



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**“Efectos en el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  por la adición de carbonatos de sodio y potasio”**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A:

**M. en C. MARÍA TERESA FLORES MARTÍNEZ**

TUTOR PRINCIPAL: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

MIEMBRO DE COMITÉ TUTOR: Dr. José Gonzalo González Reyes

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

MIEMBRO DE COMITÉ TUTOR: Dr. Rodolfo Zanella Spacia

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM

MÉXICO, D.F. JUNIO 2016.



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. Gustavo Tavizón Alvarado	FQ-UNAM
Primer Vocal	Dr. Heriberto Pfeiffer Perea	IIM-UNAM
Segundo Vocal	Dra. María Del Pilar Carreón Castro	ICN-UNAM
Tercer Vocal	Dr. José Ortiz Landeros	ESIQIE-IPN
Secretario	Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado	IIM-UNAM

El presente proyecto se desarrolló en los laboratorios L-E-101 y L-E-102 del Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

**COMITÉ TUTOR:**

Tutor Principal: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Miembro de Comité Tutor: Dr. José Gonzalo González Reyes

Miembro de Comité Tutor: Dr. Rodolfo Zanella Specia

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM).

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM).

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por la dirección de este trabajo, por su paciencia y por su valioso apoyo tanto en el ámbito académico como en el personal.

A los miembros del jurado, por sus comentarios y sugerencias, en pro de incrementar la calidad de este trabajo de tesis.

El presente proyecto de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas. De igual manera, agradezco el apoyo técnico del Dr. Omar Novelo Peralta y la M. en C. Adriana Tejeda Cruz.

Para la realización del trabajo se contó con una beca de DGAPA-UNAM, a través de los proyectos PAPIIT IN-100609, IN-107110 y IN-102313, así como con un apoyo financiero por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Adicionalmente, se recibió el apoyo de PAEP 2013 y 2014, a través del PCeIM, para la asistencia a dos congresos internacionales, International Conference on Carbon Dioxide Utilization (ICCDU) XII y XXIII International Materials Research Congress (IMRC 2014). Así como apoyo del IIM para la asistencia a un tercer congreso internacional, International Conference on Polymers and Advanced Materials (POLYMAT) 2015.

**A MI MARIDO RAFAEL**

**A MI MADRE MARÍA TERESA**

***Gracias por todo su apoyo,  
por estar conmigo siempre  
y por creer en mí.***

## CONTENIDO

	Página
<b>Resumen</b>	1
<b>Capítulo 1: INTRODUCCIÓN</b>	2
<b>Capítulo 2: ANTECEDENTES</b>	5
2.1 <i>Materiales Captores de CO<sub>2</sub></i>	5
2.1.1 <i>Zeolitas</i>	5
2.1.2 <i>Carbones activados</i>	7
2.1.3 <i>Hidrotalcitas</i>	7
2.1.4 <i>Estructuras metal-orgánicas (MOFs)</i>	8
2.1.5 <i>Sorbentes basados en aminas</i>	10
2.1.6 <i>Óxidos alcalinos y alcalinotérreos</i>	11
2.2 <i>Cerámicos de litio como captores de CO<sub>2</sub></i>	12
2.3 <i>Captura de dióxido de carbono</i>	14
2.4 <i>Aluminatos de litio</i>	18
2.5 <i>Incorporación de carbonatos alcalinos en los cerámicos de litio para optimizar la captura de CO<sub>2</sub></i>	21
2.6 <i>Influencia de la presencia de vapor de agua en la captura de CO<sub>2</sub></i>	22
<b>2.7 Hipótesis</b>	23

<b>2.8 Objetivo general</b>	24
2.8.1 Objetivos particulares	24
<b>Capítulo 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	25
3.1 SÍNTESIS	25
3.1.1 Polimorfos de aluminato de litio ( $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> y $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> )	25
3.1.2 Polimorfos de aluminato de litio conteniendo sodio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) o potasio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).	26
3.2 CARACTERIZACIÓN	28
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	28
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	29
3.2.3 Determinación de área superficial por adsorción volumétrica de N <sub>2</sub>	29
3.3 ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO <sub>2</sub>	29
3.3.1 Análisis termogravimétrico	29
3.4 ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS	30
3.4.1 Espectroscopia infrarroja	30
3.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido	31
3.5 ANÁLISIS CINÉTICOS	31
3.5.1 Modelos Exponenciales	31
3.5.2 Modelo Avrami–Erofeev.	32

3.5.3 Modelo cinético basado en una reacción de primer orden.	33
3.5.4 Modelo cinético basado en un mecanismo difusional.	33
3.5.5 Modelo de Eyring	34
<b>Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>35</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN	35
4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	35
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	36
4.1.3 Determinación de área superficial por adsorción volumétrica de N <sub>2</sub>	39
4.2 CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO <sub>2</sub>	43
4.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico	43
4.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico	50
4.2.3 Análisis cinético	67
4.2.3.1 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido	79
4.2.4 Análisis de regeneración	80
4.3 CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA (H <sub>2</sub> O)	85
4.3.1 Análisis termogravimétrico con rampa de humedad relativa, sistema N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.	85
4.3.2 Análisis termogravimétrico con rampa de humedad relativa, sistema CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.	98

4.3.2.1 <i>Análisis de descomposición térmica</i>	109
4.3.2.2 <i>Análisis de la quimisorción de CO<sub>2</sub> a 70 °C con rampa de humedad relativa, sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</i>	114
4.3.3 <i>Análisis termogravimétrico isotérmico a porcentajes de humedad relativa fijas, sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.</i>	117
<b>Capítulo 5: CONCLUSIONES</b>	120
<b>Capítulo 6: REFERENCIAS</b>	123
<b>ANEXO</b>	132

## **RESUMEN**

Es fundamental la captura de CO<sub>2</sub> debido a que es considerado el principal gas de efecto invernadero en la atmósfera, cuyo impacto ambiental de su gran concentración, son el calentamiento global y el cambio climático. En los últimos años se ha incrementado el interés por el desarrollo de materiales con buenas propiedades de captura de CO<sub>2</sub>, especialmente cerámicos de litio y otros elementos alcalinos debido a su alta capacidad de captura a temperaturas elevadas. Entre ellos el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se presenta como una de las mejores opciones, debido a su capacidad de capturar CO<sub>2</sub> en un amplio intervalo de temperaturas.

Con el fin de mejorar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en cerámicos de litio, se ha reportado la adición de carbonatos de Na o K, incrementándose considerablemente la capacidad de captura respecto al cerámico puro. Esto se explica debido a que a altas temperaturas, el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formado durante la captura de CO<sub>2</sub>, forma una mezcla eutéctica con el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, provocando que la superficie del cerámico funda parcialmente, favoreciendo procesos difusivos.

En este trabajo se determinó la capacidad de captura de los polimorfos  $\alpha$ - y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> mezclados con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, por medio de análisis termogravimétricos en presencia de CO<sub>2</sub> (atmósfera seca y vapor de agua). Donde pudo observarse en el intervalo de temperaturas comprendido entre ~350 y 700 °C que la adición de los carbonatos mejora el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. También se observó que a bajas temperaturas (30–70 °C), se presenta una buena capacidad de captura, aunque ligeramente menor a la del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro. Adicionalmente, se realizaron estudios cinéticos del proceso de captura y se realizaron pruebas de ciclabilidad, para obtener información de su capacidad de regeneración, observando que los materiales obtenidos presentan buena capacidad de regeneración.

## **Capítulo 1: INTRODUCCIÓN**

Gracias a su ingenio y a las herramientas que ha desarrollado durante siglos, el hombre ha encontrado muchas formas de explotar la tierra y sus recursos naturales, teniendo como resultado la prosperidad en términos de bienes materiales. Sin embargo, los residuos generados se han dispersado en la tierra o han sido enterrados en ella; se ha contaminado el agua y degenerado la calidad del aire, entre otros problemas.<sup>[1]</sup>

Las nuevas políticas ambientales, la preocupación social y la conciencia ambiental creciente, han dirigido las investigaciones hacia procesos y productos amigables al ambiente o incluso, que remedien los estragos causados por la contaminación.<sup>[2]</sup> Lo anterior ha captado la atención de la ciencia e ingeniería de materiales,<sup>[3]</sup> que ha dedicado parte de sus investigaciones para generar nuevos materiales que de cierta manera contribuyan a prevenir, controlar y disminuir la contaminación.

Las altas emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y otros gases de efecto invernadero (GEI) al ambiente, han ocasionado un incremento en su concentración atmosférica, como consecuencia ha aumentado la capacidad de atrapar la radiación infrarroja generada en la superficie de la tierra, debida a la radiación solar recibida, lo que se conoce como Efecto Invernadero; lo que a su vez contribuye a un mayor calentamiento de la superficie de la Tierra.

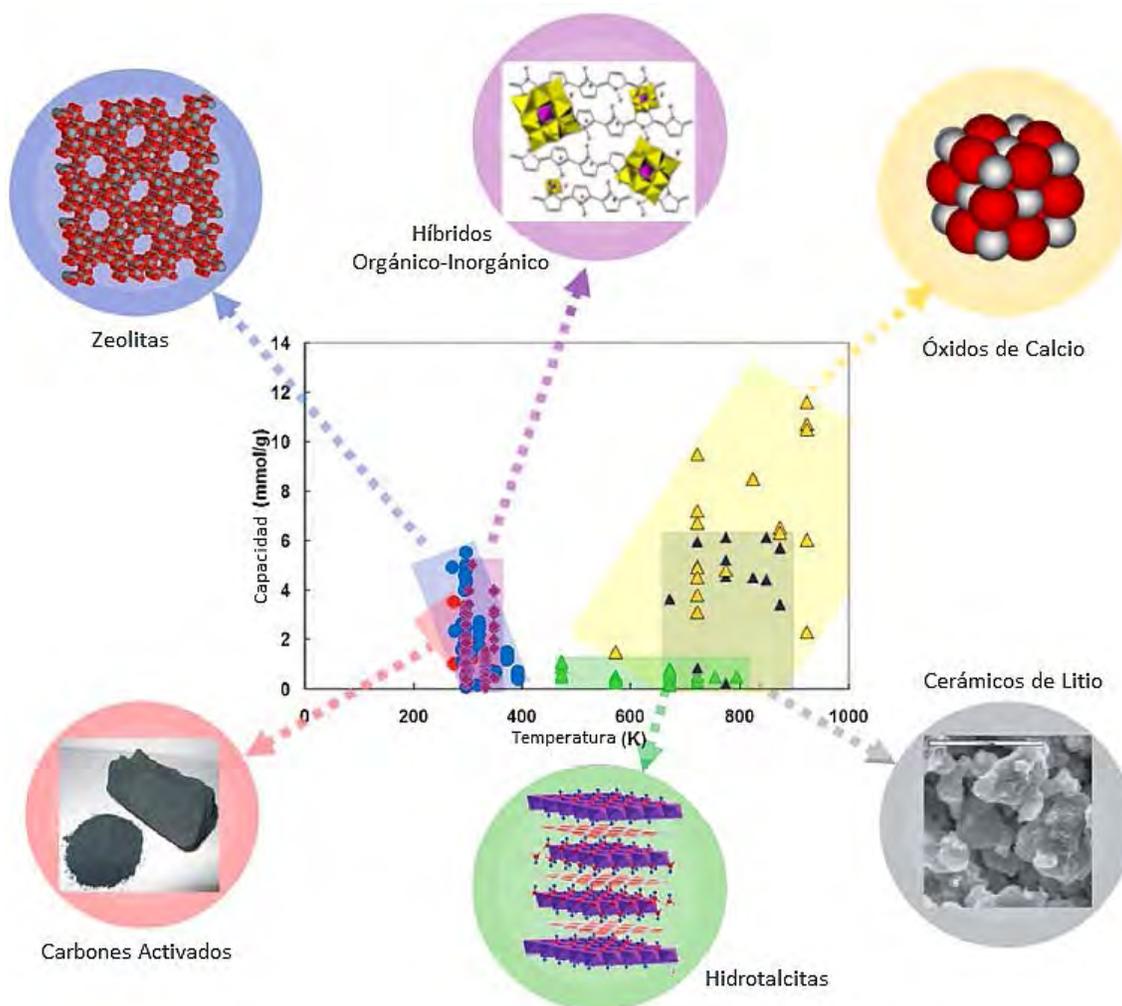
Desde la época preindustrial la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> ha incrementado significativamente de aproximadamente 280 hasta ser mayor a 400 ppm hoy en día.<sup>[4,5]</sup> Si bien, estos incrementos se deben tanto a emisiones naturales como a emisiones de origen antropogénico, son estas últimas las principales responsables de este incremento desequilibrado, debido a la combustión de combustibles fósiles, producción de cemento y cal, síntesis de óxido de etileno y amonio, industrias de vidrio y aluminio, fermentación, deforestación y el uso de fertilizantes.<sup>[6]</sup> El panel intergubernamental de expertos sobre cambio climático (IPCC por sus siglas en inglés) prevé que para este siglo la temperatura promedio de la tierra se incremente 1.8–4.0 °C, provocando consecuencias irreversibles tanto para el hombre como para los ecosistemas, por ejemplo, derritiéndose los casquetes polares, incrementado el nivel de los océanos e incluso generando cambios en el patrón de la corriente del Golfo; lo que llevaría al clima a escenarios de evolución difícilmente predecibles.<sup>[6]</sup> Ante tal problemática ambiental, el

desarrollo de nuevas alternativas para el control de la contaminación del aire es de suma importancia, ya que contribuir de alguna manera a mitigar el calentamiento global es crucial.

