2</sub> depende de dos mecanismos. La primera ganancia de peso observada en la Fig. 15, corresponde a la quimisorción del CO<sub>2</sub> ocurrida de forma superficial. Una vez saturada la superficie el proceso se detiene reactivándose a 600°C, indicando que éste está relacionado con el bulto. Hay dos posibles explicaciones, que a 600°C se inicie la difusión del CO<sub>2</sub> o del litio a través de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formada en la superficie.

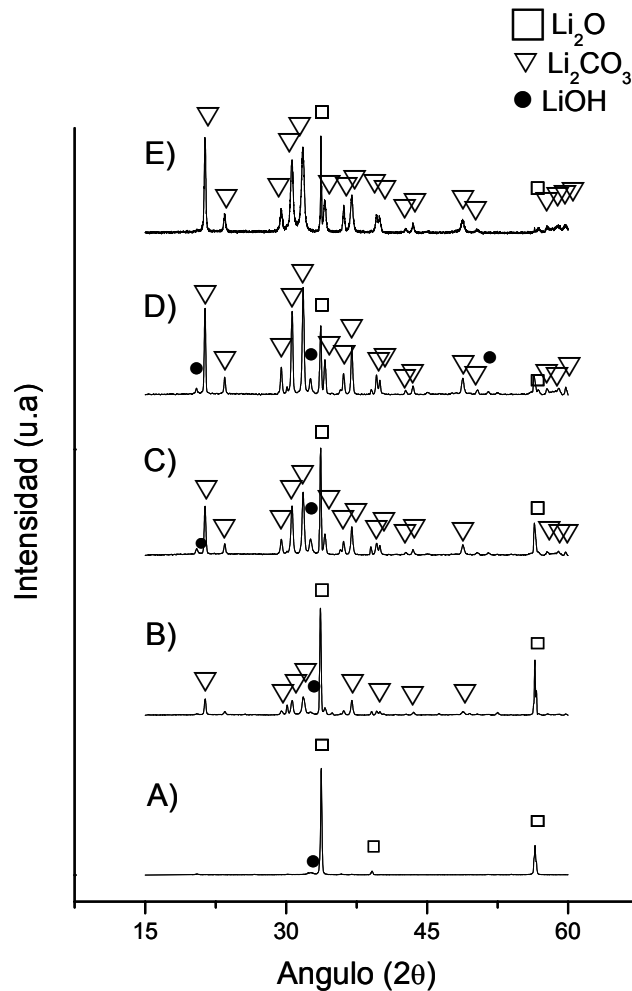


Fig. 17.- Patrones de DRX de las muestras de  $\text{Li}_2\text{O}$ : A) la muestra sin tratamiento, B) A  $300^\circ\text{C}$  por 2 h en un flujo de  $\text{CO}_2$ , C) A  $500^\circ\text{C}$  por 2 h en un flujo de  $\text{CO}_2$ , D) A  $600^\circ\text{C}$  por 2 h en un flujo de  $\text{CO}_2$ , y E) A temperatura ambiente en aire por 22 días.

En principio la molécula de  $\text{CO}_2$  es muy grande y su difusión sería difícil. Además, la temperatura de  $600^\circ\text{C}$  concuerda con el incremento del desplazamiento cuadrático calculado para el litio, tanto en el  $\text{Li}_2\text{O}$  como en otros cerámicos.<sup>30,78</sup> Por lo tanto, se propone que el litio es el elemento que se difunde. Finalmente a  $710^\circ\text{C}$  bajo una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , se alcanza un metaequilibrio entre la quimisorción del  $\text{CO}_2$  y la disociación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , a diferencia de los cerámicos de litio, donde a esa temperatura se favorece la recuperación del cerámico de litio.

### 3.2.3. Microscopía electrónica.

El análisis de microscopía electrónica de barrido mostró que las partículas de  $\text{Li}_2\text{O}$  antes de la quimisorción de  $\text{CO}_2$  son densas y con una superficie relativamente áspera, Fig. 18a. Las partículas están formadas por aglomerados con un tamaño entre  $30\mu\text{m}$  y  $40\mu\text{m}$ . Después del tratamiento de quimisorción del

CO<sub>2</sub>, se observa inicialmente la formación de escamas en la superficie. Posteriormente, las partículas estallaron, y mostraron fracturas y grietas superficiales, Fig. 18b. El agrietamiento en la superficie de las partículas observadas en MEB se puede atribuir a la formación del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

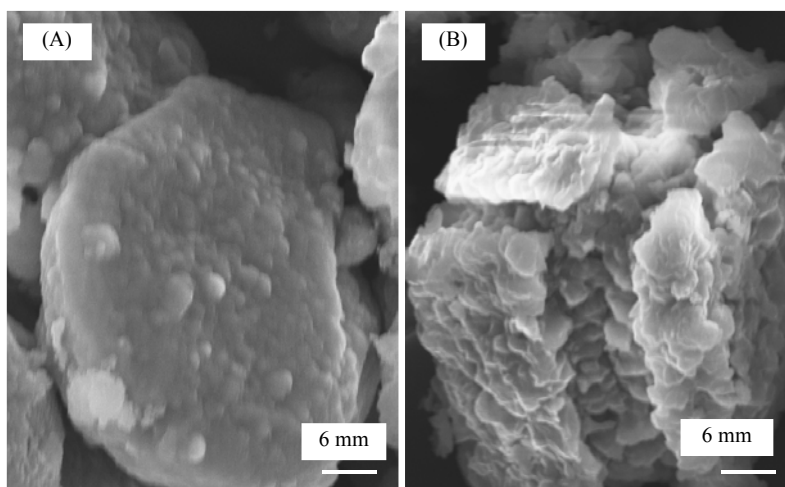


Fig. 18.- Análisis MEB de Li<sub>2</sub>O. A) Antes del tratamiento, y B) A 600°C por 2 h en un flujo de CO<sub>2</sub>.

Al existir una diferencia en los volúmenes molares ocupados, una valoración simple muestra que el volumen molar del Li<sub>2</sub>O es de 11.5 cm<sup>3</sup>/mol, mientras que el volumen molar del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es de 28.46 cm<sup>3</sup>/mol; por lo tanto, el aumento de volumen es de 246.6%, originando la formación de las grietas. Además, el mismo carbonato de litio actúa como cuña y aumenta el tamaño de las grietas en las partículas.

### 3.2.4. Análisis cinético.

Se realizó un ajuste cinético de los datos obtenidos en las isotermas para poder establecer los parámetros de quimisorción de CO<sub>2</sub> y difusión de litio. Al graficar el  $\ln [Li_2O]_{superf}$  en función del tiempo (t), se puede observar un comportamiento lineal en las isotermas realizadas a 200°C y 300°C, Fig. 19.

La Ecuación que representa este comportamiento lineal es la siguiente:

$$\ln [Li_2O]_{superf} = -kt \quad (14)$$

Donde  $k$  es la constante de reacción,  $t$  es el tiempo y  $[Li_2O]_{superf}$  es la concentración molar del Li<sub>2</sub>O que se encuentra en la superficie, la cual al tiempo cero corresponde a 9% del Li<sub>2</sub>O total. Derivando la ecuación anterior:

$$\frac{1}{[Li_2O]_{superf}} d[Li_2O]_{superf} = -kdt \quad (15)$$

$$-d[Li_2O]_{superf}/dt = k[Li_2O]_{superf} \quad (16)$$

Esto indica que la quimisorción es una reacción de primer orden respecto al Li<sub>2</sub>O, Ec. (16).

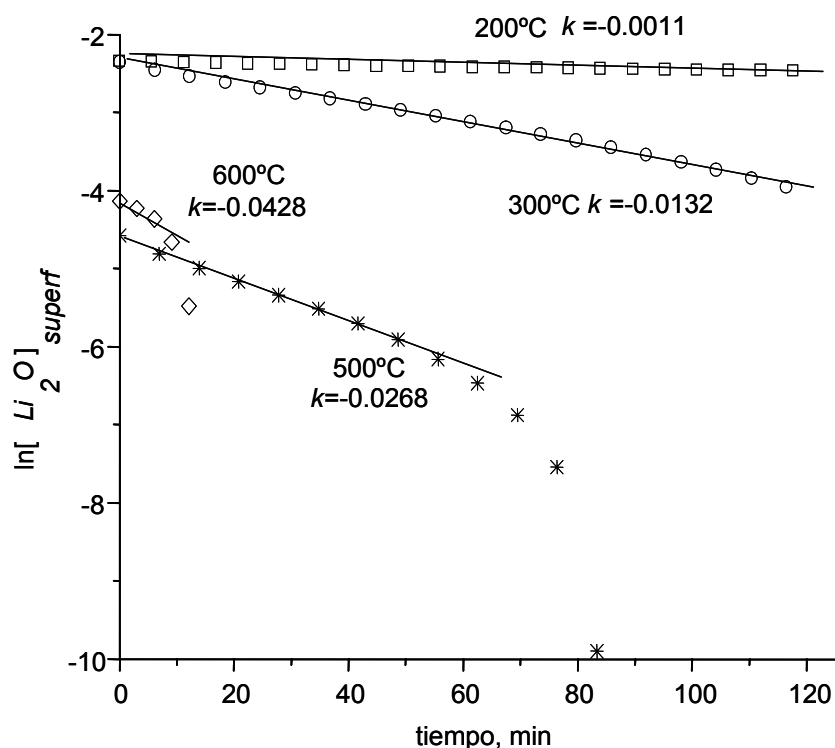


Fig. 19.- Gráfico del  $\ln [Li_2O]_{superf}$  vs tiempo. Se indica, el ajuste lineal de las curvas.

No obstante, a 500 y 600°C, los datos ajustan linealmente sólo a tiempos cortos, debido a que la difusión del litio es el factor limitante a tiempos largos, Fig. 19.

La velocidad de la quimisorción depende solamente de las concentraciones de los reactivos. Al realizar la regresión lineal de los datos de las cuatro temperaturas de análisis, se obtienen los valores de las constantes de velocidad de reacción, Tabla 2.

Tabla 2.- Constantes cinéticas ( $k$ ) para la reacción superficial entre el  $Li_2O$  y  $CO_2$ , en función de la temperatura.

Temperatura, °C	Constante de reacción, $k$ ( $s^{-1}$ )	Correlación, $R^2$
200	0.0011	0.992
300	0.0132	0.996
500	0.0268	0.998
600	0.0428	0.974

Como se puede apreciar el valor de  $k$  aumenta proporcionalmente con la temperatura, por lo que se puede afirmar que el proceso de quimisorción del  $CO_2$  en la superficie de las partículas de  $Li_2O$  es dependiente de la temperatura. Además, si el logaritmo natural de los valores de las constantes de reacción es linealmente dependiente al inverso de temperatura, estos datos deberían ajustarse con la teoría cinética de Arrhenius, Ec. 17.

$$k = k_0 \exp^{-E_a/RT} \quad (17)$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación de la quimisorción de  $CO_2$ ,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es

la temperatura absoluta,  $k$  es la constante de reacción en función de la temperatura y  $k_0$  es la constante de reacción global. Efectivamente, al graficar  $\ln k$  vs  $1/T$  se observó que el comportamiento es lineal, y por lo tanto, ajusta a la teoría de Arrhenius. El valor de la energía de activación obtenido de la regresión lineal es igual a  $E_a = 213.22$  kJ/mol, Fig. 20.

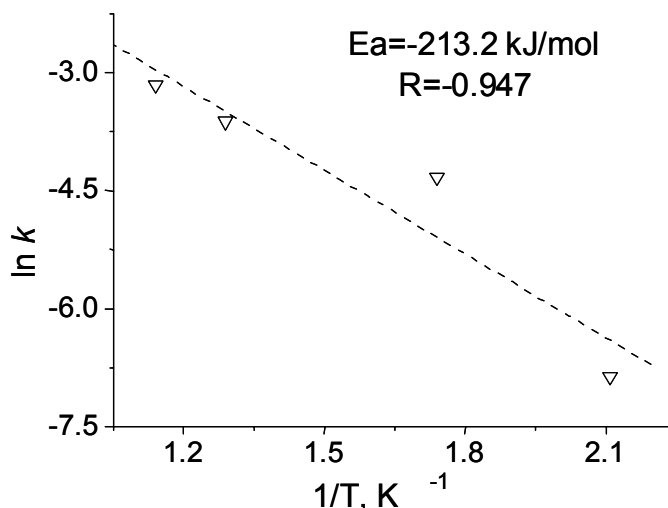


Fig. 20.- Diagrama  $\ln k$  vs  $1/T$ , de acuerdo con la teoría cinética de Arrhenius.

Para analizar la segunda parte del proceso, la difusión de litio, es importante utilizar un modelo de difusión pues este mecanismo es el proceso limitante de la quimisorción. Por lo tanto, de los modelos difusionales reportados en la literatura, se escogió uno que se adaptara a los datos y a la geometría del problema.<sup>79</sup> El modelo escogido fue el de una esfera en la cual se produce una reacción química controlada por el movimiento de la interfase de la superficie hacia el interior de la partícula, el cual se describe con la ecuación siguiente:

$$k_D t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (18)$$

donde  $k_D$  es la constante de difusión,  $t$  es el tiempo y  $\alpha$  la fracción del óxido de litio que ya reaccionó con el  $CO_2$ .

Se evaluaron los datos a tiempos largos de las isotermas a  $500^\circ C$  y  $600^\circ C$  de acuerdo con este modelo, se graficó en función del tiempo el comportamiento de  $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ , Fig. 21. Como se puede observar en la figura el ajuste obtenido fue bastante bueno. Por medio de la regresión lineal se obtuvieron las constantes de difusión a cada temperatura de análisis,  $k_D^{500^\circ C} = 2,38 \times 10^{-5} s^{-1}$  y  $k_D^{600^\circ C} = 3,5 \times 10^{-4} s^{-1}$ , observándose una diferencia de un orden de magnitud entre los dos valores. Esta diferencia indica que el proceso de difusión a  $600^\circ C$  es 10 veces más rápido. Por lo tanto, la difusión de litio está determinada por la temperatura, lo cual concuerda con el incremento del desplazamiento cuadrático medio del litio reportado en la literatura.<sup>30,78</sup>

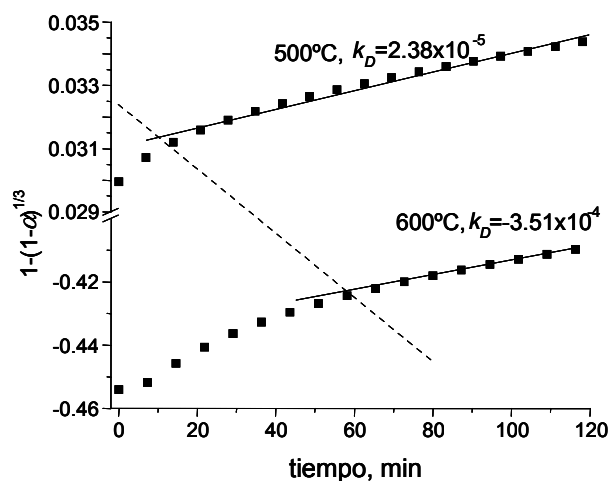


Fig. 21.- Gráfica de  $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$  vs tiempo, a 500°C y 600°C.

Resumiendo, el proceso de captura del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{O}$  es un proceso de quimisorción, el cual se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa está controlada por una reacción de quimisorción de primer orden, la cual se lleva a cabo en la superficie de las partículas, dando origen a la formación de una capa superficial de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en forma de escamas sobre la superficie. Esta reacción depende de la temperatura y sigue un comportamiento igual al modelo cinético de Arrhenius, con un valor de la energía de activación de  $E_a = -213.22 \text{ kJ/mol}$ . La segunda etapa está controlada por la difusión de litio a través de la capa formada de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , la cual matemáticamente puede describirse como un modelo difusional controlado por el movimiento de una interfase de la superficie hacia adentro en partículas esféricas.

La difusión es promovida por la temperatura, y como en un cristal de  $\text{Li}_2\text{O}$ , el desplazamiento cuadrático medio del litio se incrementa considerablemente a temperaturas superiores a 600°C, el valor de la constante de difusión a 600°C es 10 veces mayor al valor obtenido a 500°C, y esto se refleja en que el mayor incremento de peso sucede entre 600°C y 710°C. El límite de temperatura de la quimisorción es 710°C, debido a que se forma un metaequilibrio entre el  $\text{CO}_2$  quimisorbido y la disociación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Además, la diferencia de volumen entre el  $\text{Li}_2\text{O}$  y el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  formado origina una gran presión, por lo que las partículas explotan y se forman grietas en el material, lo cual se resumió con el siguiente modelo, Fig. 22.<sup>80</sup> Este modelo es similar al modelo propuesto por J.I. Ida<sup>24</sup> para el zirconato de litio, pero con una capa solamente, pues no existe la formación de otra fase diferente al carbonato, como el  $\text{ZrO}_2$  o el  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , durante la reacción del litio con el  $\text{CO}_2$ .