Entre las medidas que pueden adoptarse para disminuir la cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> de origen antropogénico en la atmósfera están; 1) el cambio parcial en el estilo de vida actual, por ejemplo, disminuir el empleo de combustibles fósiles e implementar tecnologías verdes (uso de combustibles con bajo contenido de carbono), 2) buscar fuentes de energía alternativas (energía renovable producida por organismos vivos, solar, eólica, etc.),<sup>[7]</sup> 3) capturar, almacenar y reutilizar el CO<sub>2</sub> emitido.<sup>[8,9]</sup> Esta última estrategia, es considerada como una solución viable para lograr la disminución de la concentración del principal causante del efecto invernadero, en la atmósfera.

Debido a lo anterior, se ha enfatizado en estudiar la captura y confinamiento del CO<sub>2</sub>,<sup>[10]</sup> pero el éxito de esto, depende en gran parte del diseño y desarrollo de nuevos materiales con buenas propiedades de captura de CO<sub>2</sub>. Muchos factores describen la cualidad o utilidad de los materiales captadores de CO<sub>2</sub>. En general, la gran capacidad de adsorción/absorción, su cinética, la ciclabilidad, estabilidad, y una amplia gama en las condiciones de su funcionamiento, podría definir un material captador ideal.<sup>[11]</sup>

El primer paso en la captura de dióxido de carbono es su separación y remoción del flujo de gases producido mediante el proceso de combustión, debido a que contiene grandes concentraciones de vapor de agua, oxígeno y nitrógeno, así como óxidos sulfúricos, monóxido de carbono, entre otros gases. La separación de CO<sub>2</sub> se debe tener en cuenta en diversos intervalos de temperaturas, incluyendo sobre todo a las temperaturas elevadas (proceso de post-combustión), puesto que a estas temperaturas se generan los gases de combustión. De esta manera, se han propuesto distintos tipos de materiales como posibles captadores de CO<sub>2</sub>,<sup>[11-13]</sup> tales como zeolitas,<sup>[14-18]</sup> carbones activados,<sup>[16,19,20]</sup> hidrotalcitas,<sup>[21-25]</sup> estructuras metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés: metal-organic frameworks),<sup>[26-31]</sup> sorbentes basados en aminas<sup>[32]</sup> y óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos,<sup>[33,34]</sup> entre otros. No obstante, la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en estos materiales no es lo suficientemente buena, además de que muchos de estos materiales no pueden regenerarse. La figura 1.1 muestra algunos materiales probados como captadores de CO<sub>2</sub> y los intervalos de temperatura en la que han funcionado.



**Figura 1.1.** Materiales probados en la captura de CO<sub>2</sub>.<sup>[11]</sup>

Debido a esto, es importante el desarrollo de nuevos materiales que posean alta capacidad y selectividad en la captura de CO<sub>2</sub>, que sean eficientes a diferentes intervalos de temperatura; que presenten cinéticas adecuadas de sorción/desorción, que presenten buena ciclabilidad para los procesos de sorción/desorción; y que muestren buenas propiedades mecánicas y térmicas. <sup>[3, 34–36]</sup>

A continuación se define el término sorción, debido a que se utiliza frecuentemente a lo largo del texto.

Sorción: Es la generalidad de procesos de interacción sólido-gas que puede ser físico (fisorción) o químico (quimisorción). En la fisorción entra el término adsorción que se refiere a una fisorción superficial. En el caso de la quimisorción, está involucrada una reacción química.

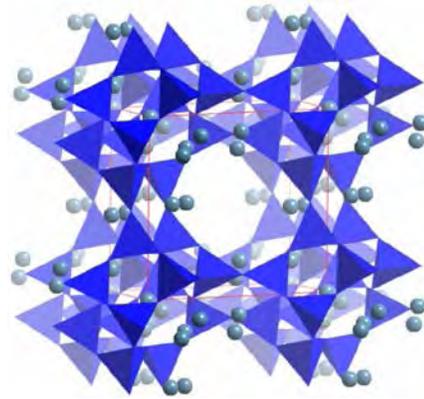
## Capítulo 2: ANTECEDENTES

### 2.1 Materiales Captores de CO<sub>2</sub>

A continuación, se describe de manera general los diferentes tipos de materiales propuestos como posibles captadores de CO<sub>2</sub>.

#### 2.1.1 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos, cuya estructura se compone de unidades tetraédricas de silicio [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> y aluminio [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> entrelazadas, unidas en diversos arreglos regulares a través de átomos de oxígeno compartidos.<sup>[14]</sup> Su estructura posee cavidades abiertas en forma de canales y jaulas, que por lo general están ocupados por moléculas huésped y cationes intercambiables (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc.) (figura 2.1), balanceando la carga negativa provocada por la sustitución isomorfa de Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> en la estructura; para preservar la neutralidad eléctrica total.<sup>[14]</sup>



**Figura 2.1.** Estructura de la chabazita.

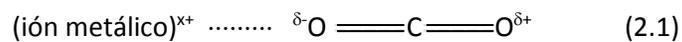
En otras palabras, son óxidos cristalinos microporosos, con cavidades y poros bien definidos dentro de su estructura molecular, de dimensiones de aproximadamente 3–12 Å. Su capacidad de adaptar su composición química y distribución de poro, ha permitido una amplia gama de aplicaciones industriales, especialmente como catalizadores en la refinación de petróleo, de productos petroquímicos, y otros productos químicos.<sup>[15]</sup>

Las zeolitas son amigables con el medio ambiente debido a la existencia natural de las mismas (ya que se forman por la reacción de rocas volcánicas, ceniza y agua), pueden sintetizarse artificialmente con bajo costo. Debido a sus características estructurales únicas, tienen alta selectividad y capacidad de adsorber una gran variedad de moléculas, incluyendo el CO<sub>2</sub>.<sup>[16]</sup>

Las propiedades de adsorción y separación de gases de las zeolitas son dependientes en gran medida de muchos factores, como son:

- Tamaño, densidad de carga, polarizabilidad, cantidad y distribución de cationes en su estructura porosa.
- Proporción de aluminio y silicio en la estructura.
- Tamaño y morfología de los poros.
- Polaridad, tamaño y forma molecular del adsorbato.
- La presencia de moléculas de agua y otros compuestos en los poros y/o en la superficie interna y externa.<sup>[14]</sup>

El mecanismo de adsorción del CO<sub>2</sub> en las zeolitas ha sido ampliamente estudiado por numerosos grupos de investigación, que han revelado que la fisisorción del CO<sub>2</sub> ocurre por una interacción ión-dipolo manteniendo una orientación lineal con la molécula de CO<sub>2</sub> (ecuación 2.1).<sup>[8]</sup>



Sin embargo, aunque las zeolitas han mostrado resultados prometedores en la separaci3n de CO<sub>2</sub> de otras mezclas de gases y pueden ser usados potencialmente para procesos de adsorción a presi3n oscilante; en general su selectividad para CO<sub>2</sub> sobre otros gases como N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, etc., es muy baja, sin contar con que su capacidad de adsorción decae r3pidamente conforme incrementa la temperatura por encima de los 30 °C, llegando a ser nula sobre los 200 °C.<sup>[17]</sup> Desafortunadamente, las zeolitas pueden adsorber CO<sub>2</sub> muy fuertemente, reduciendo considerablemente su ciclabilidad.<sup>[18]</sup> Adicionalmente, en aplicaciones pr3cticas, la presencia de vapor de H<sub>2</sub>O, las moléculas de H<sub>2</sub>O son preferencialmente adsorbidas en la superficie de las zeolitas.<sup>[8]</sup>

Se ha reportado en la literatura que las zeolitas presentan una capacidad de captura de 1.2 a 4.7 mmol de CO<sub>2</sub> por cada gramo de material, en un intervalo de temperaturas que va desde la ambiente hasta 200 °C, sin embargo, esto solamente es posible en sistemas donde la presi3n de trabajo oscila entre 10<sup>4</sup> y 10<sup>5</sup> Pa,<sup>[17]</sup> lo que significa que para que la captura se lleve a cabo en las zeolitas, es necesario trabajar a altas presiones.

### 2.1.2 Carbones activados

Las estructuras meso y microporosas de los carbones activados son consideradas ampliamente como uno de los tamices moleculares más fuertes debido a sus propiedades altamente adsorbentes, siendo esto resultado de sus altas áreas superficiales ( $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y gran volumen de poro ( $> 0.6 \text{ mL/g}$ ). Su costo es más bajo y su hidrofobicidad mayor en comparación con las zeolitas.<sup>[16]</sup>

La obtención de carbones activados generalmente consiste en procesos de carbonización y activación. La primera para quitar componentes volátiles ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ )<sup>[11,19]</sup> a altas temperaturas mientras, que la segunda es para producir la porosidad por la reacción de los componentes residuales con los agentes de activación,<sup>[19]</sup> además de generar sitios activos y aumentar el área superficial.<sup>[11]</sup> Los precursores de los carbones activados, suelen ser combustibles fósiles como el carbón, el coque de petróleo y la brea, o biomasa como la madera, la cáscara de nuez y el bambú, incluso otros materiales con alto contenido en carbono, tales como ropa vieja o neumáticos. Estos precursores, los agentes activadores, así como la temperatura de activación en la obtención los carbones activados, influyen significativamente en el comportamiento de adsorción de  $\text{CO}_2$ .<sup>[19]</sup> Los carbones activados comerciales disponibles tienen una baja capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  debido a la amplia distribución de tamaños de poro y bajo volumen efectivo de poro.<sup>[20]</sup>

Para lograr una alta adsorción de  $\text{CO}_2$  en los carbones activados, ha tratado de controlar su estructura porosa desde la preparación, utilizando diferentes métodos de activación. Además de los métodos de activación convencionales, algunos grupos de investigación han utilizado resinas poliméricas como precursor, donde el carbón poroso puede obtenerse después del proceso de carbonización.<sup>[19]</sup>

Dependiendo del tipo de precursor en la obtención del carbón activado y del método de activación del mismo, la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  va de 1.5 a 8.6 mmol/g, en un intervalo de temperaturas de 0 a 25 °C, a presión atmosférica.<sup>[19]</sup>

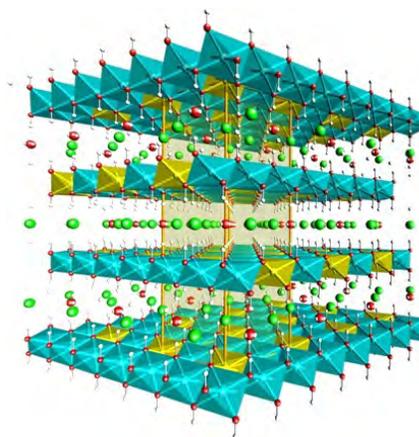
### 2.1.3 Hidrotalcitas

La hidrotalcita,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, o bien cuando son sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares.<sup>[21,22]</sup> La variedad de materiales tipo hidrotalcita que pueden sintetizarse es enorme (figura 2.2) y la fórmula general

que los representa es  $[(M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2)^{x+} (A^{n-}_{x/n} \cdot nH_2O)^{x-}]$ ,<sup>[22,23]</sup> donde  $M^{2+}$  es un catión divalente ( $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , etc.),  $M^{3+}$  es un catión trivalente ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , etc.);  $A^{n-}$  es un anión de balance de carga ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ , etc.), localizado generalmente en la zona interlaminar, donde generalmente el carbonato es preferido,<sup>[24]</sup> y  $x$  normalmente se encuentra entre 0.17 y 0.33.<sup>[22]</sup>

La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita ( $Mg(OH)_2$ ), en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus orillas forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes  $Mg^{2+}$  se reemplazan por  $Al^{3+}$ , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar junto con moléculas de agua.<sup>[25]</sup>

Los compuestos tipo hidrotalcita poseen capacidades de captura de  $CO_2$  menores a las de otros materiales absorbentes ( $<1.0$  mmol/g), lo cual se ha observado que depende de los constituyentes de su estructura.<sup>[11]</sup> Sin embargo, han sido reconocidos como sorbentes importantes de  $CO_2$  a temperaturas intermedias (200–400 °C), lo anterior debido a que poseen una gran área superficial y abundantes sitios básicos.<sup>[18]</sup> Muestran una buena capacidad de sorción de  $CO_2$ , estabilidad y fácil regeneración por temperatura o cambio de presión; adicionalmente se ha informado que la presencia de vapor de agua también promueve la captura de  $CO_2$ .<sup>[22]</sup>



**Figura 2.2.** Estructura de un compuesto tipo hidrotalcita de fórmula general  $[(M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2)^{x+} (A^{n-}_{x/n} \cdot nH_2O)^{x-}]$ .<sup>[21,22]</sup>

#### 2.1.4 Estructuras metal-orgánicas (MOFs)

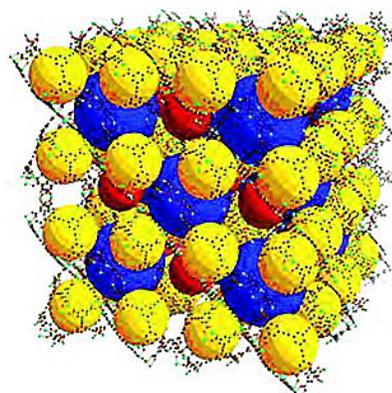
Las estructuras metal-orgánicas han surgido como una vasta clase de materiales cristalinos con ultraalta porosidad con hasta 90% de volumen libre, áreas superficiales internas enormes que sobrepasan los 6000  $m^2/g$ , bajas densidades (0.21 a 1.00  $g/cm^3$ ) y alta estabilidad térmica y química.<sup>[27]</sup> Estas características, junto con la amplia variedad de los componentes orgánicos e inorgánicos en su estructura han generado interés en potenciales aplicaciones en energía limpia,

intercambio iónico, diseño de fármacos, catálisis heterogénea, como medio de almacenamiento gases, particularmente para  $H_2$  y  $CH_4$ , y como adsorbentes de alta capacidad en procesos de separación.<sup>[27,28]</sup>

Las estructuras metal-orgánicas son sólidos híbridos orgánicos-inorgánicos (figura 2.3), cuya estructura consiste en nodos metálicos (iones solos o clusters) puenteados por grupos de ligantes orgánicos, y ensamblados a través de fuertes enlaces de coordinación, formando una red de coordinación uni-, bi- o tridimensional.<sup>[26,29-31]</sup> La combinación del ión metálico o cluster y el ligante orgánico, provee infinidad de posibilidades. La suma de las propiedades físicas de los componentes orgánicos e inorgánicos y el posible juego sinérgico entre ambos, le confieren propiedades interesantes a las MOFs.<sup>[28]</sup>

Las estructuras metal-orgánicas pueden clasificarse en rígidas y flexibles o dinámicas.<sup>[31]</sup> Las rígidas son comunes, generalmente estables y con estructura y porosidad permanente, similar los sólidos porosos convencionales como las zeolitas;<sup>[29]</sup> las flexibles poseen estructuras dinámicas que responden a estímulos externos tal como la presión, temperatura y moléculas huéspedes,<sup>[31]</sup> las estructuras dinámicas son únicas para las MOFs y muy interesantes debido a su comportamiento poco común, especialmente para la adsorción.<sup>[29]</sup> Las MOFs tienen estructuras geométrica y cristalográficamente bien definidas, y en muchos casos estas estructuras son lo suficientemente robustas de tal manera que permiten la eliminación de especies que pudieran quedar atrapadas en ellas, manteniendo así una porosidad permanente.<sup>[31]</sup>

La capacidad de adsorción y selectividad a  $CO_2$  depende de la estructura de los poros, el área superficial, presión y temperatura. Adicionalmente, sus características estructurales tales como los sitios metálicos y la inclusión de grupos funcionales polares, pueden influir drásticamente en la capacidad de adsorción de  $CO_2$ . Mejorando la selectividad a  $CO_2$  al exponer los sitios metálicos e introduciendo bases nitrogenadas.<sup>[26]</sup> Estas características hacen que la capacidad de captura de  $CO_2$  en las MOFs esté más allá del alcance de los adsorbentes tradicionales, tales como zeolitas y carbones activados.<sup>[31]</sup>

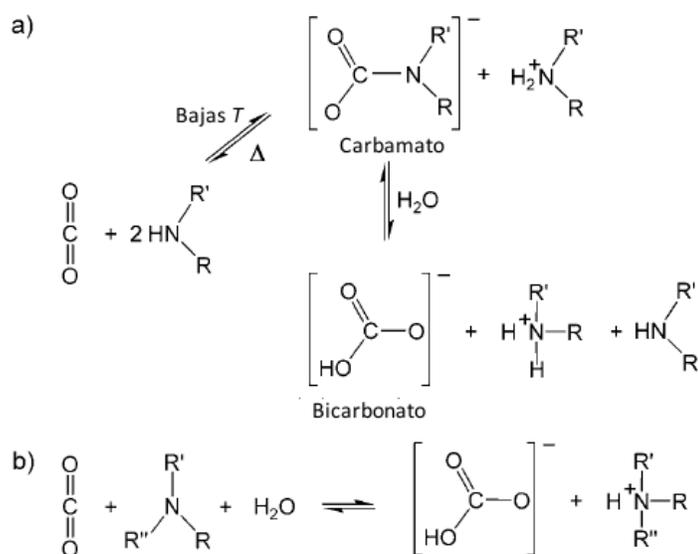


**Figura 2.3.** Estructura metal-orgánica (MOF) tridimensional.<sup>[27,28]</sup>

Las estructuras metal-orgánicas han demostrado ser materiales prometedores en la separación de CO<sub>2</sub> de otros gases, siendo selectivas a CO<sub>2</sub> en mezclas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>,<sup>[29]</sup> sin embargo la selectividad y capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> decrece en presencia humedad, debido a que las moléculas de agua compiten por los sitios de adsorción.<sup>[17]</sup>

### 2.1.5 Sorbentes basados en aminas

La monoetanolamina y la etilendiamina han sido utilizadas para la separación de CO<sub>2</sub> en las industrias de aceite y gas desde 1930.<sup>[16,32]</sup> Los mecanismos de absorción de CO<sub>2</sub> en estos sorbentes consisten principalmente de las condiciones de humedad, a) en condiciones secas, las aminas primarias y secundarias con CO<sub>2</sub> forman carbamato y las aminas terciarias fungen sólo como aceptores de protones; b) en condiciones húmedas, las aminas reaccionan con CO<sub>2</sub> para producir bicarbonato en presencia de agua (figura 2.4).<sup>[11,19]</sup>



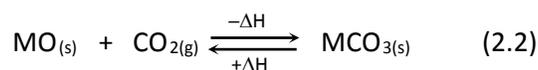
**Figura 2.4.** Esquema de reacción para la absorción de CO<sub>2</sub> en a) aminas primarias y secundarias bajo condiciones secas, y b) aminas terciarias en presencia de humedad.<sup>[11]</sup>

La utilización de soluciones acuosas de alcanolaminas es el método más convencional para la captura de CO<sub>2</sub>, no obstante, tienen los inconvenientes de consumir mucha energía en el proceso de regeneración, una tasa alta de corrosión de los equipos, el pretratamiento de los gases de combustión (tienen que ser enfriados a temperaturas menores a 200 °C, de lo contrario estos materiales se descomponen), en general absorben un gran volumen a un muy alto costo.<sup>[33]</sup>

En un intento por evitar esos inconvenientes, se han desarrollado sorbentes sólidos con aminas inmovilizadas, que comparado con las soluciones de aminas, requieren menor costo de producción, menor presión para la recuperación del gas y un menor consumo de energía para su regeneración.<sup>[19]</sup> Para esto se debe elegir cuidadosamente los soportes para las aminas, además de seleccionar éstas adecuadamente (aminas primarias, secundarias, terciarias, poliaminas, etc.). Las aminas primarias pueden formar complejos estables con CO<sub>2</sub>, volviendo eficiente la captura de CO<sub>2</sub>, pero son difíciles de regenerar. Las aminas terciarias no capturan CO<sub>2</sub> tan eficientemente como las primarias, pero se pueden regenerar fácilmente a relativamente bajas temperaturas. En cuanto a las aminas secundarias, pueden ofrecer un equilibrio entre las aminas primarias y terciarias.<sup>[17]</sup> En general su capacidad de captura oscila entre 1.1 y 4.9 mmol de CO<sub>2</sub> por cada gramo de material, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión.<sup>[19]</sup>

#### 2.1.6 Óxidos alcalinos y alcalinotérreos

Los óxidos metálicos (MO), tales como CaO y MgO, combinados con CO<sub>2</sub> forman carbonatos termodinámicamente estables. Cuando los carbonatos metálicos son llevados a altas temperaturas, liberan dióxido de carbono puro y se regeneran los óxidos metálicos. El uso combinado de la carbonatación exotérmica y la regeneración endotérmica forman un proceso cíclico (ecuación 2.2). Considerando la abundancia de los sitios básicos en la superficie de los óxidos metálicos y la naturaleza ácida del CO<sub>2</sub>, se espera que cualquier óxido metálico pueda ser capaz de capturar dióxido de carbono.<sup>[17]</sup> En general cualquiera que se encuentre en cantidad abundante en la corteza terrestre, que reaccione con CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas, que requiera baja energía de regeneración y que presente una cinética de reacción adecuada para formar un carbonato que sea estable a temperatura, podría calificar para la captura de dióxido de carbono.<sup>[33]</sup>



Se ha hecho énfasis en el estudio de MgO y CaO como captores de CO<sub>2</sub> debido a su gran disponibilidad y a su termodinámica.<sup>[33]</sup> El MgO trabaja a temperaturas moderadas, en un intervalo de 200 a 400 °C y puede regenerarse a temperaturas relativamente bajas, ~500 °C (comparado con el CaO),<sup>[17]</sup> sin embargo, debido a su moderada capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, a su relativamente lenta cinética de sorción y a su baja estabilidad térmica durante la regeneración (pérdida de área superficial), la aplicación del MgO como sorbente de CO<sub>2</sub> es muy limitada.<sup>[8,17]</sup> En

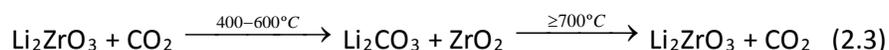
cambio el CaO trabaja a temperaturas superiores ( $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), y el proceso de regeneración normalmente se lleva a cabo a temperaturas de  $\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,<sup>[8]</sup> donde la eficiencia en la capacidad de captura depende tanto del tamaño de partícula como de su área superficial.<sup>[33]</sup> La capacidad de sorción de  $\text{CO}_2$  para el MgO disponible comercialmente de  $0.5\text{ mmol/g}$  de cerámico, aunque al someterlo a modificaciones ha llegado a alcanzar los  $1.9\text{ mmol/g}$ ; mientras que para el CaO la capacidad de captura depende del método de síntesis empleado, donde la capacidad de sorción va desde  $5.5$  hasta  $15.9\text{ mmol/g}$ .<sup>[17]</sup>