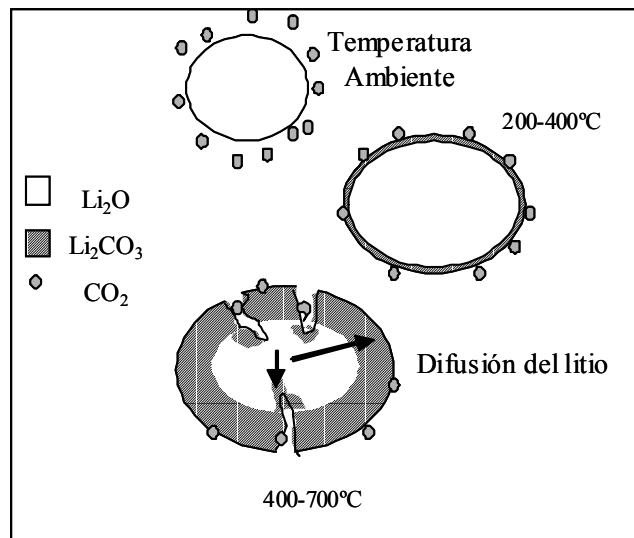


Fig. 22.- Esquema del mecanismo de quimisorción de CO<sub>2</sub> en Li<sub>2</sub>O.

### 3.3. Titanatos de litio.

En esta sección se midió la capacidad de los titanatos de litio de capturar CO<sub>2</sub>. Además, se estudió la estabilidad térmica y química de los titanatos de litio.

#### 3.3.1. Capacidad de Captura CO<sub>2</sub>.

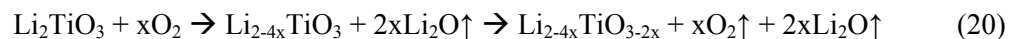
Aquí se describen los resultados de los estudios realizados sobre los titanatos de litio para medir el CO<sub>2</sub> capturado en función de la temperatura. Dos técnicas de caracterización fueron usadas, análisis termogravimétricos y espectroscopia infrarroja.

##### 3.3.1.1. Análisis termogravimétrico.

Primeramente, se analizaron los cuatro diferentes titanatos de litio sintetizados en una atmósfera de aire, Fig. 23. El comportamiento de cada uno de los cerámicos fue distinto. El Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> muestra una pérdida de peso aproximada de 3% entre 700°C y 800°C. Esta pérdida de peso esta asociada a la sublimación del litio en forma de óxido de litio (Li<sub>2</sub>O). El mecanismo de sublimación puede ser por descomposición del metatitanato en óxido de litio y óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), Ec (19).



Otro mecanismo potencial es la reacción del litio con el O<sub>2</sub> del aire, consecuentemente se produce un exceso de oxígeno que se libera a la atmósfera, Ec. (20).





El termograma indica la sublimación de 0.11 moles de  $\text{Li}_2\text{O}$  por mol de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . El  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  muestra que es térmicamente más estable que el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , al no tener pérdida aparente de peso en todo el intervalo de temperatura.

El comportamiento de los titanatos de litio con titanio reducido fue muy diferente como era de esperarse. El  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  tiene una pérdida de 6.6% de peso entre 300 y 600°C. En este caso, es importante indicar que el compuesto originalmente tiene un porcentaje en peso de litio de 4.164% y la pérdida de peso es mayor a este porcentaje indicando que hay pérdida parcial de oxígeno, Ec. (21). A pesar de las temperaturas usadas, el porcentaje de peso perdido indica que no hay una oxidación completa del titanio. Posiblemente, la oxidación del titanio sólo se lleve a cabo en la superficie de las partículas y en el interior de las mismas se conserve un núcleo con algunos átomos de titanio de valencia 3+. El mecanismo de sublimación del litio puede ser cualquiera de los mecanismos indicados en el análisis termogravimétrico del metatitanato de litio.

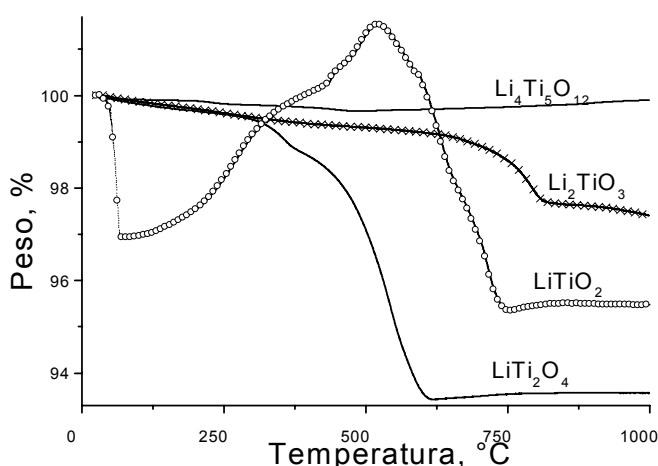
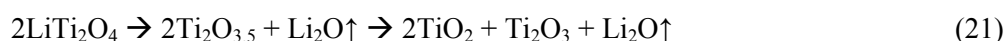
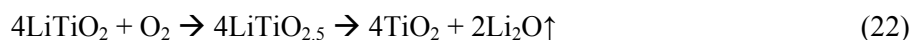


Fig. 23.- Análisis termogravimétrico en aire a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, de los cerámicos de titanio y litio sintetizados.

La curva correspondiente al  $\text{LiTiO}_2$  muestra una pérdida de 3% antes de los 50°C, posteriormente el material empieza a ganar 4.5% entre 100°C y 500°C, para finalmente perder 6.14% en peso entre 500°C y 725°C. La composición inicial de este cerámico es de 8% de Li, 55.15% de Ti y 36.85% de O. La primera pérdida de peso corresponde a la humedad, la cual puede haber sido adquirida al entrar en contacto con el ambiente. La ganancia de peso se puede asociar a la oxidación del  $\text{Ti}^{3+}$  con el oxígeno del aire, para lo cual la difusión del oxígeno dentro de la estructura es necesaria, Ec (22).

La capacidad de captar agua y oxígeno del  $\text{LiTiO}_2$  indica la pobre estabilidad de este compuesto comparada con la del  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , debido a que el  $\text{LiTiO}_2$  contiene un porcentaje de litio mayor así como a las diferencias estructurales entre estos dos compuestos de titanio reducido. La pérdida de peso final se debe a la sublimación de aproximadamente el 63% del litio total presente en la estructura, Ec (22).



Después de observar el comportamiento de los cerámicos con la temperatura en una atmósfera de aire, se procedió a hacer el mismo experimento pero en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , Fig. 24. Contradictoriamente a lo planteado en la hipótesis original de este trabajo, no se observó ganancia de peso alguna. El estudio termodinámico, realizado en la sección 1.4, indicaba que la reacción entre el metatitanato de litio y el  $\text{CO}_2$  era factible, por lo que era de esperarse una ganancia de peso, que no se observó. Las causas de que no se observe una ganancia de peso podrían ser varias. Una posibilidad es que la cinética de reacción sea muy lenta, y otra que el proceso difusivo del litio no se esté llevando a cabo.

Analizando cada uno de los termogramas, se observa que la curva correspondiente al  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  sólo muestra una pérdida total de 0.9% durante el experimento. La sublimación del litio es más lenta por la ausencia de oxígeno en la atmósfera de  $\text{CO}_2$ , siendo necesario que el litio tome el oxígeno de la estructura cristalina para sublimarse en forma de  $\text{Li}_2\text{O}$ , Ec. (23). El titanato dopado con sodio,  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3$ , no presenta ganancia de peso alguna, pero tampoco pérdida de peso. Por lo tanto, el sodio inhibe la sublimación del litio. El sodio es un ión más grande que el litio, lo cual debería favorecer la difusión del litio, a menos que una capa de  $\text{CO}_2$  se esté adsorbiendo en la superficie de las partículas impidiendo la sublimación del litio.

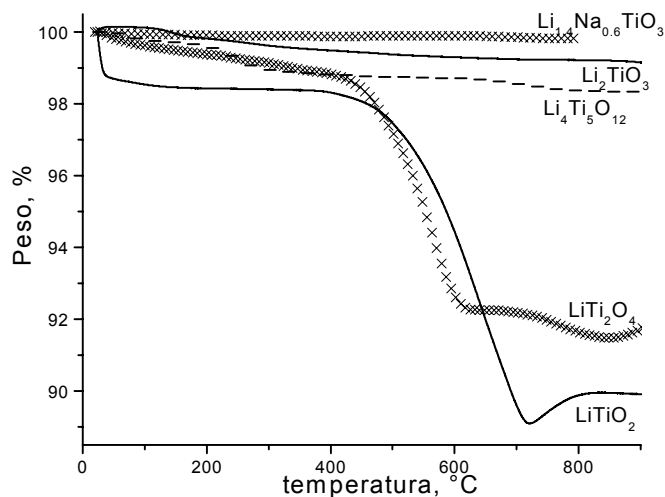
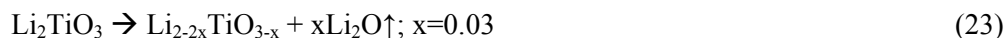
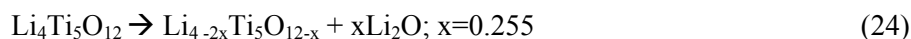


Fig. 24.- Análisis termogravimétrico de los diferentes titanatos de litio bajo una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , vel. calentamiento  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

El  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  muestra una pérdida de peso mayor en comparación con el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , o con el termograma de la espinela en aire, Ec. (24). La curva refleja una pérdida aproximada de 1% entre  $200^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ , la cual no se observa en aire. Tal vez la capa de  $\text{CO}_2$  sorbida sobre las partículas es menos homogénea al existir una menor cantidad de litio y no impide la sublimación del litio.



Analizando los termogramas de los otros cerámicos, se observa cómo el  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  tiene una pérdida de 7.66% en peso entre 100°C y 600°C. Este valor es mayor a la pérdida sufrida en aire. En este caso, el litio se sublima con el oxígeno de la estructura, y al no haber oxígeno en el aire el titanio no se oxida, Ec. (25).



La curva correspondiente al  $\text{LiTiO}_2$  muestra una pérdida de 1.26% antes de los 50°C y posteriormente pierde 10.90% en peso entre 500°C y 725°C. La primera pérdida de peso corresponde a la humedad. La segunda pérdida de peso es la sublimación del litio en conjunto con el oxígeno de la estructura, Ec. (26).



### 3.3.1.2 Absorción Infrarrojo.

Tal y como se describió en el estudio realizado con el  $\text{Li}_2\text{O}$ , para poder llevar a cabo la captura de  $\text{CO}_2$  en este tipo de materiales, se requiere de dos fenómenos: la reacción química entre el Li y el  $\text{CO}_2$  en la superficie de las partículas y la difusión de litio a la superficie a través de la capa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  formada.<sup>80</sup> En el caso de los titanatos de litio, es necesario examinar cual es el proceso que está impidiendo la captura del  $\text{CO}_2$ : la reacción en superficie o el proceso difusivo. Para saber si existe, o no, algún tipo de sorción de  $\text{CO}_2$  en la superficie de los titanatos de litio, se realizó un estudio por espectroscopia Infrarroja lejana, IR.

Se obtuvo el espectro del  $\text{TiO}_2$ , del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y de la fase dopada  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3$ , antes de exponerlos a una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , Fig. 25.

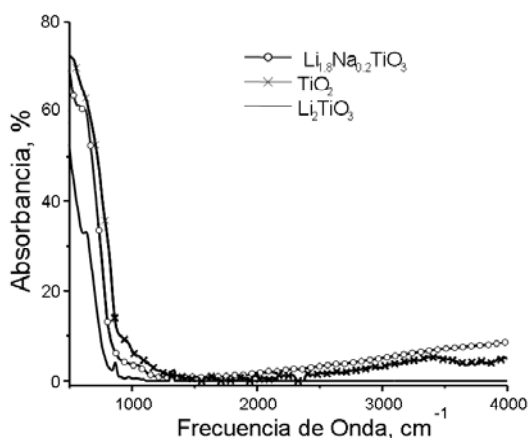


Fig. 25.- Espectroscopia de Infrarrojo lejano para el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3$  antes de ser expuestos a una atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

Para este análisis, las muestras fueron expuestas al vacío para eliminar los gases adsorbidos en la superficie, (sección 2.5.5). Los espectros de IR para el  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y para la fase dopada  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3$  muestran solamente bandas de absorción entre 500 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones de los

enlaces metal-oxígeno. Es importante señalar que en el intervalo de 1000 y 2500  $\text{cm}^{-1}$ , en el cual aparecerían los enlaces C-O, no se observa ninguna señal.

A continuación, los tres compuestos fueron colocados bajo una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , para posteriormente colocarlos al vacío para eliminar el  $\text{CO}_2$  adsorbido en la superficie y así analizar sólo el  $\text{CO}_2$  absorbido en la superficie de las partículas. Los espectros de los gases absorbidos se muestran en la Fig. 26. La curva correspondiente al  $\text{TiO}_2$  no muestra ningún cambio, como era de esperarse, por lo cual se concluye que el  $\text{CO}_2$  no se absorbió en la superficie. En el caso del metatitanato de litio se observa la aparición de una banda alrededor de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , la cual está reportada en la literatura como una banda debida a la presencia del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , indicando que el  $\text{CO}_2$  fue quimisorbido en la superficie de las partículas. En el espectro correspondiente a la fase dopada con sodio se detectó una banda a 1150  $\text{cm}^{-1}$  y otra a 2400  $\text{cm}^{-1}$ , estas bandas corresponden al  $\text{CO}_2$  absorbido, pero como el sodio origina algún otro tipo de interacción química pues la energía del enlace cambió originando una disminución en la frecuencia de onda..

La aparición de estas bandas de absorción debidas al  $\text{CO}_2$  absorbido sobre las partículas, indica que la reacción química entre el  $\text{CO}_2$  y el litio sí se está llevando a cabo, Ec (7). Para que esta reacción se lleve a cabo existen varias reacciones intermedias entre las que se encuentra la activación del litio, Ec. (27).



La velocidad de esta reacción es limitada por la difusión del litio a la superficie de la partícula. La falta de ganancia de peso en los análisis de TGA indica que la energía de activación de esta reacción debe ser muy grande y por eso esta reacción no se esta llevando a cabo. Por este motivo, solamente los iones de litio presentes en la superficie de las partículas están formando enlaces con el  $\text{CO}_2$  y formando una capa monomolecular, e inhibiendo la sublimación del litio en el metatitanato de litio con y sin dopar.

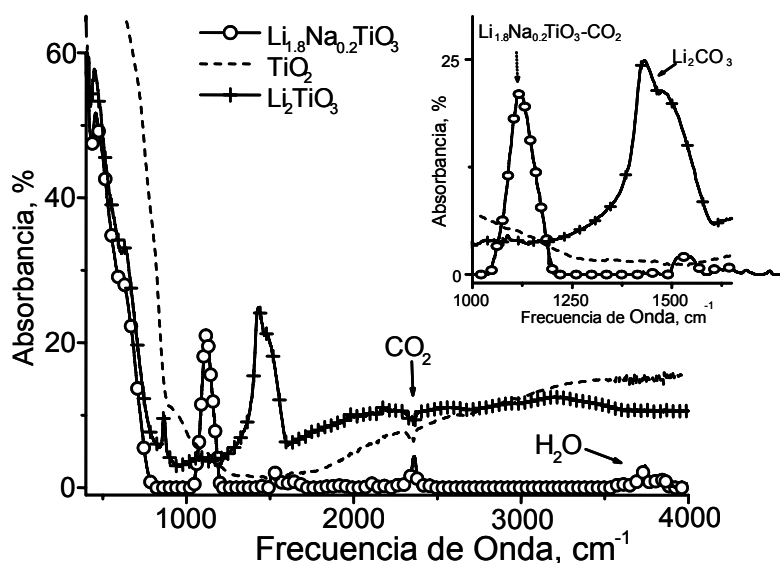
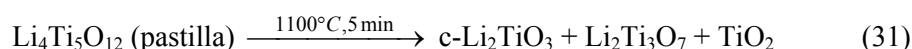
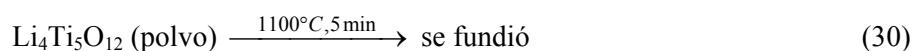
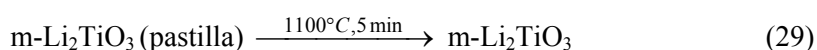
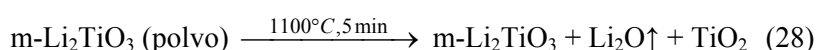


Fig. 26.- Absorción de Infrarrojo lejano para el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3$  después de ser expuestos a una atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

### 3.3.2. Estabilidad térmica.

En un proceso industrial, los gases de combustión pueden alcanzar temperaturas superiores a 1000°C, motivo por lo cual se planeó el estudio del comportamiento térmico de los titanatos de litio en estas condiciones. Con base en los termogramas realizados en aire (sección 3.3.1.1) se concluyó que el  $\text{LiTiO}_2$  y el  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  son inestables a altas temperaturas, debido a la considerable pérdida de litio por sublimación. Por lo tanto, sólo se diseñó una serie de experimentos para analizar la estabilidad térmica del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a temperaturas mayores de 1000°C.

Primeramente, se hicieron pruebas preliminares a estos cerámicos en dos formas: como pastillas y como polvo. Los experimentos se realizaron a 1100°C por diferentes tiempos, obteniendo los siguientes resultados (las reacciones no están balanceadas puesto que dependen del porcentaje de cambio).