Los óxidos de metales alcalinos ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , etc.), tienen una basicidad más fuerte que los óxidos de metales alcalinotérreos ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , etc). No obstante el  $\text{Li}_2\text{O}$  es relativamente caro, inestable y de difícil almacenamiento, lo cual limita su uso como material captor de  $\text{CO}_2$ .<sup>[33]</sup>

## 2.2 Cerámicos de litio como captores de $\text{CO}_2$

Se ha desarrollado un gran interés por los cerámicos basados en litio y otros elementos alcalinos debido a su alta capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  a temperaturas elevadas.<sup>[34,37]</sup> Además, varios estudios han demostrado que modificando diversas propiedades físicas y/o químicas en los materiales cerámicos alcalinos, se puede mejorar las propiedades de captura de  $\text{CO}_2$ , así como sus comportamiento cinético de quimisorción y regeneración, y su eficiencia a temperaturas elevadas, entre otras propiedades.<sup>[37]</sup>

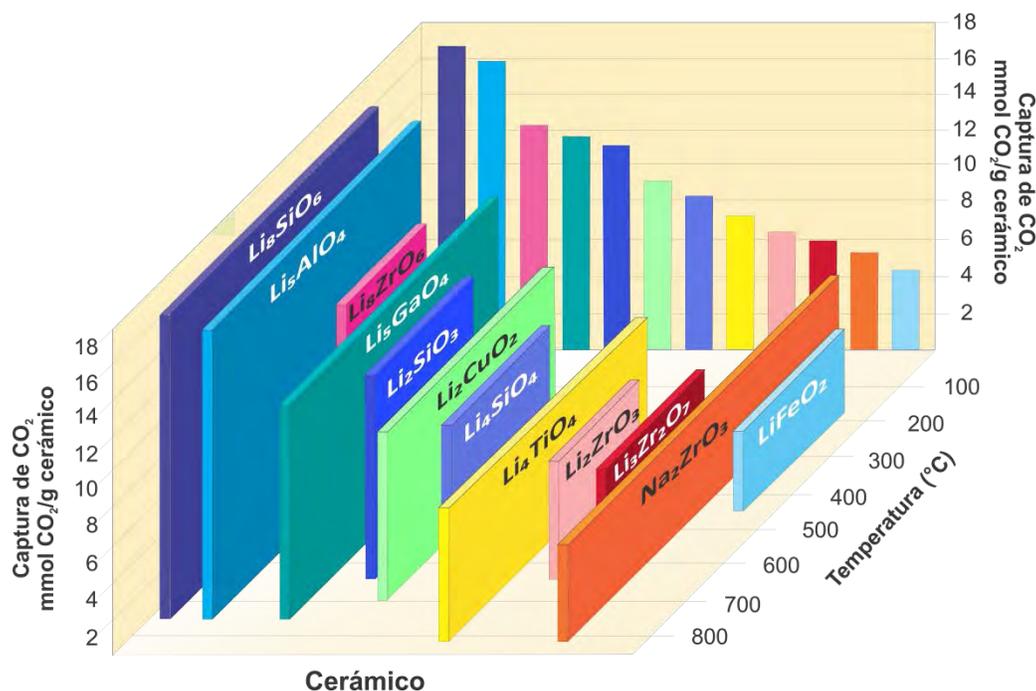
En 1998 se demostró la utilidad del metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) como captor de  $\text{CO}_2$ ,<sup>[34]</sup> se observó que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es capaz de absorber  $\text{CO}_2$  a temperaturas elevadas y de reaccionar reversiblemente.



Nakagawa y Ohashi se dieron cuenta que al reaccionar el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  con  $\text{CO}_2$  se formaba carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ). El  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es capaz de quimisorber  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas ( $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), lo cual presenta una gran ventaja debido a que el flujo de gas de combustión no tiene que ser enfriado. Adicionalmente, el  $\text{CO}_2$  puede ser extraído térmica o químicamente regenerando el cerámico de litio (ecuación 2.3).

A partir de este trabajo, otros cerámicos de metales alcalinos han sido probados como buenos captores de  $\text{CO}_2$ ,<sup>[3]</sup> no obstante, los materiales que han sido más ampliamente estudiados son los

cerámicos de litio, tales como los zirconatos de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ),<sup>[34–51]</sup> los silicatos de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ )<sup>[35,50, 52–68]</sup> y el zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ).<sup>[50, 69–61]</sup> En menor grado se han analizado otros cerámicos alcalinos como captore de  $\text{CO}_2$  como el cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ),<sup>[72–74]</sup> la ferrita de litio ( $\text{LiFeO}_2$ ),<sup>[75,76]</sup> el titanato de litio ( $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ ),<sup>[77,78]</sup> los aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ),<sup>[79–81]</sup> y recientemente el galato de litio ( $\text{Li}_5\text{GaO}_4$ )<sup>[82]</sup> y el borato de litio ( $\text{LiBO}_2$ ).<sup>[83]</sup> En la figura 2.5, se presenta la capacidad teórica máxima de captura de  $\text{CO}_2$  en algunos de los cerámicos antes mencionados. Se observa que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presenta buenas propiedades de captura de dióxido de carbono, en un amplio intervalo de temperaturas.



**Figura 2.5.** Capacidad teórica máxima de captura en mmol de  $\text{CO}_2$  por gramo de cerámico, así como el intervalo de temperatura a la que se lleva a cabo.<sup>[3]</sup>

Haciendo un análisis de los materiales utilizados como captore de  $\text{CO}_2$  (anteriormente descritos), observando la figura 1.1 y tomando en cuenta las ventajas y desventajas así como las características que presentan cada uno de ellos, se observa que en general los cerámicos de litio han probado tener buenas capacidades de captura y ser eficientes en un intervalo amplio de temperaturas, como se observa en la figura 2.5, por lo que se propone trabajar con el aluminato de litio ya que su capacidad de captura teórica máxima es excelente y además se ha comprobado exitosamente para sus porlimorfos ( $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ) puros.

### 2.3 Captura de dióxido de carbono

Para los cerámicos de litio anteriormente mencionados, la captura de  $\text{CO}_2$  se presenta mediante un proceso de quimisorción. De hecho, el proceso químico que ocurre es una reacción ácido–base, debido a que la molécula de  $\text{CO}_2$  es muy ácida mientras los elementos alcalinos presentan fuertes propiedades básicas.<sup>[3]</sup> Sin embargo, diferentes posibles mecanismos de reacción, han sido propuestos.<sup>[37]</sup>

En 2004, Lin<sup>[39,40]</sup> propone un mecanismo de absorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , basado en un modelo de formación de doble capa (figura 2.6 A). En una primera etapa, entre 400 y 600 °C, las moléculas de  $\text{CO}_2$  reaccionan con la superficie del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  para formar carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) en la capa externa y, poco a poco una capa intermedia de óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) se produce debido a la difusión de litio y a la formación y crecimiento de la capa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Posteriormente, el proceso de quimisorción continúa por la difusión de  $\text{CO}_2$  a través de la capa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y a la difusión de iones de  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  a través de la capa de  $\text{ZrO}_2$  hacia el exterior. Finalmente, Lin describe que para el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , la razón de quimisorción está limitada por la difusión de  $\text{CO}_2$ , ya que es más lenta, a través de la capa sólida externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  que se forma por la reacción inicial entre el  $\text{CO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

En 2005, Kato<sup>[57]</sup> propone para el caso del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  un modelo de reacción que implica dos pasos. Inicialmente, el  $\text{CO}_2$  es quimisorbido en la superficie de las partículas del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , produciendo una capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . A continuación, toda vez que la capa de carbonato se ha formado completamente, el litio se difunde hacia la superficie para reaccionar con el  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, después de que se completa la reacción, se propone la formación de una estructura de núcleo–capa que consiste en el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  como la capa externa y un núcleo de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (figura 2.6 B).

A partir de estas dos propuestas iniciales, se han planteado otros mecanismos específicos para otros cerámicos de litio, tales como el óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) y diversos zirconatos de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ).<sup>[3,36,51,57,84,85]</sup>

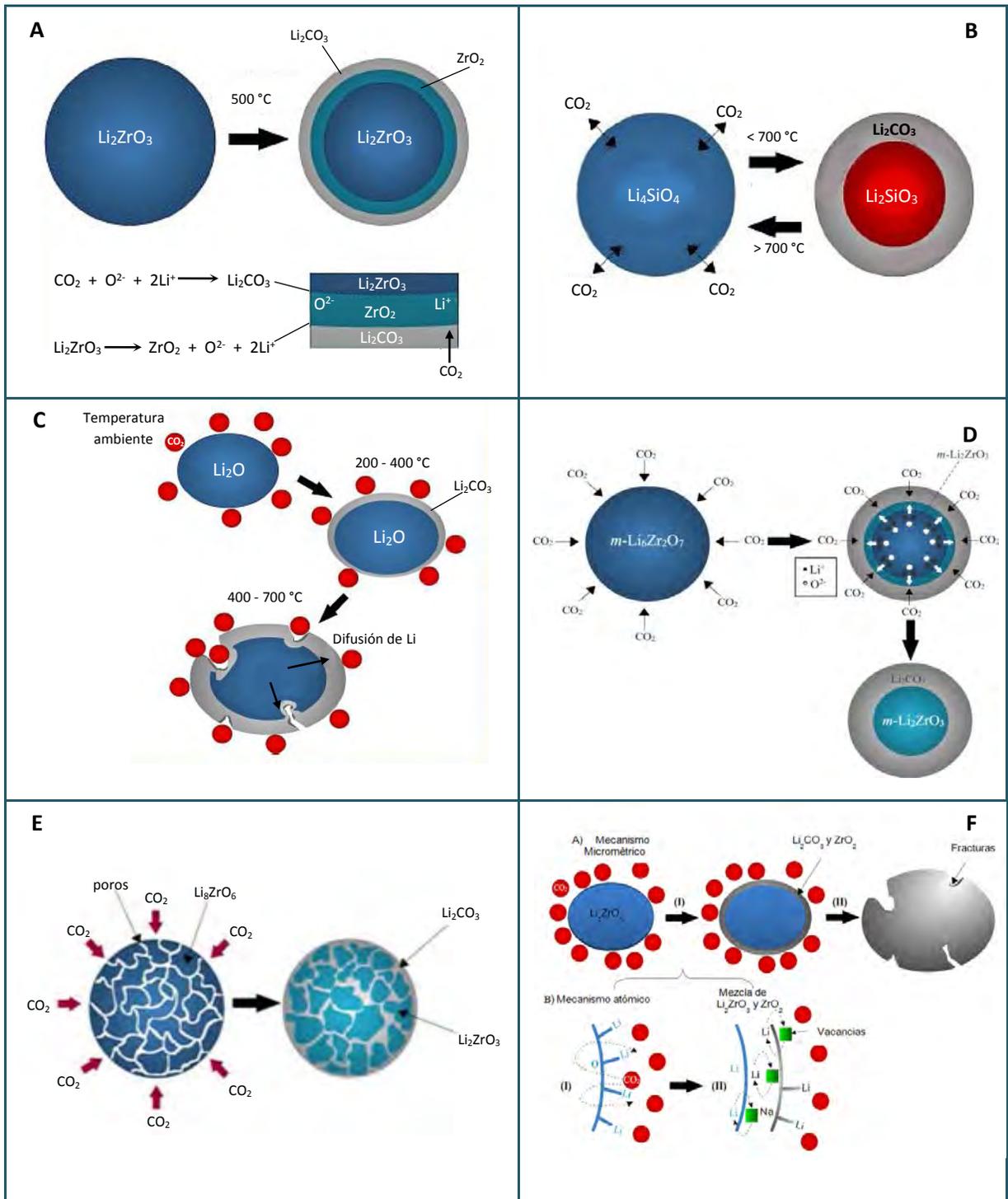
Para el  $\text{Li}_2\text{O}$ , el mecanismo de quimisorción propuesto es considerablemente simple (figura 2.6 C), debido a que el  $\text{Li}_2\text{O}$  reacciona con el  $\text{CO}_2$  para producir únicamente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puesto que no existe alguna fase secundaria que se forme en este proceso. Inicialmente, el  $\text{Li}_2\text{O}$  reacciona con el  $\text{CO}_2$  formando una capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Una vez formada la capa externa, el proceso de difusión de

litio debe ser activado térmicamente a través del volumen del cerámico para dar lugar a la quimisorción de  $\text{CO}_2$  ( $T > 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>[85]</sup> En este caso, la morfología observada por microscopía electrónica de barrido, presenta la formación de grietas en la superficie de las partículas, incrementando el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Adicionalmente, se propone que la difusión de átomos de litio para reaccionar con el  $\text{CO}_2$  y la formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es de forma topo-química. Donde el carbonato de litio actúa como una cuña y aumenta el tamaño de las grietas del  $\text{Li}_2\text{O}$ . Finalmente, concluido el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$ , es observado que la expansión volumétrica del material es del 146.6%. (figura 2.6 C).

Además, se han propuesto dos diferentes mecanismos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,<sup>[36,84]</sup> pero sólo se detalla el mecanismo de descarbonatación en uno de ellos.<sup>[84]</sup> En ambos casos, se menciona que en la fase de quimisorción inicial, la capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se forma en la superficie del cerámico de litio, donde la capa interna del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en consecuencia se produce y a continuación, el  $\text{CO}_2$  y los iones ( $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ ) deben difundirse a través de las capas formadas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , respectivamente, hasta que el proceso de quimisorción se completa (figura 2.6 D). El proceso de difusión de  $\text{O}^{2-}$  propuesto en este mecanismo de quimisorción está de acuerdo con los resultados reportados en otro estudio diferente en el que se probó que no sólo los átomos de litio han de difundir, sino que los átomos de  $\text{O}^{2-}$  también han de hacerlo.<sup>[86]</sup>

Zhang<sup>[84]</sup> describe el proceso de descarbonatación del  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  con base en el análisis cristalográfico. Debido a que el proceso de descarbonatación es el proceso inverso de la quimisorción, mientras que la fase cristalina inicial es monoclinica, la capa interna producida y el producto final (después de la descarbonatación), constituyen una fase triclinica de  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Por lo que el proceso multiciclo de quimisorción–regeneración sobre la fase triclinica de  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  implica comportamientos de difusión similares de  $\text{CO}_2$  y de los iones de litio y oxígeno ( $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ ) descritos en el proceso inicial de quimisorción.

Zhang<sup>[51]</sup> describe el mecanismo de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el material poroso de  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  a temperaturas elevadas ( $> 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ). En la primera etapa, el  $\text{CO}_2$  puede difundir fácilmente en dicha porosidad y rápidamente reaccionar con el  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  para producir  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , como capa externa. Entonces, debido a la capacidad de expansión del carbonato formado en la microestructura porosa, las partículas grandes pueden ser divididas como una masa de partículas pequeñas rodeadas con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fundido (debido a las condiciones térmicas). Consecuentemente, parte del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fundido se descompone en  $\text{CO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ , que se sublima parcialmente (figura 2.6 E).

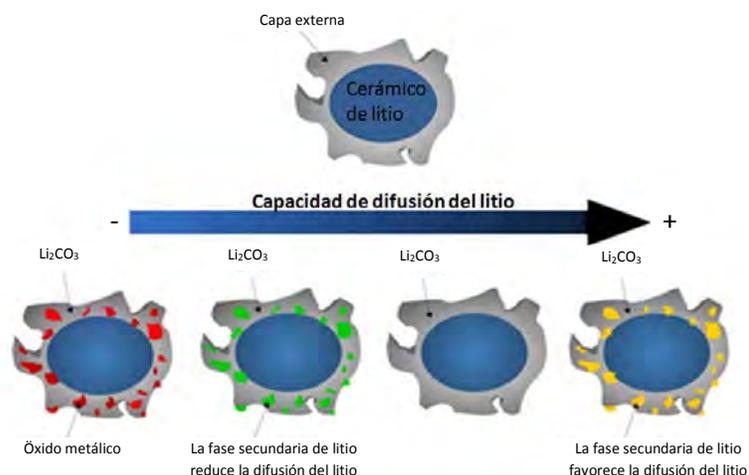


**Figura 2.6.** Diferentes mecanismos de reacción propuestos para el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$ , de los para los cerámicos de litio.<sup>[37]</sup>

Finalmente, Pfeiffer<sup>[3]</sup> propone un mecanismo de quimisorción de CO<sub>2</sub>, donde la principal diferencia radica en la composición de la capa externa. Mientras que la mayoría de los autores proponen una capa externa doble, en la que todas las fases producidas pueden ser diferenciadas entre ellas, en este mecanismo se propone una única capa externa mixta (figura 2.6 F). También, se propone que los procesos difusivos se producen principalmente por los iones de litio y oxígeno, mas no por el CO<sub>2</sub>.

Los mecanismos anteriores implican diferentes procesos, dado que el CO<sub>2</sub> es quimisorbido inicialmente en la superficie de las partículas del cerámico de litio, involucrando esta reacción superficial la formación de una capa externa y luego es ésta quien controla los procesos difusivos, para que continúe la quimisorción en el volumen del cerámico. Pfeiffer<sup>[87]</sup> afirma que los cerámicos de litio son capaces de quimisorber el CO<sub>2</sub> en un intervalo amplio de temperatura. Donde la quimisorción es controlada por los procesos difusivos siendo este el paso limitante en dicho proceso. Además, el proceso de difusión es influenciado por la composición química de la capa externa.

La capa externa del cerámico de litio siempre contiene Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y en muchos casos puede estar mezclada con un óxido metálico o con una o más fases secundarias de litio. Cuando la capa externa está compuesta de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y un óxido metálico, éste último interfiere en el proceso y puede reducir la quimisorción de CO<sub>2</sub> inhibiendo la difusión del litio y ocupando sitios superficiales, donde las moléculas de CO<sub>2</sub> podrían ser capturadas.<sup>[87]</sup> En cambio, cuando la capa externa está compuesta de carbonato de litio y una fase secundaria con litio, la reacción entre las moléculas de dióxido de carbono y el volumen del cerámico se puede ver favorecida por dicha fase secundaria, aunque ésta no reacciona con el CO<sub>2</sub> en los intervalos de temperatura de interés (400–700 °C) debido a factores termodinámicos (figura 2.7).<sup>[87]</sup>



**Figura 2.7.** Esquema de los procesos de difusión de litio controlados por las diferentes composiciones posibles de la capa externa. La capacidad de difusión del litio, aumenta de izquierda a derecha, como se muestra en la flecha horizontal.<sup>[37]</sup>

Por ejemplo, para el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , la etapa inicial ocurre alrededor de los  $250\text{ }^\circ\text{C}$  y los procesos difusivos en el volumen del cerámico, son activados entre  $580$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , siendo favorecidos por la fase secundaria formada en la capa externa ( $\text{LiAlO}_2$ ), incrementando la quimisorción del  $\text{CO}_2$  (ecuación 2.4). Para el caso del  $\text{LiAlO}_2$ , entre  $600$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$  la difusión del litio se incrementa en un orden de magnitud, que es el mismo intervalo de temperaturas donde la quimisorción de  $\text{CO}_2$  es térmicamente activada. En términos generales, la quimisorción varía en función del cerámico de litio, donde la capa externa juega un papel importante, debido a que la fase secundaria puede mejorar o inhibir la difusión de litio, dependiendo de la capacidad de difusión de dicha fase secundaria en los procesos difusivos.<sup>[87]</sup>



Finalmente, la quimisorción del  $\text{CO}_2$  en cerámicos de litio, no solo depende de los factores intrínsecos del material, sino también de factores externos tales como el flujo de gas,<sup>[88]</sup> concentración de  $\text{CO}_2$ <sup>[50, 52–83, 84, 87–89]</sup> y presencia de vapor de agua,<sup>[80, 90–94]</sup> entre otros factores.

#### 2.4 Aluminatos de litio

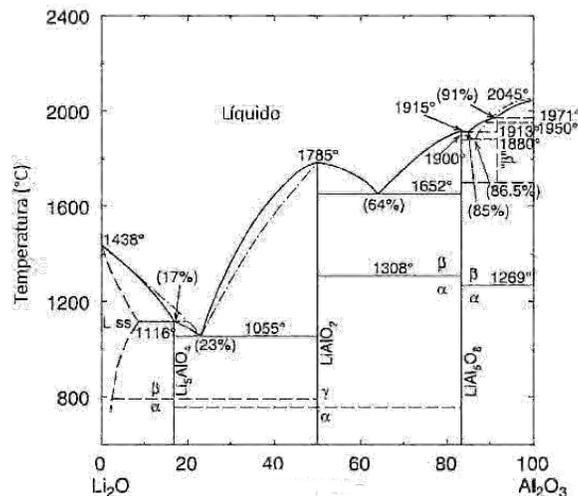
De los cerámicos de litio descritos en la literatura, el titanato de litio ( $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ ),<sup>[52]</sup> el oxosilicato de litio ( $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ )<sup>[68]</sup> y el aluminato de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ )<sup>[81]</sup> (ecuación 2.4), son los cerámicos alcalinos más prometedores debido a que presentan buen comportamiento cinético y las mejores capacidades teóricas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  (con base en la estequiometría). En ellas se observa la formación

de fases secundarias con litio, mismas que a las temperaturas de interés (400–700 °C), no reaccionan con el dióxido de carbono, debido a factores termodinámicos.<sup>[95]</sup>

Los aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), además de presentar buena conductividad iónica, se caracterizan por ser cerámicos de litio ligeros, debido a que el átomo de aluminio es ligero, en comparación con otros átomos, como el silicio, cobre, circonio o titanio, que se encuentran en otros materiales capaces de quimisorber  $\text{CO}_2$ .<sup>[79]</sup>

En el caso del  $\text{LiAlO}_2$ , la relación molar Li:Al es muy pobre, por lo que su eficiencia no será buena a pesar de ser un cerámico ligero, sobre todo porque no reacciona con el  $\text{CO}_2$ , en el intervalo de temperatura de interés (400–700 °C) debido a factores termodinámicos.<sup>[95]</sup> No obstante, al ser formada la fase secundaria en la capa externa del cerámico, promueve la difusión en el volumen del mismo, mejorando así el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$ .

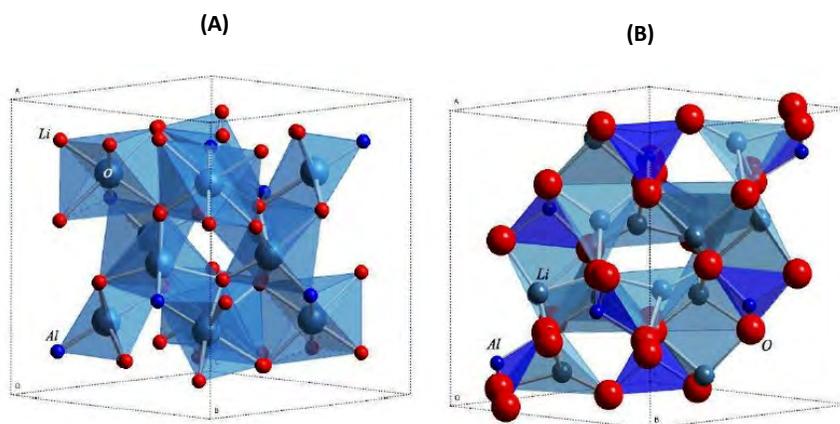
Por el contrario, el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presenta una relación molar Li:Al grande de 5:1; por lo que su capacidad teórica máxima de absorción de  $\text{CO}_2$  es de 15.9 mmol/g, el cual es un valor considerablemente alto dentro de los cerámicos de litio, e incluso entre otros materiales.