Es importante mencionar que a altas temperaturas, el diagrama de fases marca la presencia de dos fases de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , una cúbica y otra monoclinica. La cantidad de litio en la fase  $m\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  puede variar entre 7 y 8 %, sin que la estructura sufra una distorsión considerable. Mientras que la fase  $c\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  tiene una composición aproximada de  $\text{Li}_{1.45}\text{TiO}_{2.55}$ , a 1100°C (ver Fig. 7). El difractograma del  $m\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  en polvo denota la formación de una pequeña cantidad de  $\text{TiO}_2$  formado, patrón de DRX no se muestra. La presencia del  $\text{TiO}_2$  se puede atribuir a la sublimación del litio en forma de  $\text{Li}_2\text{O}$ . En forma de pastilla, este fenómeno no se observó por la compactación de los polvos haciendo la difusión del litio más lenta. Además, la difusión del oxígeno hacia el interior de la pastilla disminuye considerablemente, por lo tanto la probabilidad de que el litio reaccione con el oxígeno se reduce únicamente a la superficie de la pastilla.

Por otra parte, el diagrama de fases indica que la espinela es un eutectoide que a 973°C se descompone en  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $c\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (metatitanato de litio con estructura cúbica) (ver Fig. 7). Es importante aclarar que el diagrama solamente indica el comportamiento termodinámico de las fases y no su comportamiento cinético. Además, otros factores como la sublimación del litio no son considerados en un diagrama de fases.

Debido a la fusión de la espinela en forma de polvo, todos los estudios cinéticos de la estabilidad térmica fueron realizados en forma de pastilla. El material antes del tratamiento térmico contenía un 8 % de la fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  monoclinica y 3 % de  $\text{TiO}_2$ . El estudio se realizó entre 1000°C y 1100°C con diferentes tiempos de tratamiento.

Los cambios cristalográficos sufridos durante el tratamiento térmico se estudiaron por DRX. Se realizó la comparación de los patrones de difracción de las pastillas tratadas a 1000°C, para conocer la evolución de las diferentes fases cristalinas, Fig. 27. En los primeros 45min de tratamiento, los únicos cambios perceptibles fueron la presencia de la fase c-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y la desaparición de los picos correspondientes a la fase m-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. Después de 5 min más de tratamiento, hay un cambio sustancial, aparecieron picos correspondientes a una fase, que desapareció cuando se alcanza 60 min de tratamiento (Esta fase no coincide con ningún patrón de difracción reportado anteriormente en la base JCPDS). Esta fase desaparece a tiempos mayores de tratamiento, por lo tanto, puede tratarse de una fase intermedia pero inestable. Para descartar que la presencia de estos picos se debiera a la contaminación de las pastillas, se llevó a cabo un estudio de espectroscopia de dispersión de energía, sin encontrar ninguna señal de contaminación.

La fase Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> aparece en el difractograma correspondiente a 55 min, con una intensidad similar a la fase Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. A 60 min de tratamiento, la cantidad de Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> se incrementó convirtiéndose en la fase mayoritaria. Por otro lado, se asumió que la fracción volumétrica de la fase TiO<sub>2</sub> parece ser invariante con respecto al tiempo de tratamiento.

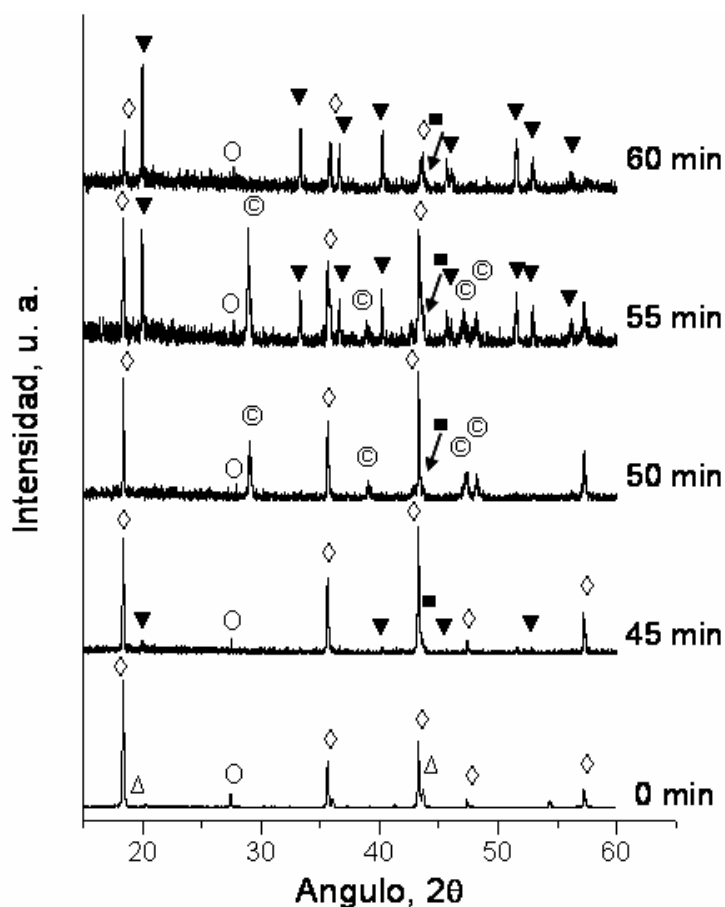


Fig. 27.- Patrones de DRX de las pastillas de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> en función del tiempo de tratamiento térmico a 1000°C. ◇ Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ○ TiO<sub>2</sub>, ▼ Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, ■ c-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Δ m-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, ● desconocida.

Un análisis cuantitativo de los difractogramas se realizó por medio de diagramas tiempo-porcentaje volumétrico, Fig. 28. El porcentaje de fase presente se calculó asumiendo que la intensidad de los picos es función lineal del porcentaje en volumen, puesto que los coeficientes de absorción de rayos X de los compuestos son muy parecidos,  $\mu=111.715$ ,  $114.035$  y  $94.63$  para el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{c-Li}_2\text{TiO}_3$ , respectivamente.

Las curvas mostraron, entre 50 min y 55 min, la descomposición de la espinela con la consecuente formación de la fase  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y el aumento de la fase  $\text{c-Li}_2\text{TiO}_3$ . Al tiempo que se da la mayor parte de estas transformaciones se le llamó tiempo de conversión. Este periodo, involucra que la formación de las nuevas fases depende de que los átomos alcancen cierta movilidad y posición para poder cambiar su estructura cristalográfica, y debe estar restringida por la difusión de los átomos, principalmente de la difusión de litio. Aunque se observó la presencia de la fase  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a tiempos más cortos, la fracción volumétrica formada fue mínima indicando que la transformación sólo es en zonas puntuales del sistema y no en todo el material, como en la transformación en el tiempo de conversión.

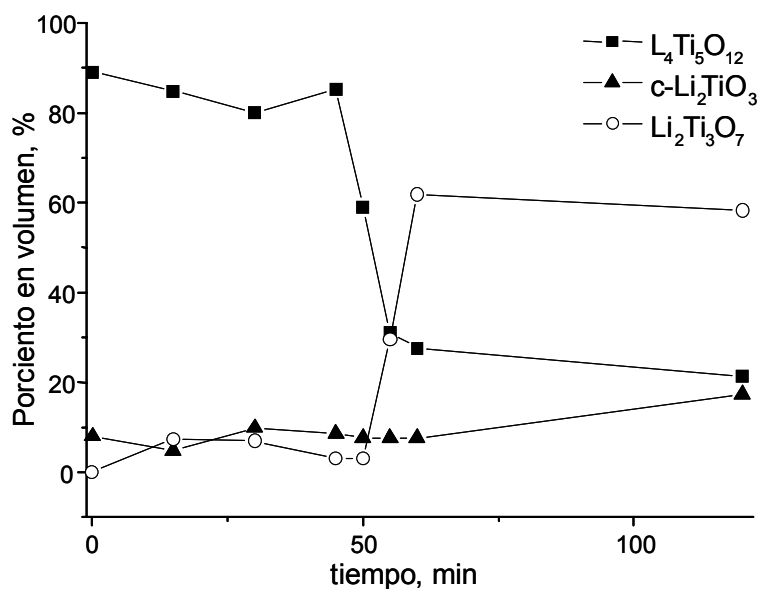


Fig. 28.- Evolución de las fases como una función del tiempo en el tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

En la Fig. 29, se componen los difractogramas de las pastillas tratadas a  $1050^\circ\text{C}$ . La fase  $\text{c-Li}_2\text{TiO}_3$  aparece a 6 min de tratamiento térmico. A 8 min, apareció la fase  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con una intensidad mayor que el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Entre 15 min y 240 min, los picos en general se volvieron más definidos indicando que la cristalinidad de las pastillas mejora. También se observó que la disminución de la intensidad de los picos correspondientes a  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  fue muy lenta. En este caso se observó que la fase  $\text{c-Li}_2\text{TiO}_3$  estaba presente en todos los difractogramas y la intensidad de sus picos de difracción es muy similar en todos.

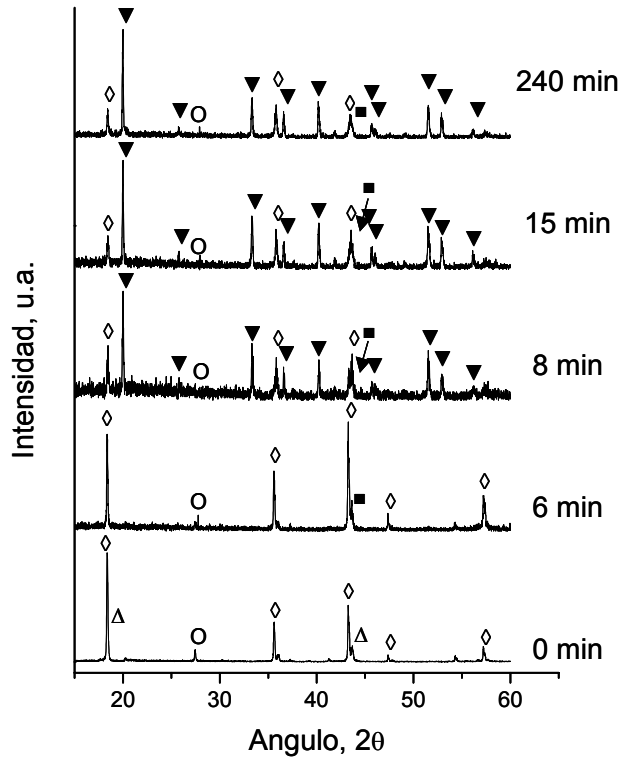


Fig. 29.- Patrones de DRX de las pastillas de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en función del tiempo de tratamiento térmico a  $1050^\circ\text{C}$ .  $\diamond$   $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\circ$   $\text{TiO}_2$ ,  $\blacktriangledown$   $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\blacksquare$   $c\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\triangle$   $m\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\odot$  desconocida.

Se realizó el diagrama de la fracción volumétrica en función del tiempo para el tratamiento a  $1050^\circ\text{C}$ , Fig. 30. En este caso, se observó que la formación de la fase  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  es a 8 min, siendo este tiempo mucho menor de los 55 min del tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$ , indicando que la cinética se ha acelerado considerablemente. La fracción volumétrica de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  es de aproximadamente 22 % a 15 min de tratamiento y sólo disminuye a 20 % después de 240 min de tratamiento, lo cual indica que la cinética de conversión de la fase a esos porcentajes es muy lenta. Esto se debe a que la geometría de la pastilla limita la difusión del litio y por lo tanto al tener zonas ricas en litio, sobretodo en el interior de la pastilla, la desaparición de esta fase es lenta. En la superficie donde la difusión, y consecuentemente la sublimación, de litio es más rápida debe existir una concentración mayoritaria de la fase  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , por lo que se concluye que la reacción siguiente se da en la superficie de la pastilla y después depende de la movilidad del litio a través de la pastilla.



La fase  $c\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  es invariante en función del tiempo. En cambio, la fase  $\text{TiO}_2$  desaparece, lo cual concuerda con el movimiento del litio a través de la pastilla. Las zonas pobres en litio desaparecen.



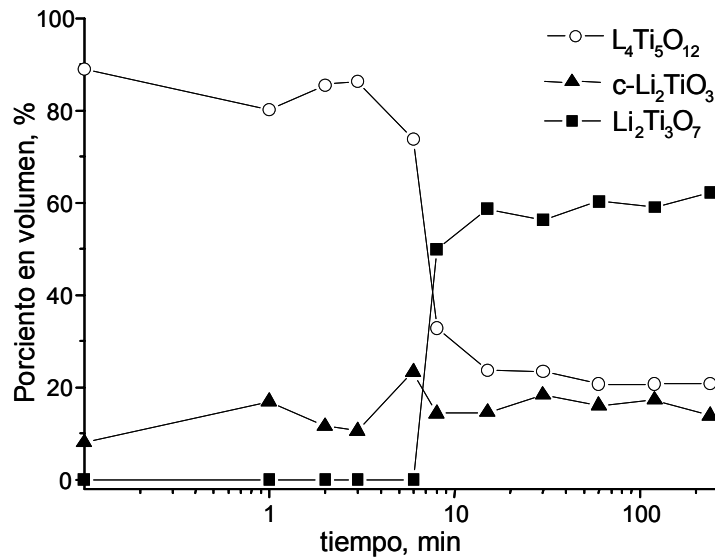


Fig. 30.- Evolución de las fases como una función del tiempo en el tratamiento térmico a 1050°C del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

En la Fig. 31 se muestran los patrones de difracción de las pastillas tratadas térmicamente a 1100°C durante diferentes tiempos. Al igual que en los tratamientos anteriores, a tiempos cortos la fase c-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> apareció con la consecuente desaparición de la fase m-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. A 4 min, se dio la conversión de la mayor parte de la pastilla a la fase Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, con la correspondiente disminución de la fase Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Además se observaron picos correspondientes a una fase, que es similar a la observada en el tratamiento a 1000°C durante la descomposición de la espinela, que desapareció con un minuto más de tratamiento. Es importante mencionar que a 570 min, se observó cómo el pico principal de la espinela disminuyó en intensidad, sin que ocurra la descomposición completa de la espinela.

En el análisis de los porcentajes volumétricos en función del tiempo, se observa que la fracción de la fase c-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> permaneció invariante durante todo el tratamiento, Fig. 32. La fase TiO<sub>2</sub> desaparece a los 4 min de tratamiento. En realidad, el comportamiento es similar a 1050°C con un incremento en la cinética de las reacciones, y por lo tanto, las reacciones deben ser las mismas.

Podemos concluir que la conversión de la fase Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> a la fase Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> se da de manera abrupta a un tiempo determinado llamado tiempo de conversión, sin embargo la cinética es lenta por estar determinada por la difusión del litio a través de la pastilla. La diferencia en cantidad estequiométrica de litio entre las fases Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> y Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, no origina un incremento del porcentaje de c-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> en el material, por lo que podemos concluir que el litio excedente se sublima y que la fase c-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> no participa en esta reacción y esta sublimación esta determinada por la activación del litio en la superficie y su reacción con el oxígeno del aire. Resumiendo, las transformaciones ocurridas entre 1000°C y 1100°C por el Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> son:



Donde estas reacciones son independientes una de la otra.

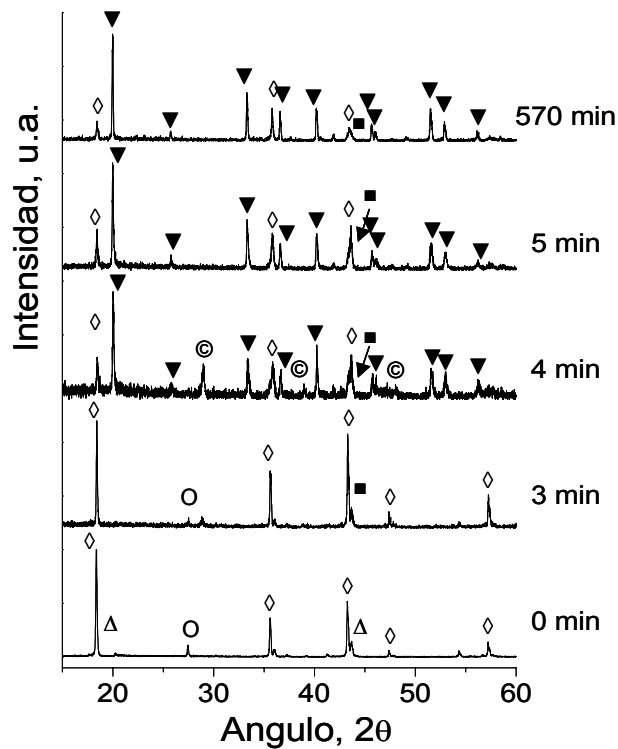


Fig. 31.- Patrones de DRX de las pastillas de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en función del tiempo de tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$ .  $\diamond$   $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\circ$   $\text{TiO}_2$ ,  $\blacktriangledown$   $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\blacksquare$   $c\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\triangle$   $m\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\odot$  desconocida.