**Figura 2.8.** Diagrama de fase del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[97]</sup>

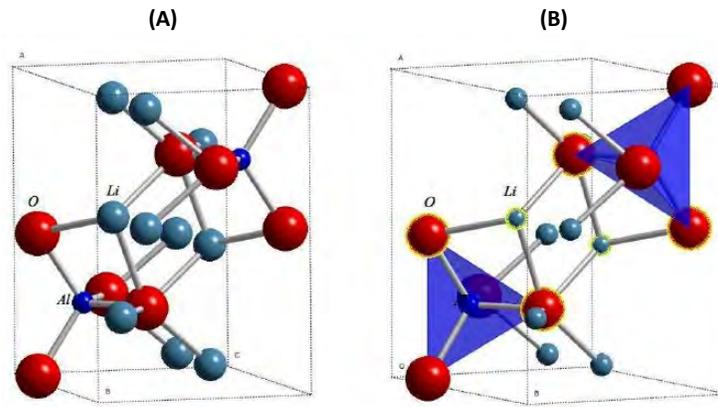
El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , se encuentra ubicado en el lado de mayor concentración de litio en el diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 2.8), presenta diferentes polimorfos a bajas ( $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) y altas ( $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) temperaturas,<sup>[96,97]</sup> donde ambas fases presentan una estructura cristalina ortorrómbica y su transición estructural ocurre alrededor de los 780 °C. Este cerámico se asemeja

a la estructura distorsionada de la antifluorita ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) (figura 2.9).<sup>[98]</sup> Se caracteriza por tener una alta concentración de vacancias que ocupan distintas posiciones en la red, y se puede escribir como  $\text{Li}_5\text{V}_2\text{AlO}_4$ , donde  $V$  representa las vacancias.<sup>[98,99]</sup> El polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  posee un grupo espacial  $P_{bca}$ , con ocho unidades fórmula en la celda unitaria y  $a = 9.087$ ,  $b = 8.947$  y  $c = 9.120$  Å como parámetros de red.<sup>[100]</sup>



**Figura 2.9.** Estructura cristalina de la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . Posiciones octaédricas del oxígeno (A). Posiciones tetraédricas de litio y aluminio (B).<sup>[101]</sup>

El polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  tiene un grupo espacial  $P_{mnn}$  con  $a = 6.420$ ,  $b = 6.302$  y  $c = 4.620$  Å como parámetros de red y dos unidades fórmula por la celda unitaria.<sup>[102]</sup> En ambos polimorfos del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  los huecos tetraédricos se encuentran ocupados por los átomos de Al y Li, así como las por las vacancias, lo que provoca pequeños desplazamientos de las posiciones ideales de la antifluorita. Este arreglo cristalino distorsiona la simetría cúbica dando lugar a una estructura ortorrómbica. En el caso de la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se presentan cinco diferentes posiciones cristalográficas de los átomos de Li, y tres tipos de huecos octaédricos (figura 2.9). Por otra parte, en la fase  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  existen solo dos distintas posiciones de los átomos de Li, así como dos posiciones ligeramente diferentes de huecos octaédricos (figura 2.10).



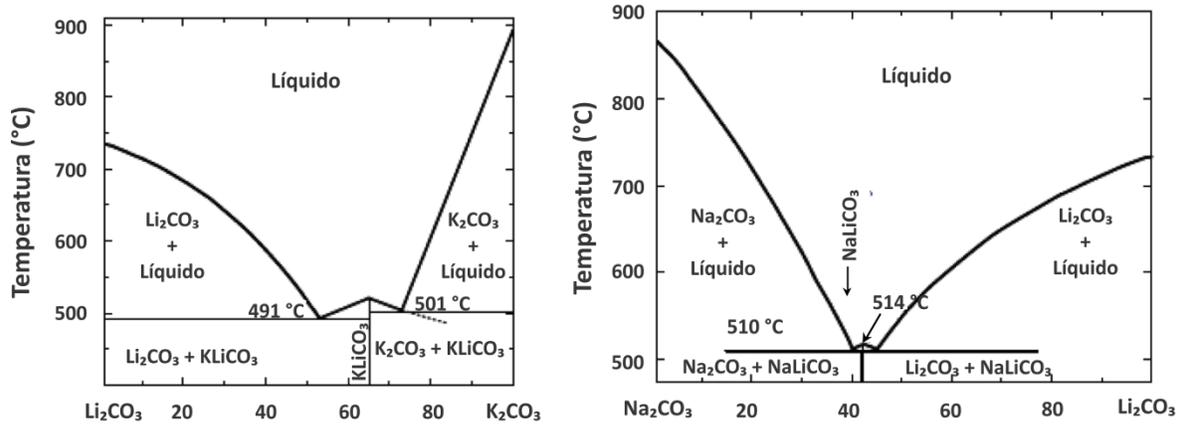
**Figura 2.10.** Estructura cristalina de la fase  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  (A). Posiciones tetraédricas de aluminio y posiciones del litio(B).<sup>[101]</sup>

## 2.5 Incorporación de carbonatos alcalinos en cerámicos de litio para optimizar la captura de $\text{CO}_2$

Algunos cerámicos alcalinos han sido modificados mediante la incorporación de carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, tales como  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ ;<sup>[103]</sup> mejorando considerablemente la eficiencia en la capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$ , en comparación con sus respectivos cerámicos alcalinos puros. Este comportamiento ha sido explicado debido a que a altas temperaturas, el carbonato de litio, formado durante la quimisorción del  $\text{CO}_2$  en cerámicos de litio, forma una fase eutéctica (figura 2.11),<sup>[107]</sup> ya sea con el carbonato de potasio o con el carbonato de sodio, propiciando que la capa superficial del cerámico de litio, funda parcialmente y por tanto, se favorezcan los procesos difusivos.<sup>[3,38,49,103–106]</sup> En la figura 2.11 es posible observar que la temperatura de fusión de los carbonatos puros es notablemente mayor que la temperatura a la que funden las fases eutécticas formadas por la mezclas binarias de ellos ( $T_{fus}[\text{Li}_2\text{CO}_3] = 723$  °C,  $T_{fus}[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 851$  °C,  $T_{fus}[\text{Li}_2\text{CO}_3] = 891$  °C).

En 1999 Nakagawa y Ohashi demostraron una mejora en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , cuando éste fue modificado al añadirle carbonato de potasio;<sup>[41]</sup> ya que el  $\text{CO}_2$  difunde más rápidamente en la mezcla fundida de carbonato de litio y potasio, a temperaturas elevadas. Otro caso similar es el de la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , que puro generalmente captura de 2 a 2.5 mmol/g,<sup>[56,66]</sup> y se ve incrementada la eficiencia de quimisorción de  $\text{CO}_2$  a casi el doble (4.1 a 4.5 mmol/g),<sup>[66,105]</sup> cuando se le incorpora  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Un caso más reciente es el del

oxosilicato de litio ( $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ ), en el cual se optimiza la captura de  $\text{CO}_2$  al mezclarlo con carbonato de potasio, sodio y una mezcla de ambos, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 650 °C.<sup>[106]</sup> Sin embargo, la adición del elemento alcalino no debe exceder del 10 % en masa, esto debido a que la adición de K y Na, es con la finalidad de mejorar la eficiencia en los procesos difusivos, en el intervalo de temperatura de absorción, y no de fundir toda la capa externa, que conllevaría a generar problemas en el sistema, por la presencia de líquidos.



**Figura 2.11.** Diagramas de fase para los sistemas binarios  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .<sup>[107]</sup>

## 2.6 Influencia de la presencia de vapor de agua en la captura de $\text{CO}_2$

Se ha encontrado en la literatura que la presencia de vapor de agua modifica la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en algunos cerámicos alcalinos. Por ejemplo, se ha observado que el silicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) es capaz de capturar  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente al adicionar agua, donde la estabilidad y reactividad se ve alterada por la presencia de vapor de agua, así sus resultados sugirieron que hay una mayor eficacia debido a la afinidad de los silicatos de litio por el agua.<sup>[90]</sup> Para el caso del zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) se ha encontrado que en presencia de vapor de agua es capaz de capturar el doble de  $\text{CO}_2$  en comparación con la captura en condiciones secas, por lo que su reactividad aumenta en condiciones de humedad.<sup>[91]</sup> En el aluminato de litio ( $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ) se ha observado que el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en presencia de vapor de agua, ocurre a bajas temperaturas (30–80 °C), aunque esta reacción solamente se lleva a cabo a temperaturas elevadas (200–700 °C) en condiciones anhidras. Al utilizar una atmósfera de  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ , la sorción de vapor

de agua ocurre en dos procesos diferentes: la hidratación superficial y la hidroxilación.<sup>[80]</sup> Al estudiar el silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) a bajas temperaturas (30–60 °C), se observó que es capaz de atrapar agua, tanto física como químicamente, al usar una atmósfera de  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$ . Observándose la producción de las especies de  $\text{Na-OH}$  y  $\text{Si-OH}$ . Sin embargo, al utilizar una atmósfera de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$ , el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  capturó  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , formando las especies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .<sup>[92]</sup> De forma similar, se ha estudiado el cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) a bajas temperaturas, donde se ha observado la formación de especies  $\text{Li-OH}$  al hacer uso de una atmósfera de  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$ , no obstante, al utilizar una atmósfera de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$ , el  $\text{CO}_2$  fue atrapado formando las especies  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CuO}_2$ .<sup>[93]</sup>

Adicionalmente, se ha observado que al adicionar potasio a una muestra de zirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) las propiedades de sorción de agua se modificaron considerablemente. Esto debido a que el potasio es un elemento altamente higroscópico. Los experimentos realizados utilizando una atmósfera de  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$ , mostraron que el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  es capaz de atrapar agua mediante dos diferentes mecanismos hidratación superficial e hidroxilación. Al utilizar una atmósfera de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$ , la muestra de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  continuó atrapando el agua por estos mecanismos pero también, el  $\text{CO}_2$  fue capturado dando lugar a la formación del carbonato.<sup>[94]</sup>

## **2.7 Hipótesis**

El aluminato de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), en sus diferentes polimorfos, se caracteriza por tener altas capacidades de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, se espera que al incorporarles carbonatos de sodio o de potasio, se logre mejorar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ , al promover la formación de mezclas eutécticas entre el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y el carbonato respectivo, durante el proceso de quimisorción. De esta manera, se espera generar nuevos materiales más eficientes y con mejores propiedades cinéticas en la captura de  $\text{CO}_2$ . Se espera que la presencia de vapor de agua en la atmosfera de captura de  $\text{CO}_2$  modifique la quimisorción de  $\text{CO}_2$  a bajas temperaturas (< 100 °C).

## **2.8 Objetivo general**

Hacer estudios en el aluminato de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), mezclado con carbonato de sodio o potasio; como posibles materiales cerámicos captadores de  $\text{CO}_2$ , tanto en condiciones húmedas como en condiciones secas. Para lo cual se realizará la síntesis, caracterización, evaluación de la capacidad de captura y estudio del mecanismo de absorción de  $\text{CO}_2$  en dichos materiales cerámicos.

### **2.8.1 Objetivos particulares**

- Desarrollar un método de síntesis para obtener las dos diferentes fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) del aluminato de litio  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , que contengan  $\text{Na}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  o  $\text{K}(\text{K}_2\text{CO}_3)$ .
- Realizar la caracterización y análisis estructural y microestructural de los aluminatos de litio arriba mencionados.
- Llevar a cabo la evaluación de la estabilidad térmica y de sus propiedades como materiales absorbentes de  $\text{CO}_2$ .
- Hacer el estudio cinético de la captura de  $\text{CO}_2$  en los materiales antes mencionados.
- Analizar el efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción del  $\text{CO}_2$  de los aluminatos de litio.
- Realizar el estudio sobre la ciclabilidad de los materiales cerámicos arriba mencionados.

## Capítulo 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

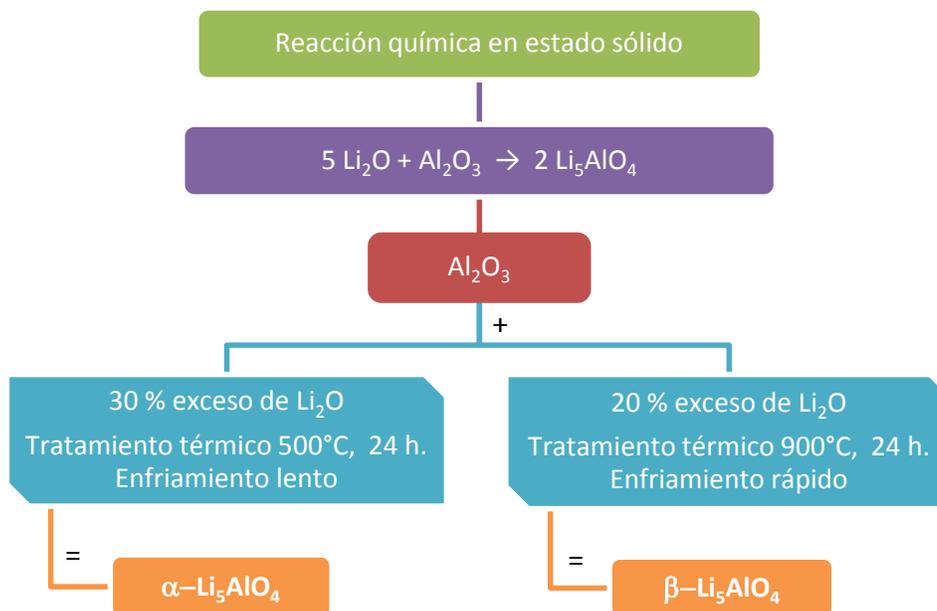
A continuación se describe la ruta de síntesis para los polimorfos de aluminato de litio puros y conteniendo carbonato de sodio o potasio. También se indican las técnicas de caracterización utilizadas y las condiciones de análisis empleadas para la evaluación de la capacidad de quimisorción de dióxido de carbono en estos materiales.

### 3.1 SÍNTESIS

Las materias primas se utilizaron sin purificación adicional. Los gases utilizados fueron de Praxair, CO<sub>2</sub> grado 3.0 y N<sub>2</sub> grado 4.8.

#### 3.1.1 Polimorfos de aluminato de litio ( $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>)

La síntesis de los polimorfos de aluminato de litio ( $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>) se realizó con base en la literatura<sup>[81]</sup> y en el diagrama de fases del sistema Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 2.8)<sup>[97]</sup>, utilizando el método convencional de reacción química en estado sólido, a partir de óxido de litio (Li<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) y alúmina gama ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); donde estos precursores fueron mezclados mecánicamente. La mezcla resultante fue prensada a 2.5 Ton/cm<sup>2</sup> durante 3 minutos, con la finalidad de aumentar el área de contacto entre los reactivos. Las pastillas se trataron térmicamente a 500 °C durante 24 horas, con enfriamiento lento para obtener el polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. Para obtener el polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, el tratamiento térmico de las pastillas fue a 900 °C durante 24 horas con enfriamiento rápido. Debido a la tendencia a sublimar del litio,<sup>[108]</sup> se agregaron 30 y 20% de exceso de Li<sub>2</sub>O, para obtener los polimorfos  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, respectivamente. La figura 3.1 muestra la reacción general de síntesis de los aluminatos de litio a partir de óxido de litio y  $\gamma$ -alúmina, así como el esquema general de síntesis para la obtención de cada uno de los polimorfos.



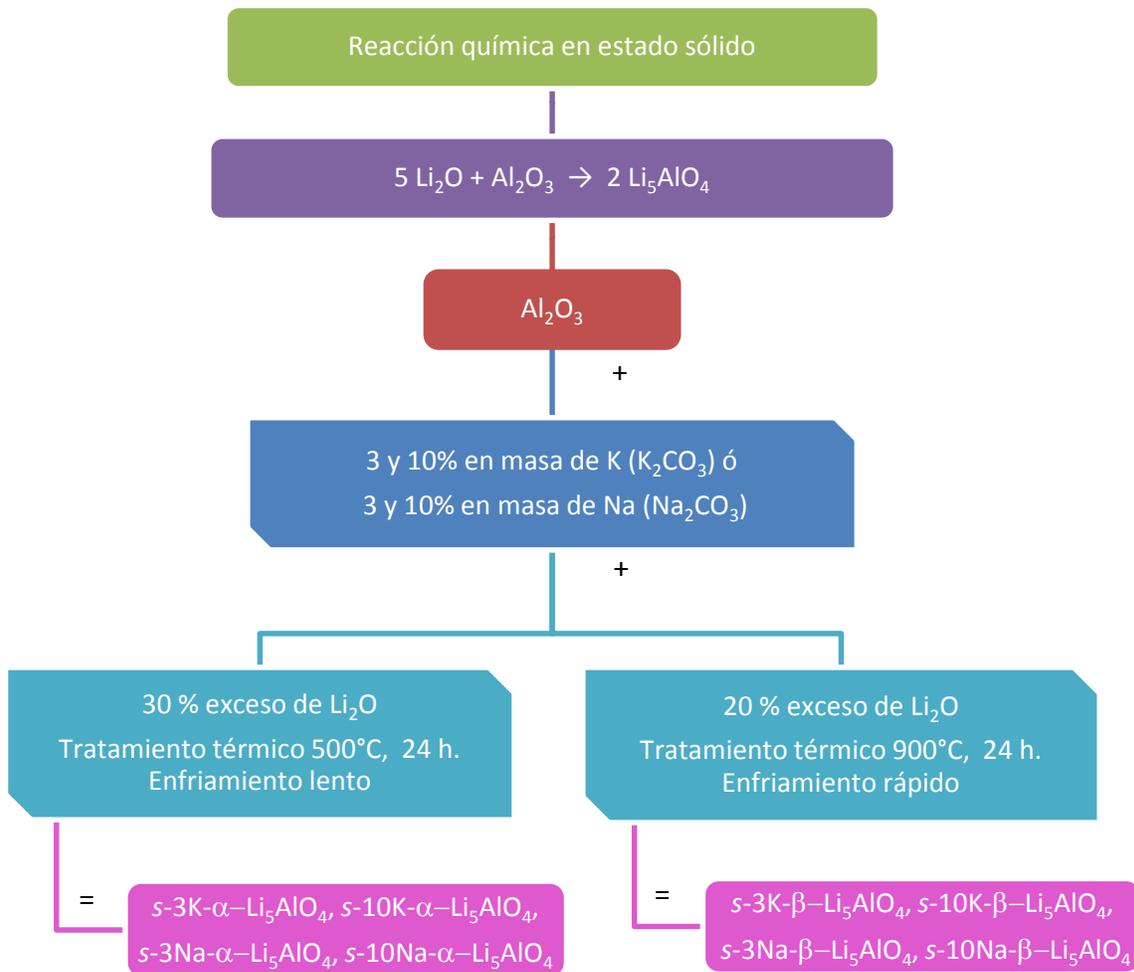
**Figura 3.1** Esquema general de la ruta de síntesis de los polimorfos de aluminato de litio.

### 3.1.2 Polimorfos de aluminato de litio conteniendo sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) o potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).

Los polimorfos de aluminato de litio que contienen sodio o potasio, fueron sintetizados por el método convencional de reacción química en estado sólido, a partir de óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) y alúmina gama ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); añadiendo 3 ó 10 % en masa de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Sigma–Aldrich) o en su caso 3 ó 10 % en masa de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Sigma–Aldrich), donde fueron mezclados mecánicamente. Cabe mencionar, que debido a que los elementos alcalinos se agregaron en forma de carbonato, experimentalmente se añadieron 5 ó 18 % del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y 7 ó 23 % del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Asimismo, se agregaron 30 y 20 % de exceso de  $\text{Li}_2\text{O}$ , para obtener los polimorfos de aluminato de litio,  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  respectivamente, conteniendo sodio o potasio. De igual forma que para obtener los aluminatos de litio puros, la mezcla resultante fue prensada a 2.5 Ton/cm<sup>2</sup> durante 3 minutos. Las pastillas se trataron térmicamente a 500 °C durante 24 horas, con posterior enfriamiento lento para obtener el polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con Na o K. Para obtener el polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con Na o K, el tratamiento térmico de las pastillas fue a 900 °C durante 24 horas con enfriamiento rápido.

Los cerámicos de litio obtenidos por este método, fueron etiquetados de la siguiente manera:  $s\text{-K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $s\text{-Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $s\text{-K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $s\text{-Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , anteponiendo el número 3 o 10 al símbolo del elemento, dependiendo del porcentaje en masa añadido de sodio o potasio.

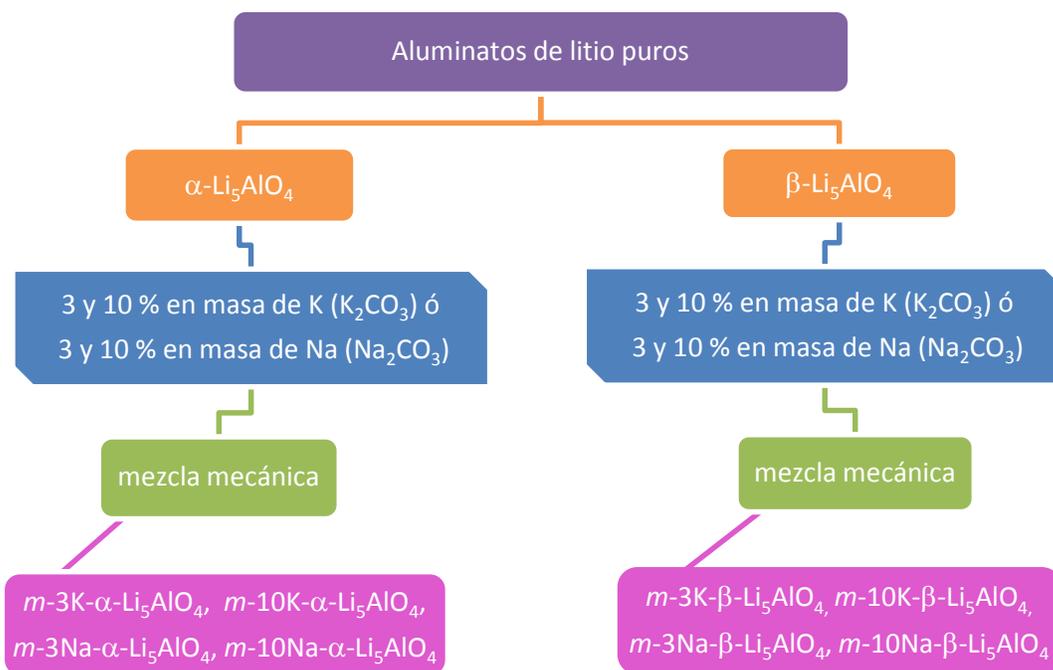
La figura 3.2 muestra el esquema de la ruta general de síntesis para la obtención de los polimorfos de aluminato de litio, agregando el carbonato de potasio o sodio desde la síntesis del material.



**Figura 3.2** Esquema general de la ruta de síntesis de los polimorfos de aluminato de litio incorporando los carbonatos de sodio o potasio desde la síntesis del material.

Adicionalmente, se realizaron mezclas mecánicas entre los polimorfos de aluminatos de litio puros con 3 ó 10 % en masa de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) o 3 ó 10 % en masa de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). De manera similar al caso anterior, dado que los elementos alcalinos se añadieron en forma de carbonato, experimentalmente se incorporaron 5 ó 18 % del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y 7 ó 23 % del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Los polimorfos de

aluminato de litio mezclados con K o Na, fueron etiquetados de la siguiente manera:  $m\text{-K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $m\text{-Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $m\text{-K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , anteponiendo el número 3 ó 10 al símbolo del elemento, dependiendo del porcentaje en masa añadido de sodio o potasio, por mezcla mecánica. En la figura 3.3 se muestra de manera general el proceso anterior.



**Figura 3.3** Esquema general de la obtención de los polimorfos de aluminato de litio mezclados con los carbonatos de sodio o potasio mediante molienda mecánica.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN

### 3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X fue utilizada con el objetivo de identificar las fases ( $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ) y conocer la pureza de las mismas. Los análisis de difracción de rayos X de polvos se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker AXS, D8 Advance acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$   $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), operado a 30 kV y 30 mA. La intensidad de la difracción fue medida en un intervalo  $2\theta$  de 15 a 70°, con un tamaño y un tiempo de paso de 0.017° y 0.5 s, utilizando un detector VANTEC-1. Los compuestos fueron identificados con ayuda de la base de datos JCPDS (Join Committee for Powder Diffraction Standard).