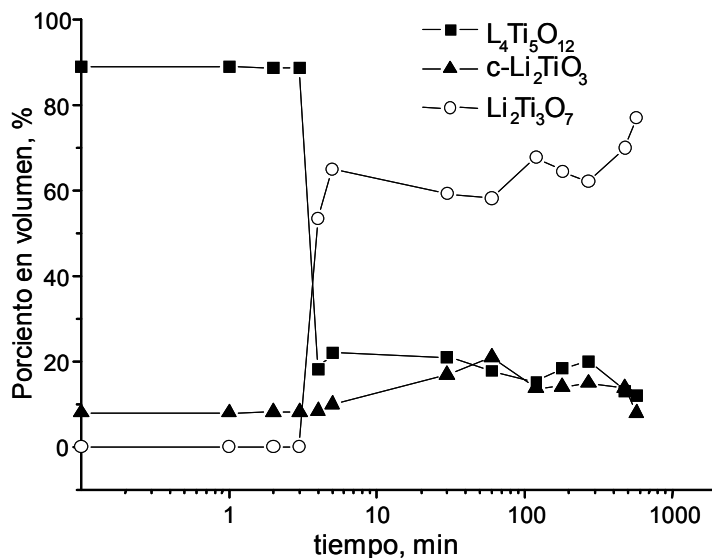


Fig. 32.- Evolución de las fases como una función del tiempo en el tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Para calcular la energía de activación de la reacción de transformación de la espinela, primero se establece que la velocidad de reacción es función de la concentración de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $[\text{Esp}]$ , y de orden  $n$ , por lo tanto:

$$-\frac{d[\text{Esp}]}{dt} = k[\text{Esp}]^n \quad (35)$$

$$\frac{d[\text{Esp}]}{[\text{Esp}]^n} = -kdt \quad (36)$$

Donde  $k$  es la constante de reacción,  $t$  es el tiempo y  $[\text{Esp}]$  es la concentración de la fase. Donde  $k$  es la constante de reacción,  $t$  es el tiempo,  $C$  es una constante y  $[\text{Esp}]$  es la concentración de la fase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Integrando la ecuación anterior:

$$\frac{1}{(1-n)[\text{Esp}]^{n-1}} = -kt + C \quad (37)$$

Donde  $C$  es una constante. Al 60 % de conversión, o sea la concentración del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  es igual a 35% en volumen, e indicamos como  $[\text{Esp}]_{60}$  es la concentración del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  al 60 % de conversión. De este modo la ecuación anterior se expresa de la forma siguiente:

$$\frac{1}{(1-n)[\text{Esp}]_{60}^{n-1}} = -kt_{60} + C \quad (38)$$

Donde  $t_{60}$  es el tiempo que tarda en alcanzar el 60 % de la conversión. Los diferentes tiempos y temperaturas se reportan en la Tabla 3. Como el valor de  $[\text{Esp}]_{60}$  es constante para todas las temperaturas, por depender de la concentración inicial la cual es la misma en todos los casos, el lado izquierdo de la ecuación es constante y por lo tanto:

$$A = -kt_{60} \quad (39)$$

Donde,  $A$  es una constante que depende del grado de conversión y del grado de la reacción del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Tabla 3.- Tiempos que tarda la reacción de descomposición del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en alcanzar el 60 % en función de la temperatura.

Temp., °C	$t_{60}$ , min.	Temp., K	$t_{60}$ , seg.
1000	55	1273	3300
1050	8	1323	480
1100	4	1373	240

Suponiendo que esta reacción sigue la teoría cinética de Arrhenius, podemos establecer que:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (40)$$

Donde,  $E_a$  es la energía de activación de la reacción de conversión,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta,  $k$  es la constante de reacción en función de la temperatura y  $k_0$  es la constante de reacción global.

Si ponemos de manifiesto la dependencia de  $t_{60}$  se obtiene:

Al transformar, la ecuación en función del  $t_{60}$ , se obtiene lo siguiente:

$$A = -k_0 \cdot t_{60} \exp(-E_a/RT) \quad (41)$$

Aplicando el inverso a ambos lados de la ecuación:

$$B \exp(E_a/RT) = t_{60} \quad (42)$$

Donde B es una constante que depende de A y  $k_0$ .

Modificando algebraicamente la ecuación obtenemos una ecuación lineal:

$$E_a(1/RT) + C = \ln t_{60} \quad (43)$$

Donde C es una constante que es igual al  $\ln B$ .

Al graficar los valores para las diversas temperaturas (Fig. 33), y realizar la regresión lineal de la ecuación se obtuvo un valor de  $E_a = 383 \text{ kJ/mol}$ . Esta energía de activación corresponde a la activación del litio para que pueda reaccionar con el oxígeno del aire y entonces sublimarse, pues este es el paso limitante en la reacción.

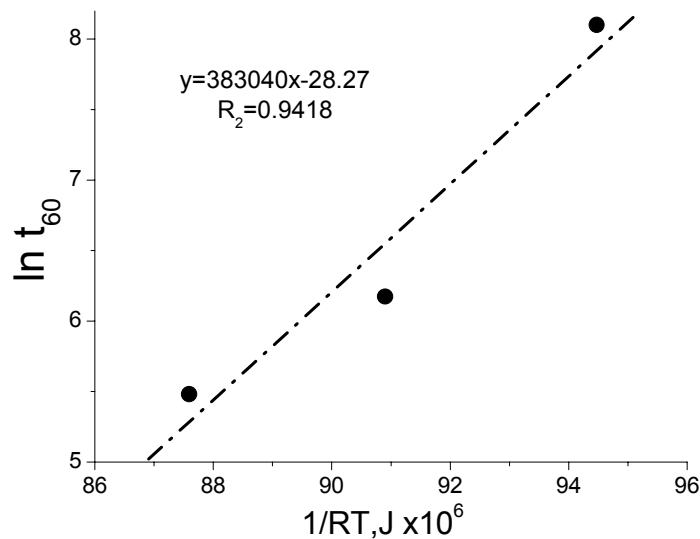
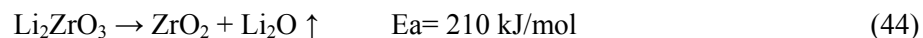


Fig. 33.- Diagrama de  $\ln t_{50}$  en función de  $1/RT$ , de acuerdo con la teoría cinética de Arrhenius.

En la literatura hay pocos datos reportados sobre la energía de activación de la descomposición térmica de este tipo de materiales. Uno de ellos es sobre la descomposición del metazirconato de litio, Ec. (44).



Esta energía es de aproximadamente el 55 % del valor de la descomposición parcial de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , lo cual nos da una idea clara de la gran estabilidad térmica del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , en relación con el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Por lo tanto, si se toma en cuenta que la descomposición del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  depende de la liberación de litio (por sublimación), esto explicaría el motivo de que el proceso difusivo sea la parte limitante en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$ .

Finalmente, la morfología superficial de las pastillas fue analizada por microscopía electrónica de barrido, Fig. 34. La micrografía realizada al material antes del empastillado mostró partículas de aproximadamente  $0.6 \mu\text{m}$  con algunas caras planas, y se observan algunas aglomeraciones de hasta 3 ó 4 partículas. Después de ser comprimidas y tratadas 3 min a  $1100^\circ\text{C}$  se observó cómo las partículas se habían unido, factor indicativo de que el proceso de sinterización se inició, y al comenzar la unión de las partículas se formaron poros de  $0.2 \mu\text{m}$  en los puntos triples entre las partículas. En la imagen se puede observar que no existen partículas individuales y que las partículas se han unido formando un solo cuerpo. En cuanto a la imagen de la pastilla tratada 4 h, ya no se observan las partículas iniciales, en su lugar vemos un material sólido compacto con pequeños poros de  $0.3 \mu\text{m}$  a  $0.8 \mu\text{m}$  de diámetro. Esta sinterización de las partículas contribuye aún más a la disminución de la movilidad del litio que tiene que atravesar partículas de mayor tamaño para llegar a la superficie y para entonces poder sublimarse para formar la fase  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

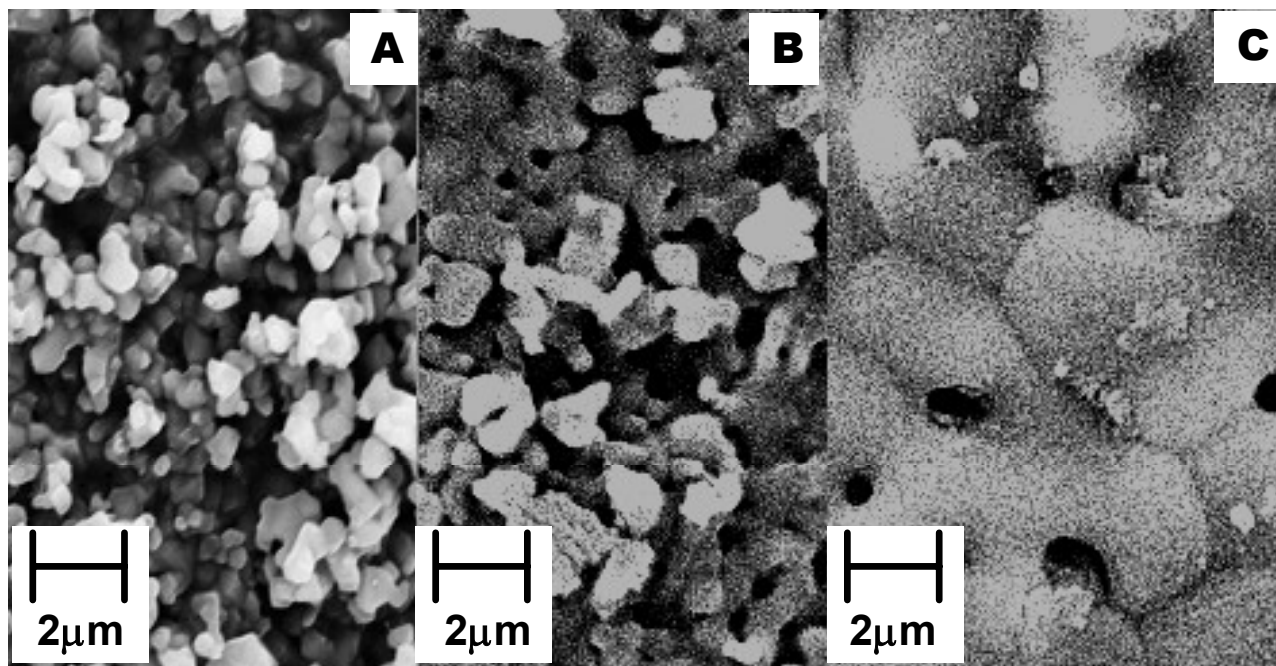


Fig. 34.- Imágenes de MEB de las pastillas tratadas a  $1100^\circ\text{C}$ . A)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en forma de polvo antes del tratamiento, B) pastilla tratada durante 3 min y C) tratada durante 4 h.

### 3.3.3. Estabilidad química.

En los gases de postcombustión, existe la presencia de vapor de agua, y óxidos de nitrógeno, azufre y carbono, los cuales forman atmósferas ácidas. Por lo tanto, es importante conocer el comportamiento de los materiales en estas condiciones. Por este motivo, la última parte de esta investigación comprendió el estudio del comportamiento del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en un medio ácido.

#### 3.3.3.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

El  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  fue tratado en soluciones ácidas de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , usando concentraciones entre 12-16 N. Experimentos previos, a concentraciones bajas, por ejemplo 1N, mostraron que la espinela no sufre ningún cambio estructural perceptible en un análisis por DRX. Por ello, la necesidad de realizar el estudio en concentraciones altas de ácido. La Fig. 35 muestra la cantidad de litio disuelto a diferentes tiempos de tratamiento ácido. La cuantificación química fue hecha por EEO. El porcentaje de litio se calculó con referencia al litio existente inicialmente en la espinela, el 100% de litio disuelto representaría que todo el litio existente en la espinela ha sido extraído.

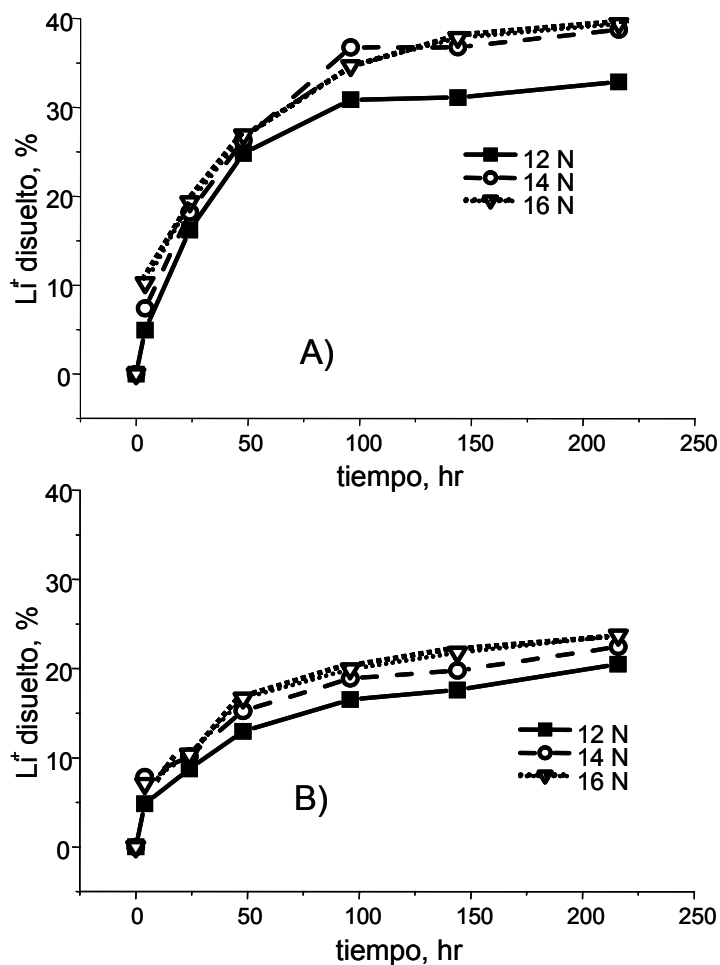


Fig. 35. - Porcentaje de litio disuelto en los diferentes ataques químicos del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , en función del tiempo. A) en  $\text{HNO}_3$ , B)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Las curvas de extracción de litio muestran un comportamiento exponencial para ambos ácidos. En ninguno de los casos se obtuvo la condición de equilibrio después de 216 horas de tratamiento químico. Vale la pena remarcar que la extracción de litio con  $\text{HNO}_3$ , Fig. 35-A, fue dos veces mayor a la extracción obtenida con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fig. 35-B. La razón de esta diferencia tan grande entre los dos ácidos es porque la reactividad química de ambos ácidos es muy distinta. Es bien conocido que durante la autoionización del  $\text{HNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , principalmente en soluciones concentradas, el  $\text{NO}_3^{-1}$  produce subsecuentemente  $\text{NO}_2^{+1}$ , donde el  $\text{NO}_2^{+1}$  participa activamente en los ataques ácidos y por lo tanto el ácido nítrico es más agresivo que el sulfúrico.<sup>77</sup>

Por otro lado, el análisis químico de titanio disuelto en las mismas soluciones tratadas se muestran en la Fig. 36. En las gráficas se observa cómo la extracción de titanio es mínima, cerca de 2 ó 3% en ambos ácidos, a diferencia de 30 ó 40% de litio. Este hecho indica una alta estabilidad química de los enlaces Ti-O, ante el ataque ácido.

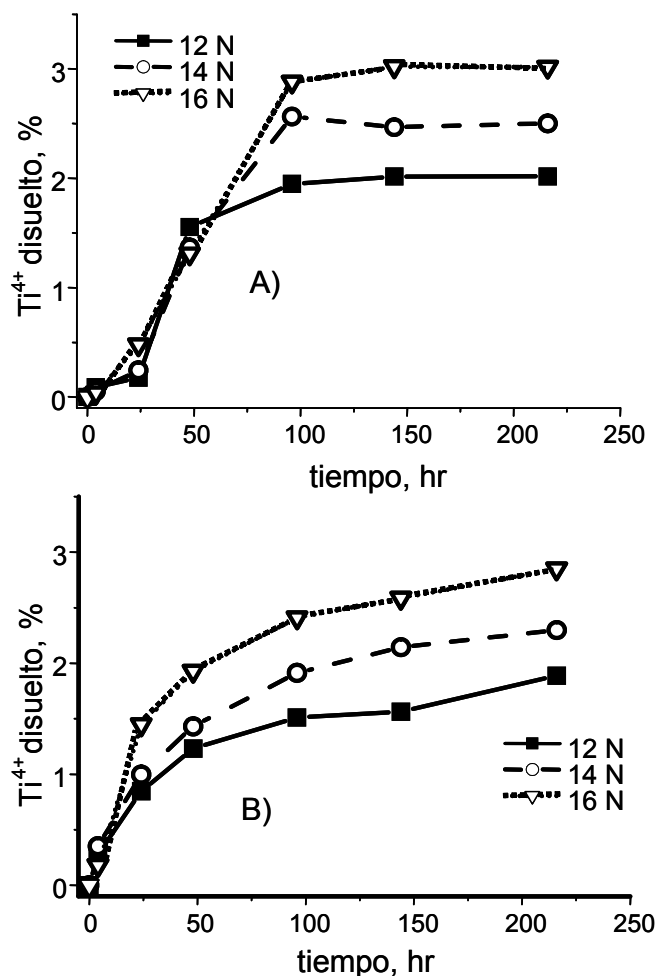


Fig. 36.- Porcentaje de titanio disuelto en los distintos ataques químicos del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , en función del tiempo. A) en  $\text{HNO}_3$ , B) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Los polvos residuales obtenidos después del tratamiento ácido se analizaron por DRX y se compararon con el difractograma del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sin tratamiento, Fig. 37. Hay un ensanchamiento de los picos

con el tratamiento químico y un crecimiento del fondo de los patrones de difracción. En el patrón de difracción de la muestra tratada 216 h en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muestra un desdoblamiento de los picos, indicando que el supuesto ensanchamiento de los picos era en realidad dos picos no resueltos completamente. La formación de estos pares de picos se atribuye a la contracción de la red cristalina por los protones que ocuparon los sitios de los iones de litio y/o vacancias creadas.

Por otro lado, la progresiva formación de una fase no cristalina se debe a diferentes causas. La primera opción es el colapso de la estructura cristalina por la extracción del litio. Una segunda opción es la formación de precipitados de nitratos y sulfatos durante el tratamiento químico. En tal caso, se tendría que corregir la cantidad de litio extraído. Finalmente, una tercera opción puede asociarse con la protonación de la estructura cristalina.

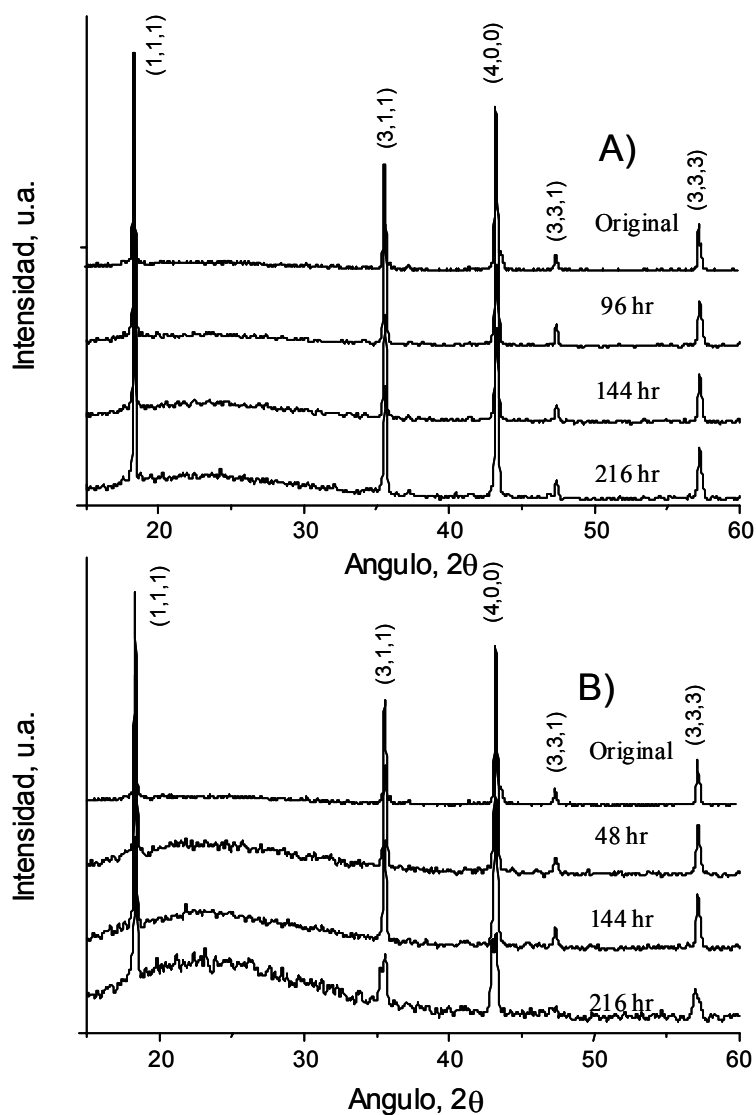


Fig. 37. - Patrones de DRX del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  tratado químicamente a diferentes tiempos. A) En una solución de  $\text{HNO}_3$ , 12 N, B) En una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 12 N.

La posible presencia de nitratos o de sulfatos de litio precipitados en la superficie de las partículas



fue descartada realizando un análisis químico por EDLO, la cual confirmó la ausencia de nitratos o de sulfatos en las muestras (datos no mostrados). Posteriormente, una muestra atacada con  $\text{HNO}_3$  y otra tratada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se analizaron por espectroscopia IR, Fig. 38. En ambos espectros, se muestra la presencia de bandas por la interacción O-H, en  $1635\text{ cm}^{-1}$  y  $3410\text{ cm}^{-1}$ . Esta frecuencia de onda revela que el protón esta dentro de la estructura y es debido a un intercambio entre los protones y los iones litio protón y no a la absorción de agua. Otras bandas observables son la interacción metal-oxígeno entre  $450\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ , y la debida al  $\text{CO}_2$  adsorbido del aire a  $2400\text{ cm}^{-1}$ .<sup>81</sup>

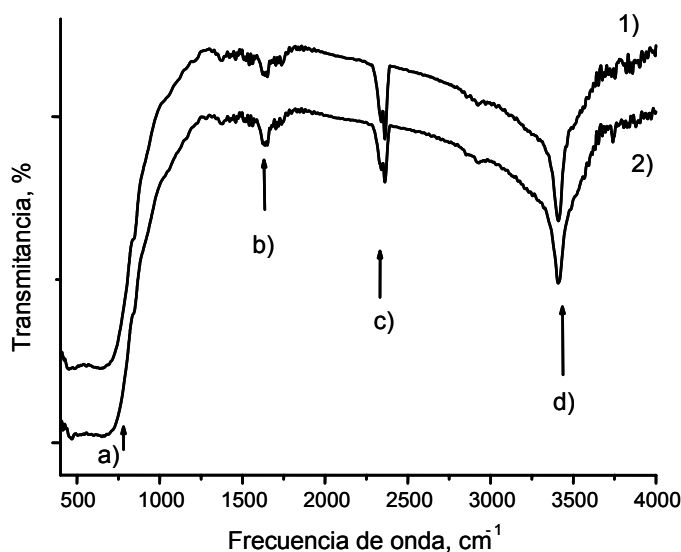


Fig. 38- Espectros IR de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . 1) Tratado 9 días en una solución 16N de  $\text{HNO}_3$ , 2) tratada 9 días en una solución 16N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . a) interacción metal-oxígeno, c)  $\text{CO}_2$  adsorbido en la superficie, b) y d) enlace O-H en la estructura cristalina.

Para confirmar que el hidrógeno es parte de la estructura cristalina y no sólo agua fisisorbida, se realizaron análisis termogravimétricos a las muestras tratadas con  $\text{HNO}_3$  y con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fig. 39. Los termogramas, correspondientes a los polvos residuales de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  tratados químicamente 4 h en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ , presentaron comportamientos muy parecidos (39-a y 39-b). Inicialmente se observa una primera disminución de peso debido a la evaporación del agua superficial desde  $30^\circ\text{C}$  a  $175^\circ\text{C}$  y después otra disminución, entre  $250^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ , el cual puede atribuirse a la pérdida de protones estructurales. La pérdida de peso total de estas dos curvas es de 0.7%, de la cual la mayoría fue por evaporación del agua superficial, indicando que la protonación en la estructura es mínima.

En las muestras tratadas 216 h en  $\text{HNO}_3$  y en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la pérdida de agua adsorbida es mínima, la mayor parte se debe a los protones que son parte de la estructura cristalina. La muestra tratada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  presentó una mayor pérdida de peso (1.8%) en comparación con la atacada con  $\text{HNO}_3$  (1.2%). Esta mayor pérdida de peso muestra la presencia de una mayor cantidad de protones dentro de la estructura. Hay que recordar que mientras en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  el ataque ácido es debido solamente a los protones, en el  $\text{HNO}_3$  esta pérdida

se debe tanto al ataque del  $H^{+1}$  como al  $NO_2^{+1}$ . Esta diferencia en el ataque origina que la cantidad de protones dentro de la estructura no sea directamente proporcional a la cantidad de litio disuelto en la solución en el caso de  $Li_4Ti_5O_{12}$  tratado químicamente en  $HNO_3$ .

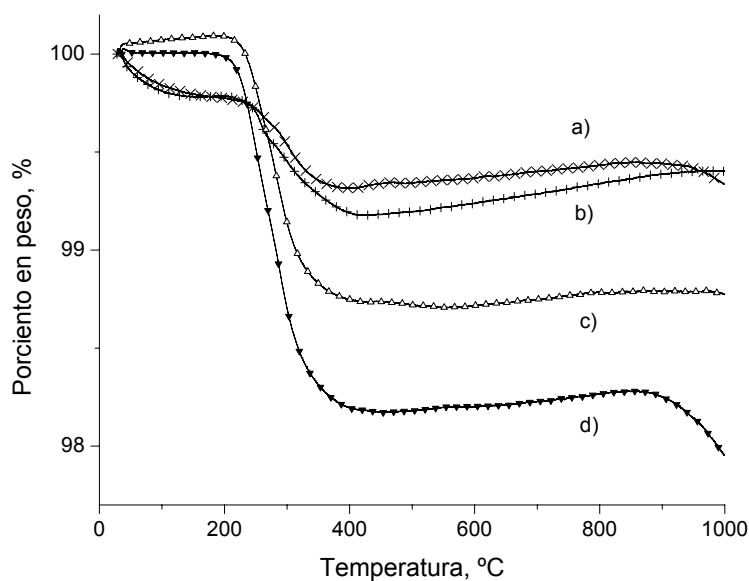
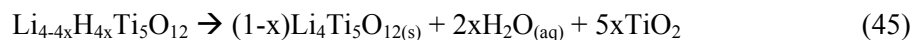


Fig. 39. – Análisis termogravimétrico del  $Li_4Ti_5O_{12}$  tratado químicamente en aire. a) 4 horas en una solución 12N de  $H_2SO_4$ , b) 4 horas en la solución 12N de  $HNO_3$ , c) 9 días en la solución 14N de  $HNO_3$ , y d) 9 días en la solución 16N de  $H_2SO_4$ .

Finalmente, se evaluó la recuperación de la espinela al extraer los protones de la estructura. Se trataron térmicamente a  $400^\circ C$  durante 4 h los polvos residuales del tratamiento químico y posteriormente se caracterizaron por DRX, Fig. 40. La temperatura utilizada se escogió sobre la base del ATG realizado anteriormente, una temperatura suficiente para extraer los protones sin causar cambios estructurales mayores. Los difractogramas de las muestras tratadas térmicamente son muy similares independientemente del tipo de ataque químico, Fig. 40-b y 40-d. Evidentemente resalta la aparición de picos correspondientes a la fase rutilo ( $TiO_2$ ) y la desaparición del fondo correspondiente a la fase amorfa.

La espinela protonada se recristaliza con el tratamiento térmico. Por lo tanto, en los difractogramas se observan dos fases, la espinela y el  $TiO_2$ . La existencia de zonas donde la concentración de litio se redujo por la extracción sufrida durante el tratamiento químico originó la formación de  $TiO_2$ , Ec. 45.



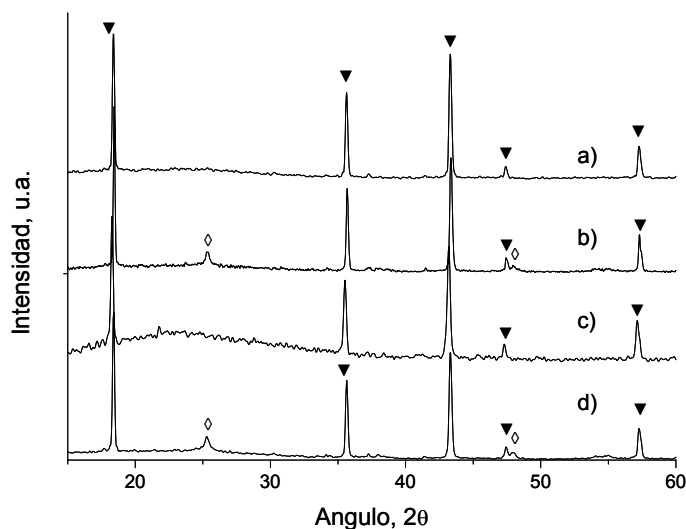
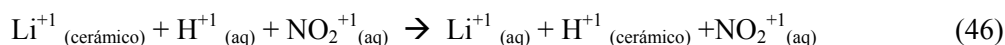


Fig. 40. - Patrones de DRX de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  tratado térmicamente por 4 h a  $400^\circ\text{C}$ .  $\blacktriangledown$   $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\diamond$   $\text{TiO}_2$ . a) y b) en una solución 16N de  $\text{HNO}_3$  por 9 días antes y después del tratamiento térmico respectivamente, c) y d) en una solución 16N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por 9 días antes y después del tratamiento térmico respectivamente.

Estos estudios confirman que la deconvolución de los picos de difracción y la fase amorfa observadas (Fig. 37) son productos del intercambio litio-protón en la estructura cristalina. Pero también la existencia del ataque de la espinela por la presencia de  $\text{NO}_2^{+1}$ . Por lo tanto, podemos concluir que la opción uno y la tres son correctas. La estructura cristalina colapsa parcialmente (ensanchamiento de los picos de DRX y la amorfización del material) y además existe una protonación del material (resultados de ATG e IR).

Generalizando la extracción de litio para cualquier cerámico de litio y titanio, podemos reescribir la ecuación de Simon<sup>39</sup> de esta forma:



Con base en la reacción propuesta, se realizó un ajuste cinético de los datos obtenidos en la extracción de litio. Para el análisis cinético, se considera invariante la concentración de protones durante el proceso. Esta deducción se fundamenta en el hecho de que si hubiera un intercambio completo entre los protones y el litio, la concentración de los protones disminuiría solamente en un 4 %, por lo tanto, no es un factor restrictivo de la velocidad de la reacción. La especie  $\text{NO}_2^{+1}$  también es constante pues la acidez de la solución no cambió. Por lo cual, la cinética depende exclusivamente de la concentración de litio existente en la espinela. La concentración de litio en la espinela fue obtenida al considerar el litio existente al inicio menos el litio disuelto en la solución.

Las curvas de  $1/[\text{Li}^{+1}]_{\text{espinela}}$  en función del tiempo (t), muestran un comportamiento lineal a tiempos cortos para ambos ácidos, Fig. 41. La ecuación que representa este comportamiento lineal es la siguiente:

$$1/[\text{Li}^{+1}]_{\text{espinela}} = kt \quad (47)$$

Donde  $k$  es la constante de reacción,  $t$  es el tiempo y  $[Li^{+1}]_{\text{espinela}}$  es la concentración del litio en la espinela. Al derivar la ecuación 47 se obtiene lo siguiente:

$$-\frac{1}{([Li^{+1}]_{\text{espinela}})^2} d[Li^{+1}]_{\text{espinela}} = k dt \quad (48)$$

$$-d[Li^{+1}]_{\text{espinela}} / dt = k ([Li^{+1}]_{\text{espinela}})^2 \quad (49)$$

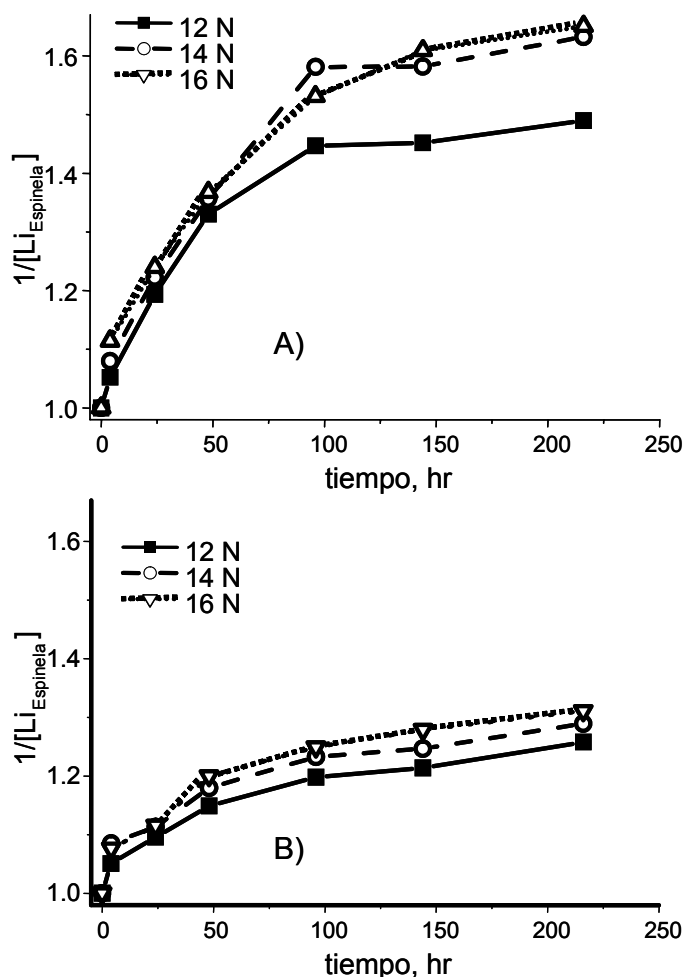


Fig. 41. – Curvas de comportamiento de  $1/[Li^{+1}]_{\text{espinela}}$  en función del tiempo, a) en HNO<sub>3</sub> y b) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La ecuación 49 representa una reacción de segundo orden. Las curvas mostraron un comportamiento lineal a tiempos menores a 50 h. Considerando el dato inicial a tiempo igual a cero, se calculó el valor de la constante de reacción,  $k$ , que es la pendiente de las curvas, tablas 4 y 5.

Las constantes de reacción del tratamiento con ácido nítrico son el doble que su similar en ácido sulfúrico, indicando que el ataque con ácido nítrico es más rápido, por la contribución del  $NO_2^{+1}$ . El comportamiento de la curva a tiempos mayores cambia porque la difusión comienza a ser el factor limitante en la extracción de litio y el colapso de la estructura reduce la movilidad del litio.

Tabla 4.- Constantes de reacción,  $k$ , determinadas a partir de las curvas de  $1/[Li^{+1}]_{\text{espinela}}$  en función del tiempo ( $t$ ), para la espinela tratada con  $HNO_3$  (Fig. 41-A).

Concentración	Constante de reacción, $k, s^{-1}$ .	Correlación, $R^2$
12	$1.986 \times 10^{-6}$	0.982
14	$2.185 \times 10^{-6}$	0.948
16	$2.288 \times 10^{-6}$	0.808

Tabla 5.- Constantes de reacción,  $k$ , determinadas a partir de las curvas de  $1/[Li^{+1}]_{\text{espinela}}$  en función del tiempo ( $t$ ), para la espinela tratada con  $H_2SO_4$  (Fig. 41-B).

Concentración	Constante de reacción, $k, s^{-1}$ .	Correlación, $R^2$
12	$0.926 \times 10^{-6}$	0.854
14	$1.121 \times 10^{-6}$	0.608
16	$1.216 \times 10^{-6}$	0.824

Por último, los cambios morfológicos causados por el tratamiento ácido se observaron por microscopía electrónica, Fig. 42. Antes del tratamiento químico se observaban partículas con algunas caras planas, algunas de ellas forman aglomeraciones de varias partículas. El tamaño de las partículas es de  $0.68 \mu m$  en promedio. Después del tratamiento químico con el  $HNO_3$  (Fig. 42-B), se observan varias de las aglomeraciones y el tamaño de partícula se redujo ligeramente a  $0.65 \mu m$ . En el caso del tratamiento ácido con  $H_2SO_4$  (Fig. 42-C) se incrementó el número de caras planas y las partículas redujeron su tamaño. El nuevo tamaño de partícula es de  $0.55 \mu m$  y también las aglomeraciones disminuyeron. Como se puede observar el cambio más importante es en el ataque con  $H_2SO_4$ .

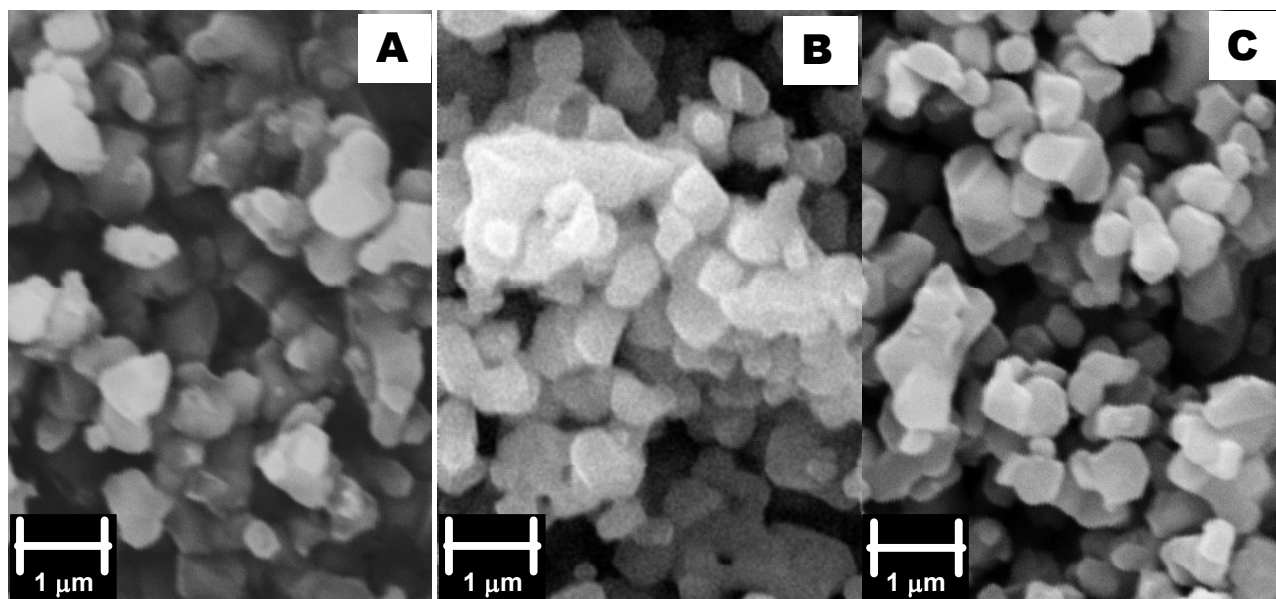


Fig.- 42. - Imágenes de MEB de  $Li_4Ti_5O_{12}$ . A) Sin tratamiento químico, B) tratado por 9 días en una solución 14N de  $HNO_3$ , C) tratada por 9 días en una solución 14N de  $H_2SO_4$ .

### 3.3.3.2. $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

Los estudios de la estabilidad química del metatitanato de litio,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , fueron similares a los realizados en el caso del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (sección 3.3.3.1). Para este análisis, se utilizaron concentraciones menores de ácido, en comparación con la espinela, porque la velocidad de extracción de litio es mucho más rápida. Al ser la solución ácida menos concentrada, se tuvo que utilizar una relación volumen de ácido-peso de la muestra mayor para garantizar que la cantidad de protones en la solución fuera un factor limitante durante el tratamiento. Las concentraciones de litio disuelto en las soluciones fueron medidas por EEO, Fig. 43. Nuevamente, la extracción de litio muestra una tendencia exponencial, y el equilibrio no fue alcanzado. El porcentaje de litio extraído con  $\text{HNO}_3$  en comparación con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es similar. Este efecto se debe a que en ambos casos la extracción del litio se debe únicamente al ataque ácido de los protones. El efecto del ataque de  $\text{NO}_2^{+1}$  ha desaparecido pues la formación de esta especie en soluciones diluidas no existe.

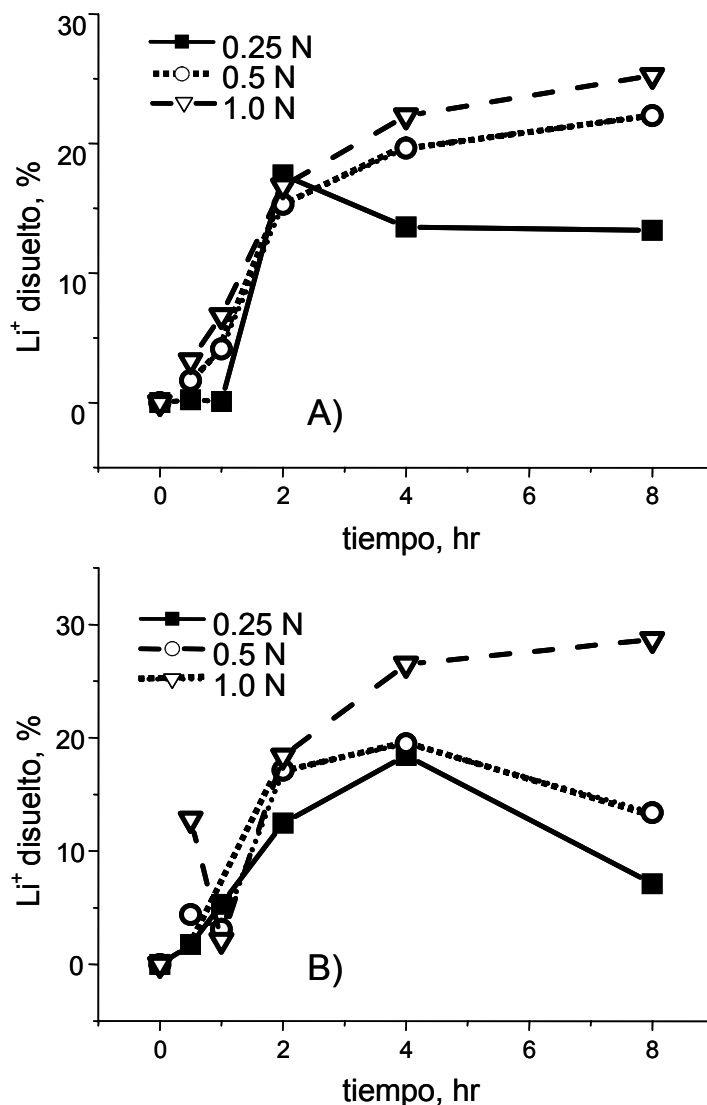


Fig. 43. - Porcentaje de litio disuelto en función del tiempo, A) en  $\text{HNO}_3$ , B) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para este sistema de muestras tratadas químicamente, el titanio disuelto es mínimo y por esta razón

es difícil de cuantificar, la máxima cantidad de titanio disuelto fue de tan sólo 2% en una solución de  $H_2SO_4$ , Fig. 44. La disolución de titanio en las soluciones de  $HNO_3$  fue menor a 0.63%.

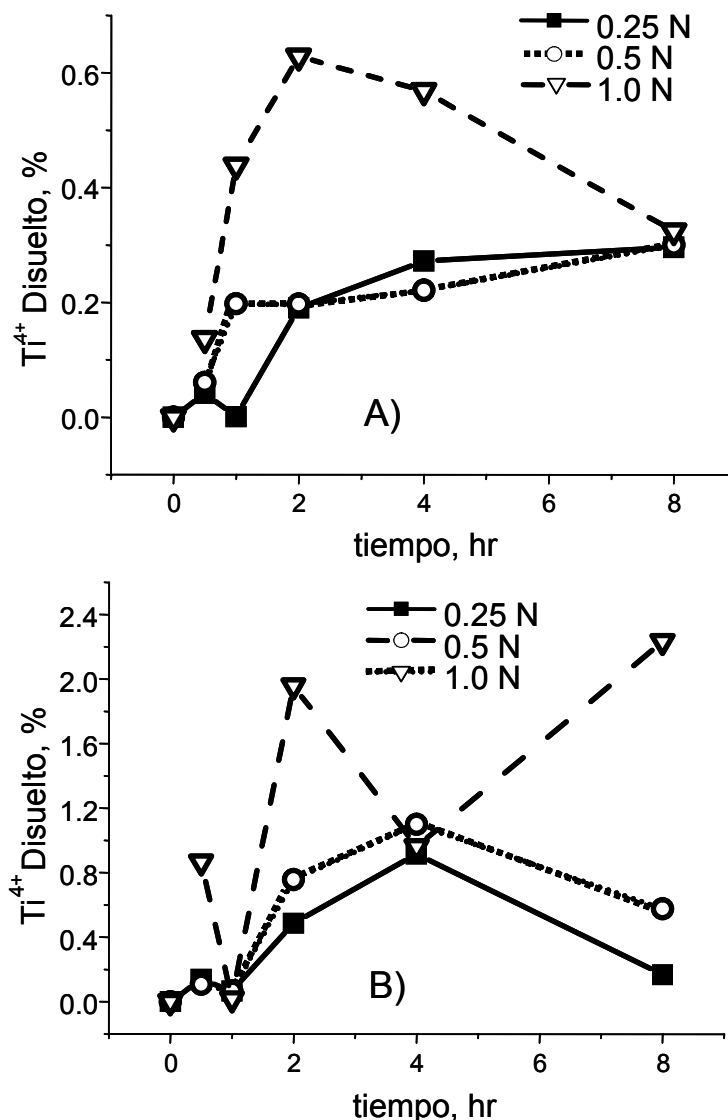


Fig. 44. - Porcentaje de titanio disuelto en función del tiempo, A) en  $HNO_3$ , y B) en  $H_2SO_4$ .

Los patrones de DRX de los residuos sólidos obtenidos después de los tratamientos químicos muestran la disminución de intensidad de los picos y la aparición de un fondo se deben a la reducción del coeficiente de dispersión de difracción por la presencia de los protones dentro de la estructura cristalina por el intercambio litio-protón. Al igual que en el caso de la espinela también se observa un desdoblamiento de los picos, Fig. 45. Por ejemplo, el pico a  $43.5^\circ$  se descompone en dos picos uno al mismo ángulo y otro a  $44.8^\circ$ . Podemos asumir que este desdoblamiento de los picos se debe a que la estructura cristalina se está contrayendo por la parición de vacancias en los sitios donde el litio estaba presente y no han sido ocupado por los protones. Este colapso de la red también contribuye al crecimiento del fondo cuando la pérdida de cristalinidad es mayor.

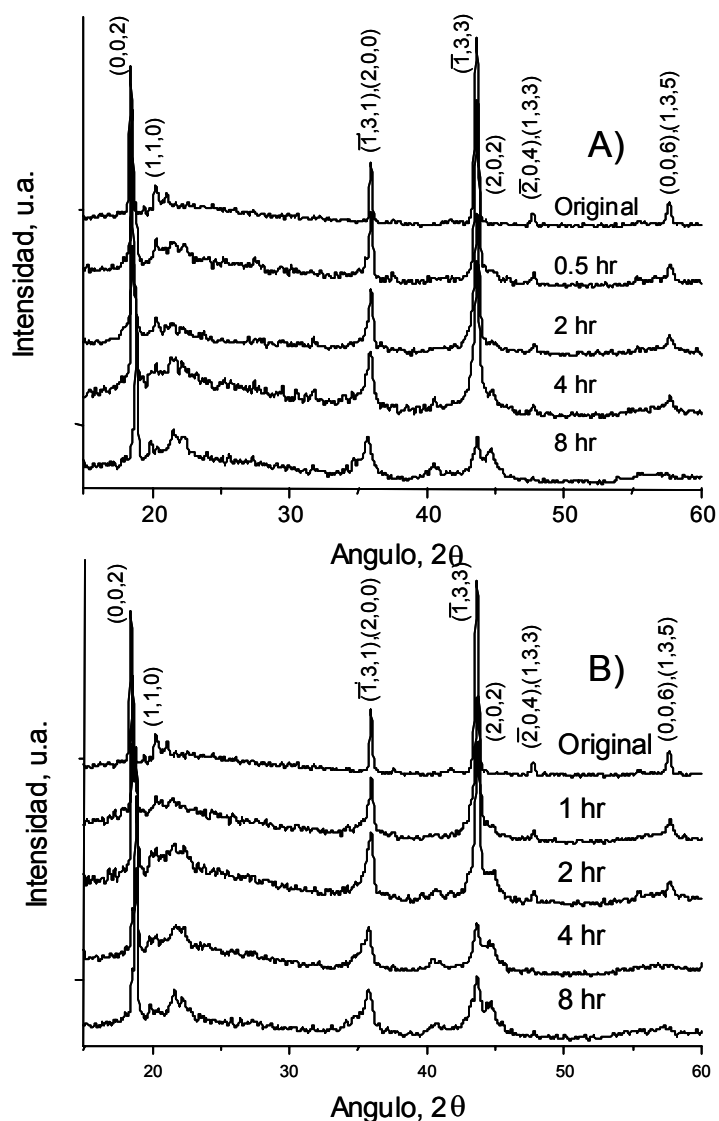


Fig. 45. Patrones de DRX del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  tratado químicamente en función del tiempo. A) En una solución de  $\text{HNO}_3$ , 0.25N, B) En una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1N.

Para descartar que el fondo de los patrones de difracción sean por la precipitación de nitratos o de sulfatos en formas no cristalinas y por lo tanto no perceptibles en el análisis por rayos X, se analizaron las muestras tratadas por EDLO. La espectroscopia realizada a las muestras confirmó la ausencia de nitrógeno y azufre en las muestras (datos no mostrados). Posteriormente, los polvos residuales se trataron térmicamente a  $300^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , para verificar los cambios estructurales sufridos al extraer los protones existentes. Los polvos tratados térmicamente fueron analizados por DRX, Fig. 46. Los patrones de difracción muestran la recuperación parcial de la estructura debida a la evaporación de los protones. La anchura de los picos en efecto disminuye, pero la temperatura no es suficiente para la recuperación de la fase monoclinica, y aún se observan los picos originados durante el tratamiento químico. Tampoco es suficiente para observar la desaparición de la fase amorfa.



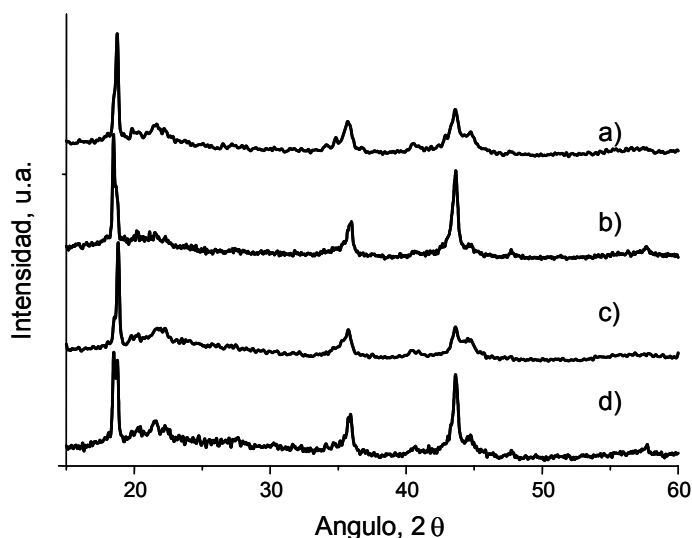


Fig. 46. - Patrones de DRX de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> residual antes y después del tratamiento térmico a una velocidad de 5°C/min hasta 300°C, a) y b) en una solución 1N de HNO<sub>3</sub> durante 4 h antes y después del tratamiento térmico respectivamente, c) y d) en una solución 1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 4 h antes y después del tratamiento térmico respectivamente.

Finalmente se realizaron los análisis de ATG, IR y MEB a las muestras tratadas químicamente para analizar la naturaleza de los cambios observados en DRX. El análisis termogravimétrico de los residuos del tratamiento químico muestra una pérdida de peso entre 30°C y 200°C y otra entre 200°C y 250°C, Fig. 47. Esta pérdida inicial es por agua de hidratación, y la segunda corresponde a protones dentro de la estructura cristalina. La pérdida de peso total en las diferentes muestras es muy similar, no hay una diferencia entre el cerámico atacado con HNO<sub>3</sub> o con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, indicando que la naturaleza del ataque químico es similar en ambos casos e independiente del tipo de ácido. La cantidad de protones dentro de la estructura cristalina aumenta proporcionalmente al tiempo de tratamiento, mientras que los protones debido a la hidratación de las muestras disminuye con el tiempo de tratamiento químico.

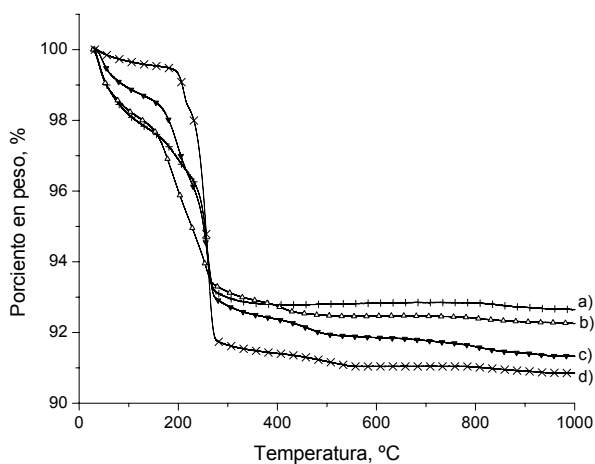


Fig. 47. – Análisis termogravimétrico del Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> en aire. a) tratado por 1 hora en una solución de HNO<sub>3</sub> 1N, b) tratado por 1 hora en la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, c) tratado por 8 horas en una solución de HNO<sub>3</sub> 1N, d) tratado por 8 horas en la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25N.

La espectroscopia IR mostró la presencia de bandas en 450-670  $\text{cm}^{-1}$ , debida a la interacción oxígeno-metal (Ti-O y/o Li-O), Fig. 48. Al igual que en la espinela se observan las bandas 3410 y 1635  $\text{cm}^{-1}$  debido a los protones que forman parte de la estructura cristalina, pero en este caso existe otra banda en 3100  $\text{cm}^{-1}$  que indica la presencia del OH en la superficie. Esto es un cambio importante porque indica que hay hidrógeno que no entra dentro de la estructura. Aparte de la banda en 2400  $\text{cm}^{-1}$  debido al  $\text{CO}_2$  adsorbido del aire, existen bandas a 880 y 1410  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a la formación de carbonato de litio,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Como se observó en los estudios de absorción de  $\text{CO}_2$  en el metatitanato de litio no existe formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , pues la energía de activación del litio es muy grande. Por lo tanto, el tratamiento ácido del metatitanato disminuye la energía de activación de litio, mediante una modificación química de la superficie causada por el ataque ácido. De este modo, el  $\text{Li}^{+}_{(\text{act})}$  reacciona con el agua y el dióxido de carbono, razón por la cual, el espectro de IR muestra la formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y del LiOH.

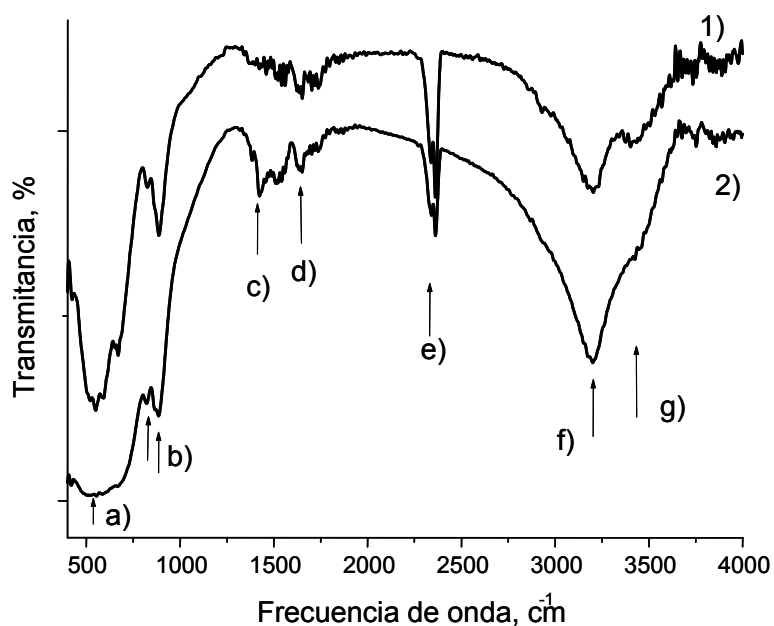


Fig. 48. – Espectroscopia IR de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  tratado químicamente. 1) en una solución 0.5N de  $\text{HNO}_3$ , 8h, y 2) en una solución 1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 8 h. a) interacciones Li-O y Ti-O, b) y c)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , e)  $\text{CO}_2$  adsorbido en la superficie, f) interacciones O-H en la superficie, y d y g) interacción O-H en la estructura cristalina.

Posteriormente, se analizó la morfología del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  antes y después del tratamiento con ácido por MEB, Fig. 49. El  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  antes del tratamiento se compone de aglomeraciones con superficie rugosa. Después del tratamiento químico con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ , hay una división en partículas más pequeñas, principalmente las partículas tratadas con ácido nítrico. Las partículas resultantes del tratamiento químico con  $\text{HNO}_3$  son de aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$  y las partículas debidas al tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tienen un diámetro promedio de 0.7  $\mu\text{m}$ . Como indican los análisis de EDLO, los enlaces del Ti-O son muy estables, por lo que el ataque debe estar llevándose a cabo en los planos donde el litio está en mayor proporción.

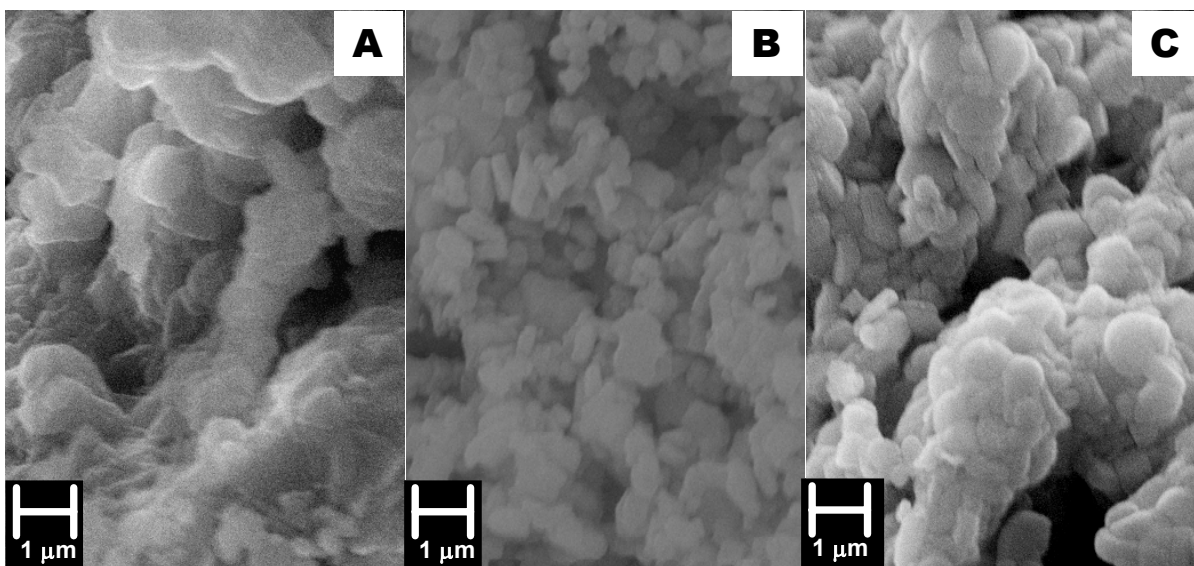


Fig. 49. - Imágenes de MEB de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . A) Sin el tratamiento químico, B) tratado por 8 horas en una solución de  $\text{HNO}_3$  1N, y C) tratado por 8 horas en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25N.

Los análisis cinéticos del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  se hicieron con base en la reacción de Simon modificada, Ec. 19. Primeramente, se graficó el inverso de la concentración de litio en el metatitanato en función del tiempo, Fig. 50. Los datos anteriores a 3 horas de tratamiento muestran un comportamiento lineal.

La linealidad de esta parte inicial de las curvas permite asumir que se trata también de una reacción de segundo orden. El comportamiento de la curva a tiempos mayores cambió porque la difusión comenzó a ser el factor del límite en la extracción de litio. La movilidad del litio disminuyó por el colapso de la estructura, y además porque tuvo que migrar desde el interior de las aglomeraciones recorriendo una distancia mayor para llegar a la superficie de las mismas.

Al realizar el ajuste lineal de los datos a tiempos anteriores a 3 h, el valor de la pendiente obtenido corresponde a la constante de la reacción,  $k$ . Los resultados del ajuste lineal de la Fig. 50, se muestran en las tablas 6 y 7.

Tabla 6.- Constantes de reacción,  $k$ , determinadas a partir de las curvas de  $1/[\text{Li}^{+1}]_{\text{metatitanato}}$  en función del tiempo ( $t$ ), para  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  tratado con  $\text{HNO}_3$ , (Fig. 50-A).

Concentración	Constante de reacción, $k, \text{s}^{-1}$ .	Correlación, $R^2$
0.25	$1.359 \times 10^{-3}$	0.689
0.5	$1.313 \times 10^{-3}$	0.887
1	$1.557 \times 10^{-3}$	0.964

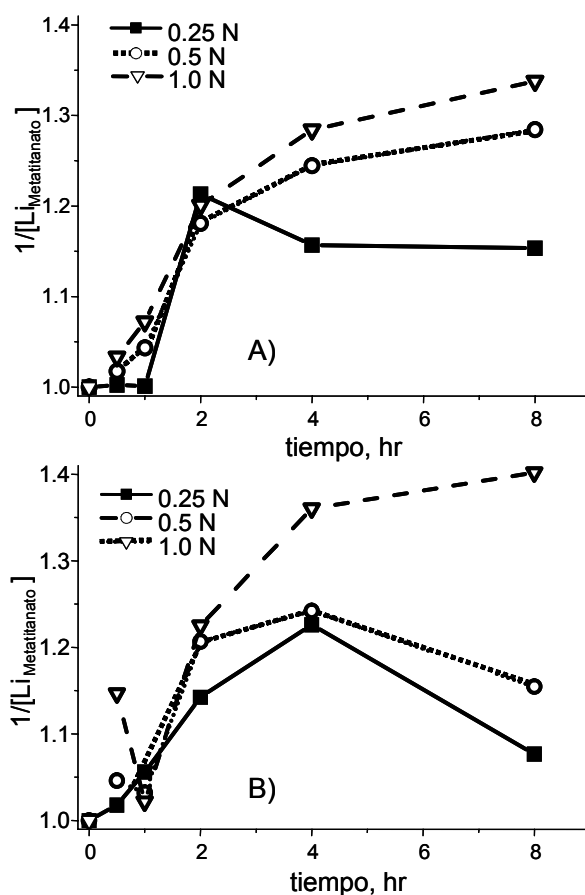


Fig. 50. - Comportamiento de los  $1/[Li^{+}]_{\text{metatitanato}}$  contra tiempo, en el HNO<sub>3</sub> (a) en el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b).

Tabla 7.- Constantes de reacción,  $k$ , determinadas a partir de las curvas de  $1/[Li^{+}]_{\text{metatitanato}}$  en función del tiempo ( $t$ ), para el Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> tratado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (Fig. 50-B).

Concentración	Constante de reacción, $k, s^{-1}$ .	Correlación, $R^2$
0.25	$1.110 \times 10^{-3}$	0.964
0.5	$1.487 \times 10^{-3}$	0.841
1	$1.731 \times 10^{-3}$	0.527

Las constantes de reacción del tratamiento con ácido nítrico son semejantes a las obtenidas por el tratamiento en ácido sulfúrico, indicando que el ataque es similar debido solamente a la concentración de protones, la cual es la misma en ambos casos. La comparación de la cinética de extracción del litio en los titanatos, muestra que la extracción de litio es más rápida en el Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> en comparación con el Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. La primera evidencia experimental es la concentración del ácido usada en cada cerámico, 0.25-1 N para el Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y 12-16 N del Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, para el análisis de los mismos. Así mismo, las constantes de reacción para el Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> son de tres ordenes de magnitud mayor. Esto se debe a la diferencia entre las razones molares de litio/titanio, 0.75 para el Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> y 2.0 para el Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. Además, la cristalografía de cada compuesto es diferente, la estructura de la espinela es la más compacta, lo cual disminuye la movilidad del litio dentro de la estructura. Estos factores contribuyen a facilitar la extracción del litio de la estructura del Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

## 4. Conclusiones y Perspectivas.

A partir de los datos termodinámicos de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $C_p$  reportados en la literatura, se obtuvo la energía libre de Gibbs, en función de la temperatura, para la reacción entre el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y el  $\text{CO}_2$ . Los resultados obtenidos mostraron la factibilidad de que el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  fuera un buen captor de  $\text{CO}_2$ . Debido a lo cual, se decidió estudiar diferentes titanatos de litio con este propósito.

Sin embargo, antes de estudiar los titanatos de litio, se realizó un estudio sobre el  $\text{Li}_2\text{O}$  que es un cristal mucho menos complejo. La razón principal de este estudio preliminar fue para tener una mejor comprensión de los mecanismos de captura de  $\text{CO}_2$  por parte de los cerámicos de litio. El proceso de captura del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{O}$  se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa es una quimisorción de primer orden, la cual se lleva a cabo en la superficie de las partículas, dando origen a la formación de una capa superficial de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en forma de escamas. Esta reacción es linealmente dependiente de la temperatura y sigue un comportamiento igual al modelo cinético de Arrhenius. La energía de activación obtenida para este proceso fue de  $-213.22$  kJ/mol.

La segunda etapa del proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en  $\text{Li}_2\text{O}$  está controlada por la difusión de litio a través de la capa formada de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , la cual matemáticamente puede describirse como un modelo difusional controlado por el movimiento de la interfase de reacción de la superficie hacia adentro, en partículas esféricas. La temperatura favorece la difusión, y como en un cristal de  $\text{Li}_2\text{O}$ , el desplazamiento cuadrático medio del litio se incrementa considerablemente a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$ , el valor de la constante de difusión a  $600^\circ\text{C}$  es 10 veces mayor al valor obtenido a  $500^\circ\text{C}$ . Esto se refleja claramente debido a que el mayor incremento de peso sucede entre  $600^\circ\text{C}$  y  $710^\circ\text{C}$ . La temperatura límite de captura es de  $710^\circ\text{C}$  debido a que se formó un metaequilibrio entre el  $\text{CO}_2$  quimisorbido y la descomposición del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Además, la diferencia de volumen molecular entre el  $\text{Li}_2\text{O}$  y el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  formado origina una gran presión estructural interna, por lo que las partículas explotan y se forman grietas en el material.

Después de entender la captura del  $\text{CO}_2$  dentro del  $\text{Li}_2\text{O}$ , se llevó a cabo la síntesis de los titanatos de litio. La síntesis de los compuestos  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiTiO}_2$  y  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  por química del estado sólido puede considerarse un éxito, a pesar de las impurezas encontradas en DRX. El mayor problema en la síntesis del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  fue encontrar la forma de homogenizar la mezcla de reactivos antes de la síntesis, pues es el factor determinante en la obtención de una fase pura.

Después de la síntesis, se realizó el estudio de la estabilidad térmica de los titanatos de litio. Realizando un análisis termogravimétrico de los mismos en aire. El  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  no mostró pérdida de peso en el intervalo de  $30^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ . El  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  tiene una pérdida de aproximadamente 3%, por la sublimación del litio, entre  $700^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . El  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  sufre la sublimación del litio entre  $300^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ , esto se reflejó en una pérdida de 6% de peso. El  $\text{LiTiO}_2$  ganó oxígeno del aire, equivalente a 5% en peso, entre los  $50^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$ . Entre  $550^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$  sufre una pérdida de aproximadamente 7% por la sublimación del litio.

Después se probó el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  a  $1100^\circ\text{C}$  sin que se observara ningún cambio estructural. Por el contrario, el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en estas condiciones no es termodinámicamente estable como indica su diagrama de fases.

Para analizar los cambios estructurales y la formación de nuevas fases del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  se utilizaron pastillas prensadas. El tiempo de conversión del 80% del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  fue de 4 min a  $1100^\circ\text{C}$ , 8 min a  $1050^\circ\text{C}$  y 55 min a  $1000^\circ\text{C}$ . Hay una diferencia en la cantidad estequiométrica de litio entre las fases  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  y  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , sin embargo no existe un incremento de la fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , esto debido a que el litio se sublima. Además, esta sublimación del litio es un fenómeno limitante de la conversión del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , al ser lenta porque la movilidad del litio también lo es, y esto concuerda con la importancia de la mezcla inicial de los reactivos para sintetizar el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Por ejemplo, las pastillas tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  durante 570 min mostraron restos de la espinela.

Se calculó la energía de activación para la descomposición térmica del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , cuyo valor es de  $383 \text{ kJ/mol}$ . El valor es muy alto para una descomposición incompleta del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , si lo comparamos con la descomposición completa del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Esta energía de activación se refiere a la activación del litio, en la superficie de las partículas para que pueda reaccionar con el oxígeno del aire.

Por otra parte, los estudios de ATG de los titanatos de litio bajo una atmósfera de  $\text{CO}_2$  no mostraron absorción de  $\text{CO}_2$ . La reacción intermedia para el proceso es la activación del litio superficial, la cual tiene un valor muy alto como se comprobó en los estudios de estabilidad térmica. Por el contrario, el  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  y el  $\text{LiTiO}_2$ , muestran una pérdida de peso entre  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  cuya magnitud corresponde a 8% para el  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , y 10% para el  $\text{LiTiO}_2$ . Estos cerámicos en lugar de absorber el  $\text{CO}_2$  pierden todo el litio contenido en sus estructuras en forma de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Con estos estudios y los termogramas realizados en aire, se pudo concluir que hay dos mecanismos diferentes de sublimación de litio entre los titanatos de litio. En los titanatos con valencia de titanio igual a 4+, la sublimación se debe a la reacción superficial del litio con el oxígeno de la atmósfera y está controlado por la difusión del litio. Por esta razón se nota un cambio en la cantidad de litio sublimado al cambiar de atmósfera. En los titanatos con valencia de 3+ y valencia promedio de titanio de 3.5+, no se observó un cambio en los termogramas, factor indicativo que el mecanismo de sublimación es por la reacción del litio con el oxígeno existente en el mismo material.

Estudios de IR del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , llevados a cabo después de ser expuestos a una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , mostraron la formación de una banda alrededor de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . La aparición de esta banda debida al  $\text{CO}_2$  absorbido sobre las partículas, indica que la reacción química entre el  $\text{CO}_2$  y el litio sí se está llevando a cabo, pero en cantidades muy pequeñas, y debe ser únicamente con los iones de litio que se encuentran en la superficie. Lo cual se atribuye a este valor alto de la energía de activación del litio y son muy pocos los iones de litio disponibles para reaccionar con el  $\text{CO}_2$  y el litio en el volumen de las partículas no reacciona.

Otra prueba realizada fue el dopaje del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  con sodio para formar una solución sólida,  $\text{Li}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{TiO}_3$ . Al ser el sodio un ión más grande que el litio, se espera una expansión de la red cristalina del metatitanato de litio. La expansión de la red debe ayudar a mejorar la movilidad del litio en la red y por lo tanto disminuir el valor de la energía de activación del litio. En la síntesis del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dopado con sodio, se encontró que el límite de solubilidad del sodio en el cerámico de litio es la relación de Li-Na 1.8-0.2. El difractograma de la relación Li-Na 1.75-0.25 mostró la formación de otra fase,  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Al realizar los estudios de captación de  $\text{CO}_2$  del titanato dopado con sodio,  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3$ , éste no sufrió pérdida o ganancia de peso en todo el intervalo de estudio. Su espectro de IR mostró una banda a  $1150\text{ cm}^{-1}$ , también debido a la presencia del  $\text{CO}_2$  absorbido en la superficie. El sodio ayuda a la formación de la capa y cambia la energía de enlace, pero no contribuye con una mayor absorción de  $\text{CO}_2$ .

En los gases de postcombustión, existe la presencia de vapor de agua, y óxidos de nitrógeno, azufre y carbono, los cuales forman atmósferas ácidas. Por este motivo, se estudió el comportamiento del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en un medio ácido. Los comportamientos del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fueron investigados usando EEO, XRD, IR y ATG. Los resultados indican que en medio ácido, hay un intercambio entre los iones de litio y los protones dentro de la estructura cristalina, la cual produce la contracción y/o el colapso de la misma. Una banda en  $3400\text{ cm}^{-1}$ , en espectroscopia de IR, y la presencia de una fase amorfa y el ensanchamiento de los picos en DRX confirmaron este mecanismo.

En soluciones concentradas de  $\text{HNO}_3$ , se sabe que el  $\text{NO}_3^{-1}$  producido por la autoionización del  $\text{HNO}_3$ , produce  $\text{NO}_2^{+1}$  subsecuentemente, principalmente en soluciones concentradas, y este ión participa activamente en los ataques ácidos. Debido a la presencia del  $\text{NO}_2^{+1}$  la extracción del litio del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  fue mayor en  $\text{HNO}_3$  en comparación con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Específicamente, las constantes de reacción de la espinela tratada con  $\text{HNO}_3$  es 2 veces mayor a la obtenida con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Durante la extracción de litio por la influencia del  $\text{NO}_2^{+1}$ , no hay protonación del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , y por esta razón la protonación en  $\text{HNO}_3$  fue menor a la protonación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En el caso del tratamiento ácido del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , hay una modificación de la superficie, la cual origina una activación del litio. Este fenómeno se detectó en la espectroscopia de IR, con la formación de carbonatos e hidróxidos en la superficie. La formación de una delgada capa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en la superficie de las partículas, y la aparición de una banda en  $3190\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a OH débilmente enlazados. Este comportamiento es contrario a las pruebas de absorción de  $\text{CO}_2$  realizados anteriormente, revelando una modificación química en la superficie de las partículas de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

La comparación de la cinética de extracción química del litio en los titanatos, muestra que la extracción de litio es más rápida en el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  en comparación con el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . La primera evidencia experimental es la concentración del ácido usado en cada cerámico, 0.25-1 N para el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y 12-16 N para el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Las constantes de reacción para el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  son tres órdenes de magnitud mayores que para el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Esto se debe a la diferente razón molar de litio/titanio, 0.75 para el  $\text{Li}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y 2.0 para el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , lo cual acelera la difusión del litio y facilita la extracción del litio de la estructura del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Además, la cristalografía de cada compuesto es diferente, la estructura de la espinela es más compacta y por supuesto esto reduce la difusión del litio. Por otro lado, la estabilidad del litio cambia en función de la solución ácida.



## 5. Bibliografía

- <sup>1</sup> Hacia una Estrategia Nacional de Acción Climática, Síntesis Ejecutiva, SEMARNAT, México, 2006.
- <sup>2</sup> Geofisicosas, Instituto de Geofísica 20 (2004) 2.
- <sup>3</sup> Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático, ONU, 1998.
- <sup>4</sup> D.K. Perovich, T.C. Grenfell, J.A. Richter-Menge, B. Light, W.B. Tucker III and H. Eicken, Journal of Geophysical Research 108-C3 (2003) 8050.
- <sup>5</sup> J. Marquand, New Scientific Magazine 2512 (2006) 12.
- <sup>6</sup> K.M. Walter, S.A. Zimov, J.P. Chanton, D. Verbyla and F.S. Chapin, Nature 443 (2006) 71.
- <sup>7</sup> State of World'S Forest, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 2005.
- <sup>8</sup> C. Amatore and J.M. Saveant, Journal of the American Chemical Society. 103 (1981) 5021.
- <sup>9</sup> J.A. Ramos Sende, C.R. Arana, L. Hernández, K.T. Potts, M. Keshevarz-K, and H.D. Abruia, Inorganic Chemistry 34 (1995) 3339.
- <sup>10</sup> [Http://Www.Co2castor.Com](http://Www.Co2castor.Com)
- <sup>11</sup> [Http://Www.ElcoGas.Es](http://Www.ElcoGas.Es)
- <sup>12</sup> N. Hiyoshi, K. Yogo and T. Yashima, Microporous Mesoporous Materials 84 (2005) 357.
- <sup>13</sup> B.S. Liu and C.T. Au, Catalysis Letters. 77 (2001) 67.
- <sup>14</sup> V. Goetz, O. Pupier and A. Guillot, Chemistry and Materials Science 12 (2006) 55.
- <sup>15</sup> S. Kazama, T. Teramoto and K. Haraya, Journal of Membrane Science 207 (2002) 91.
- <sup>16</sup> V.Y. Dindore, D.W.F. Brilman, P.H.M. Feron and G.F. Versteeg, Journal of Membrane Science 235 (2004) 99.
- <sup>17</sup> K. Nomura, K. Tokumistu, T. Hayakawa and Z. Homonnay, Journal of Radioanalytic Nuclear Chemistry 246 (2000) 69.
- <sup>18</sup> Y. Sakamoto, K. Nagata, K. Yogo and K. Yamada, Microporous and Mesoporous Materials 101 (2006) 303.
- <sup>19</sup> A. López-Ortiz, N.G. Perez-Rivera, A. Reyes-Rojas and D. Lardizabal-Gutiérrez, Separation Science and Technology 39 (2004), 3559.
- <sup>20</sup> H. J. Herzog and E.M. Drake, Annual Review of Energy and the Environment 21 (1996) 145.
- <sup>21</sup> J.R. Hufton, S.G. Mayorga and S. Sircar, AIChE Journal 45 (1999) 248.
- <sup>22</sup> J.L. Soares, R.F.P.M. Moreira, H.J. Jose, C.A. Grande and A.E. Rodrigues, Separation Science and Technology 39 (2004) 1989.
- <sup>23</sup> A. Silaban and D.P. Harrison, Chemical Engineering Communications 147 (1996) 149.
- <sup>24</sup> J.I. Ida and Y.S. Lin, Environmental Science Technology. 37 (2003) 1999.

- <sup>25</sup> R. Xiong, J.I. Ida and Y.S. Lin, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 4377.
- <sup>26</sup> M. Kato, S. Yoshikawa and K. Nakagawa, *Journal of Materials Science Letters* 21 (2002) 485.
- <sup>27</sup> Z. Yong, V. Mata, and A.E. Rodriguez, *Separation and Purification Technology* 26 (2002) 195.
- <sup>28</sup> K. Nakagawa and T. Ohashi, *Journal of the Electrochemical Society*. 145 (1998) 1344.
- <sup>29</sup> M.B. Hrycak and D.B. Mckenna, U.S. Patent No. 60/539343 (2004).
- <sup>30</sup> H. Pfeiffer and P. Bosch, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1704.
- <sup>31</sup> M.V. Iyer, H. Gupta, B.B. Sakadjian and L.S. Fan, *Industrial Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 3939.
- <sup>32</sup> K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato and H. Uemoto, *Journal of Chemical Engineering Japan* 37 (2004) 772.
- <sup>33</sup> H.K. Choi, Y. Korai and I. Mochida, *Chemistry Letters* 32 (2003) 924.
- <sup>34</sup> H. Pfeiffer, C. Vázquez, V.H. Lara and P. Bosch, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 922.
- <sup>35</sup> D.H. Jong, Y.J. Shin and S.M. Oh, *Journal of Electrochemical Society* 143 (1996) 2204.
- <sup>36</sup> D.H. Jing and S.M. Oh, *Journal of Electrochemical Society* 144 (1997) 3342.
- <sup>37</sup> J.C. Hunter, *Journal of Solid State Chemistry* 39 (1981) 142.
- <sup>38</sup> P.B. Aitchison, B. Ammundsen, G.R. Burns, D.J. Jones and J. Rozière, *Solid State Ionics* 97 (1997) 269.
- <sup>39</sup> D.R. Simon, E.M. Kelder, M. Wagemaker, F.M. Mulder and J. Schoonman, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2759.
- <sup>40</sup> O. Kubachevsky, E.L.L. Evans and C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press Ltd. 4<sup>a</sup> Ed. (1967).
- <sup>41</sup> M. Binnewies and E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-Vch, 2<sup>a</sup> Ed. (2002).
- <sup>42</sup> H. Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials* 295 (2001) 244
- <sup>43</sup> P. Torres, H.R. Fernández, S. Agathopoulos, D.U. Tulyaganov and J.M.F. Ferreira, *Journal of European Ceramic Society* 24 (2004) 3177.
- <sup>44</sup> D. Barthelmy, *Mineralogy Database*, <http://webmineral.com>.
- <sup>45</sup> S. Sakulhaemaruehai, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *Key Engineering Materials* 317-318 (2006) 815.
- <sup>46</sup> B. Zachau-Christiansen, K. West and S. Atlung, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1176.
- <sup>47</sup> T. Ohzuku and T. Kodama, *Journal of Power Sources* 14 (1985) 153.
- <sup>48</sup> F. Bonino, L. Busani, M. Manstretta, B. Rivolta and A.B. Scrosatti, *Journal of Power Sources* 14 (1985) 261.
- <sup>49</sup> M. Voinov, *Process of Electrochemistry Society* 81 (1981) 352.
- <sup>50</sup> W. J. Macklin and R.J. Neat, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 694.

- <sup>51</sup> M.V. Koudriachova, N.M. Harrison and S.W. De Leeuw, *Physical Review Letters* 86 (2001) 1275.
- <sup>52</sup> L. Kavan, Technical Report For ALTAIR International, Inc., *Journal of Heyrovský Inst. Phys. Chem. Prague* (2000).
- <sup>53</sup> C. Natarajan, K. Setoguchi and G. Nogami, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3371.
- <sup>54</sup> M. Wagemaker, D. Lützenkirchen-Hecht, P. Keil, A.A. van Well and R. Frahm, *Physica B* 336 (2003) 118.
- <sup>55</sup> H. Kleykamp, *Fusion Engineering and Design* 61-62 (2002) 361.
- <sup>56</sup> P. Strobel, F. Le Cras and M. Anne, *Journal of Solid State Chemistry* 124, (1996) 83.
- <sup>57</sup> A. Deschanvres, B. Raveau and Z. Sekkal, *Materials Research Bulletin* 6 (1973) 699.
- <sup>58</sup> J.P. Kopasz, J.M. Miller and C.E. Johnson, *Journal Nuclear Materials* 212 (1994) 927.
- <sup>59</sup> E. Kordes, *Fortschr. Mineralogy* 18 (1934) 27.
- <sup>60</sup> J.C. Mikkelsen, *Journal of the American Ceramic Society* 63 (1980) 331.
- <sup>61</sup> C. Renoult, *Journal of Nuclear Materials* 223 (1995) 126.
- <sup>62</sup> C. Alvani, S. Casadio, V. Contini, A. Di Bartolomeo, J.D. Lulewicz and N. Roux, *Journal of Nuclear Materials* 307 (2002) 837.
- <sup>63</sup> C.H. Jung, J.Y. Park, S.J. Oh, H.K. Park, Y.S. Kim, D.K. Kim and J.H. Kim, *Journal of Nuclear Materials* 253 (1998) 203.
- <sup>64</sup> A. Deptula, T. Olczak, W. Lada; B. Sartowska; A.G. Chmielewski. C.Alvani, P.L.Carconi, A. Di Bartolomeo, F. Pierdominici, and S. Casadio, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003) 207.
- <sup>65</sup> G.H. Jonker, *Proceedings 3rd International Symposium on Reactivity of Solids, Madrid, 1 (1957)* 413.
- <sup>66</sup> R.K.B. Gover and J.T.S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry* 141 (1998) 365.
- <sup>67</sup> K. Kanamura, T. Umegaki, H. Naito, Z. Takahara and T. Yao, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 73.
- <sup>68</sup> L. Persi, F. Croce and B. Scrosati, *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 92.
- <sup>69</sup> M. Manickam and M. Takata, *Journal of Power Sources* 114 (2003) 298.
- <sup>70</sup> M. Lundberg and S. Anderson, *Acta Chemical Scandinavia* 18 (1964) 817.
- <sup>71</sup> I.E. Grey, L.M.D. Cranswick, C.Li, L.A. Bursill and J.L. Peng, *Journal of Solid State Chemistry* 138 (1998) 74.
- <sup>72</sup> D.C. Johnston, *Journal of Low Temperature Physics* 25 (1976) 145.
- <sup>73</sup> J.J. Capponi, S. Billat, P. Bordet, B. Lambert-Andron and B. Souletie, *Physica C* 185-189 (1991) 2721.
- <sup>74</sup> B. Morosin and J.C. Mikkelsen Jr., *Acta Crystallographic B* 35 (1979) 798.
- <sup>75</sup> T. Takahashi, *Superionic Conductors*, Plenum N.Y. (1976) 389.

- <sup>75</sup> H. Pfeiffer and K.M. Knowles, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2433.
- <sup>76</sup> H. Pfeiffer, E. Lima and P. Bosch, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 2642.
- <sup>77</sup> F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advance Inorganic Chemistry*, Ed. Wiley and Sons, N. York (1966).
- <sup>78</sup> H. Pfeiffer, J. Sanchez-Sanchez and L. J. Alvarez, *Journal of Nuclear Materials* 280 (2000) 295.
- <sup>79</sup> J.H. Sharp, G.W. Brindley and B.W. Narahari-Achar, *Journal of the American Ceramic Society* 49 (1966) 379.
- <sup>80</sup> H.A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch and H. Pfeiffer, *Chemistry of Materials*. 18 (2006) 2307.
- <sup>81</sup> R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Vol. 4, Academia Press, Inc. New York, 1997.

## 6. Artículos y Congresos Internacionales.

### Artículos

“Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) On Lithium Oxide (Li<sub>2</sub>O)” H.A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch and H. Pfeiffer, Chem. Mater., 18, (2006) 2307-2310.

“Chemical stability of lithium titanates (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)” H.A. Mosqueda, P. Bosch and H. Pfeiffer, Solid State Sciences. In revision, April 2007.

“Kinetic analysis of the thermal decomposition of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> pellets” H.A. Mosqueda and H. Pfeiffer, Materials Letters. In revision, August 2007.

### Congresos Internacionales:

“Carbon dioxide sorption on lithium oxide (Li<sub>2</sub>O)” H.A. Mosqueda, P. Bosch and H. Pfeiffer. Secuestro de carbono en países en desarrollo e impacto ambiental por el cambio de uso de suelo. Cinvestav, México, Abril 2006.

“Kinetic study of the chemical and thermal stability of the spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>” H.A. Mosqueda and H. Pfeiffer, 15<sup>a</sup> Conferencia internacional en materiales inorgánicos. Ljubljana, Eslovenia. Septiembre 2006.

“Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> chemical and thermal stability” H.A. Mosqueda, P. Bosch and H. Pfeiffer, CAM 2007. Montreal, Canada. Agosto 2007.