### *3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

Para obtener información sobre la morfología y el tamaño de partícula de las muestras, se llevó a cabo la caracterización por medio de microscopía electrónica de barrido, utilizando electrones retrodispersados. El equipo utilizado fue un JEOL JSM-7600F donde las muestras analizadas fueron soportadas sobre cinta de grafito, sin recubrimiento adicional.

### *3.2.3 Determinación de área superficial por adsorción volumétrica de N<sub>2</sub>*

Con la finalidad de conocer las propiedades texturales de las muestras, se obtuvieron las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en un equipo Bel-Japan Belsorp II Mini a 77 K usando la técnica de multipuntos. Las muestras fueron desgasificadas previamente a temperatura ambiente durante 24 horas al vacío en un equipo Bel-Japan Belprep II Vac. Mediante las isotermas obtenidas y aplicando el modelo BET (Brauner-Emmett-Teller) fue posible determinar el área superficial en los materiales.<sup>[109,110]</sup>

## *3.3 ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO<sub>2</sub>*

### *3.3.1 Análisis termogravimétrico*

Se realizaron diferentes análisis termogravimétricos para determinar la capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub> en los materiales, los cuales fueron realizados en un equipo Q500HR de la marca TA Instruments. Adicionalmente, se realizaron análisis termogravimétricos para conocer el efecto de la presencia de humedad en el proceso de quimisorción, estos análisis fueron realizados en un equipo Q5000SA de la marca TA Instruments.

En el equipo Q500HR se llevaron a cabo análisis termogravimétricos dinámicos en atmósfera seca saturada de CO<sub>2</sub> con un flujo de 60 mL/min, para conocer la capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub>, desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Posteriormente, se realizaron análisis termogravimétricos isotérmicos, durante 180 minutos, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 700 °C (cada 50 °C) en atmósfera seca de CO<sub>2</sub> con un flujo de 60 mL/min. En cada uno de los experimentos isotérmicos, las muestras fueron calentadas hasta la temperatura de interés en presencia de un flujo de N<sub>2</sub> (60 mL/min), cuando la

muestra alcanzó la temperatura deseada se cambió el flujo a CO<sub>2</sub> (60 mL/min) y se procedió a realizar los análisis isotérmicos.

Para obtener información acerca de la capacidad de regeneración de los materiales cerámicos en estudio, se realizaron análisis termogravimétricos de quimisorción/descarbonatación durante 20 ciclos. La quimisorción en atmósfera seca de CO<sub>2</sub> se realizó a 700 °C durante 20 minutos, mientras que la desorción se realizó a 750 °C en N<sub>2</sub> durante 20 minutos.

Finalmente, en el equipo Q5000SA se realizaron diferentes análisis termogravimétricos en flujos N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> y CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> para conocer el efecto de la presencia de vapor de agua en las partículas del cerámico y para analizar el efecto del agua en el proceso de quimisorción del CO<sub>2</sub>. Con una humedad relativa de 0 a 80 % para la sorción y de 80 a 0 % para la desorción, con un incremento de 0.5 %/min de humedad relativa. Cuyas isothermas de sorción/desorción fueron realizadas a 30, 50 y 70 °C, variado el gas de arrastre. El calentamiento de la muestra hasta la temperatura de interés transcurrió en el gas de análisis correspondiente con cero por ciento de humedad relativa. Adicionalmente, se realizaron análisis termogravimétricos isotérmicos en el sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>, durante 245 minutos, a 30 y 50 °C, en un intervalo de humedad relativa comprendido entre 35 y 55 % en atmósfera de CO<sub>2</sub>. Así como diferentes análisis termogravimétricos isotérmicos a 30, 50 y 70 °C con 80 % de humedad relativa.

Cabe mencionar que para analizar las muestra obtenidas del sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>, se llevaron a cabo análisis de descomposición térmica en atmósfera seca saturada de N<sub>2</sub> con un flujo de 60 mL/min, desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

### **3.4 ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS**

#### **3.4.1 Espectroscopia de infrarrojo**

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un espectrofotómetro Bruker Alpha-Platinum, en un intervalo de 4000–400 cm<sup>-1</sup>, utilizando la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection) en polvo.

### 3.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

Adicionalmente, con el fin de elucidar la temperatura de fusión de las mezclas formadas de carbonatos de litio y potasio o de litio y sodio; se realizaron diversos experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC, differential scanning calorimetry) utilizando un equipo Instruments Specialists Incorporated DSC. Las diferentes mezclas, fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 600 °C, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en una atmósfera de N<sub>2</sub>. Posteriormente la mezcla se dejó enfriar hasta alcanzar 200 °C para nuevamente calentarla con una rampa de 20 °C/min, desde 200 hasta 600°C.

## 3.5 ANÁLISIS CINÉTICOS

Después de haber realizado los análisis cualitativos de los experimentos isotérmicos, se llevó a cabo el análisis cuantitativo para obtener la información cinética necesaria y así estudiar el mecanismo de quimisorción de CO<sub>2</sub>.

### 3.5.1 Modelos Exponenciales

Inicialmente se ajustaron las isotermas a modelos cinéticos utilizados previamente para otros cerámicos de litio.<sup>[35,81,111]</sup> Los modelos cinéticos utilizados son de doble (Eq. 3.1) o triple exponencial (Eq. 3.2.), en los que dos o tres diferentes procesos se llevan a cabo. La quimisorción directa de CO<sub>2</sub> sobre la superficie de las partículas del cerámico (proceso 1), la quimisorción de CO<sub>2</sub> cinéticamente controlada por procesos difusivos en el volumen del material (proceso 2) y en algunos casos se presenta la descarbonatación de CO<sub>2</sub> del cerámico (proceso 3).

En este caso las isotermas realizadas en el intervalo de temperaturas de 400 a 650 °C fueron ajustadas al modelo de doble exponencial y en el caso de la isoterma realizada a 700 °C, se ajustó al modelo de triple exponencial. Estos modelos cinéticos se definen en las siguientes ecuaciones.

$$\text{Modelo de doble exponencial: } y = A\exp^{-k_1t} + B\exp^{-k_2t} + C \quad (3.1)$$

$$\text{Modelo de triple exponencial: } y = A\exp^{-k_1t} + B\exp^{-k_2t} + D\exp^{-k_3t} + C \quad (3.2)$$

Donde  $y$  representa el porcentaje de masa de CO<sub>2</sub> quimisorbido,  $t$  es el tiempo,  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ , son las constantes exponenciales para los procesos de quimisorción directa sobre la superficie del

cerámico, de quimisorción cinéticamente controlada por procesos difusivos y del proceso de descarbonatación, respectivamente. Los factores preexponenciales  $A$ ,  $B$  y  $D$  indican el porcentaje en masa quimisorbido en cada uno de los procesos que controlan la quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Finalmente,  $C$  indica la intercepción con el eje de las ordenadas.

Sin embargo, las isothermas no ajustaron correctamente a los modelos exponenciales. Los resultados no fueron satisfactorios, por lo que posteriormente se analizaron ajustando otros diferentes modelos cinéticos.

### 3.5.2 Modelo Avrami–Erofeev

El modelo de Avrami-Erofeev<sup>[67,112]</sup> está basado en el modelo típico para las reacciones sólido–gas.

$$\frac{d\alpha}{dt} = KF(\alpha) \quad (3.3)$$

en la que

$$F(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n} \quad (3.4)$$

donde  $\alpha$  es el grado de conversión,  $K$  es la constante cinética,  $n$  el parámetro cinético y  $t$  el tiempo.

Si se sustituye la ecuación 3.4 en la 3.3, se resuelve y se obtiene:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3.5)$$

Donde  $k = K^n$

Al aplicar el logaritmo natural dos veces a la ecuación 3.5, da:

$$\ln(- \ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln t \quad (3.6)$$

La ecuación anterior es la de una línea recta con pendiente  $n$ , en las coordenadas  $\ln(- \ln(1 - \alpha))$  vs  $\ln t$ ; el tamaño de  $n$  proporciona información acerca de la velocidad de reacción;<sup>[112]</sup> si  $n > 1$ , la velocidad de reacción es controlada por la razón de formación y crecimiento de los cristales producto de la reacción.<sup>[113, 114]</sup> Si  $n \sim 0.5$  entonces se lleva a cabo por difusión controlada.<sup>[114]</sup>

No obstante, al tratar de ajustar las isothermas obtenidas al modelo de Avrami–Erofeev, se encontró que éste no era el más adecuado.

### 3.5.3 Modelo cinético basado en una reacción de primer orden.

Debido a que estos experimentos fueron llevados a cabo bajo atmósfera seca saturada de CO<sub>2</sub>, podemos asumir que la reacción (3.5) corresponde a una reacción de primer orden respecto al Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.<sup>[68,70,85,115,116]</sup>



Por lo tanto, el avance de la reacción puede asumirse de la siguiente forma:

$$\ln[\text{Li}_5\text{AlO}_4] = -kt \quad (3.8)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción,  $t$  es el tiempo y  $[\text{Li}_5\text{AlO}_4]$  es la concentración molar del cerámico de litio. Cabe mencionar que se realizó el gráfico del logaritmo natural de  $[\text{Li}_5\text{AlO}_4]$  vs el tiempo con el objetivo de ajustar el modelo de reacción de primer orden y obtener los valores de  $k$ .

Este modelo ajustó bien a los experimentos isotérmicos a tiempos cortos, donde se presenta una tendencia lineal, sin embargo hacía falta ajustar a tiempos largos por lo que fue necesario utilizar junto con éste, otro modelo.

### 3.5.4 Modelo cinético basado en un mecanismo difusional.

Si la reacción de quimisorción es controlada por el movimiento de la interface desde la superficie hacia el interior del cerámico,<sup>[85]</sup> se puede describir el proceso de difusión mediante la siguiente ecuación:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k_D t \quad (3.9)$$

Donde  $\alpha$  es la fracción molar de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> producida (Eq. 3.7),  $t$  es el tiempo y  $k_D$  es la constante que depende del coeficiente de difusión, tamaño de partícula y temperatura. De acuerdo con este modelo, se graficó  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  en función del tiempo para obtener los valores de  $k_D$ . El ajuste del modelo fue bueno a tiempo largos, durante los últimos 5400 segundos de la isoterma, cuando la difusión ha comenzado. En los casos donde las isotermas fueron realizadas a 650 y 700 °C, solamente se tomaron los últimos 1200 segundos antes de que la isoterma alcanzara estabilidad.

### 3.5.5 Modelo de Eyring

Con la finalidad de analizar los resultados obtenidos y su dependencia con la temperatura de los diferentes procesos, se ajustaron las constantes cinéticas obtenidas con los dos modelos anteriores a la ecuación de Eyring (3.10), la cual es típicamente utilizada en reacciones heterogéneas, en este caso se tiene la reacción en un sistema sólido-gas.<sup>[81]</sup>

$$\ln \left( \frac{k_i}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln E + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (3.10)$$

Donde  $k_i$  es el valor de constante del proceso  $i$ ;  $E$  es el factor preexponencial, el cual es la relación entre la constante de Boltzmann y la constante de Planck;  $R$  es la constante de los gases;  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  representan la entalpía y entropía de activación, respectivamente.

## Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CARACTERIZACIÓN

#### 4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los polimorfos de aluminato de litio ( $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), obtenidos en la síntesis por el método convencional de reacción química en estado sólido, fueron caracterizados inicialmente por difracción de rayos X de polvos, donde se observó que la fase  $\beta$  se obtuvo pura dentro del límite de detección de los rayos X. Sin embargo, en el caso de la fase  $\alpha$  se observa la presencia de una pequeña cantidad de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) como impureza. Los difractogramas de los polimorfos coincidieron con las fichas cristalográficas JCPDS-24-0596 para  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y JCPDS-70-0432 para  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , y con la ficha JCPDS-22-1141 para el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Figura 4.1).

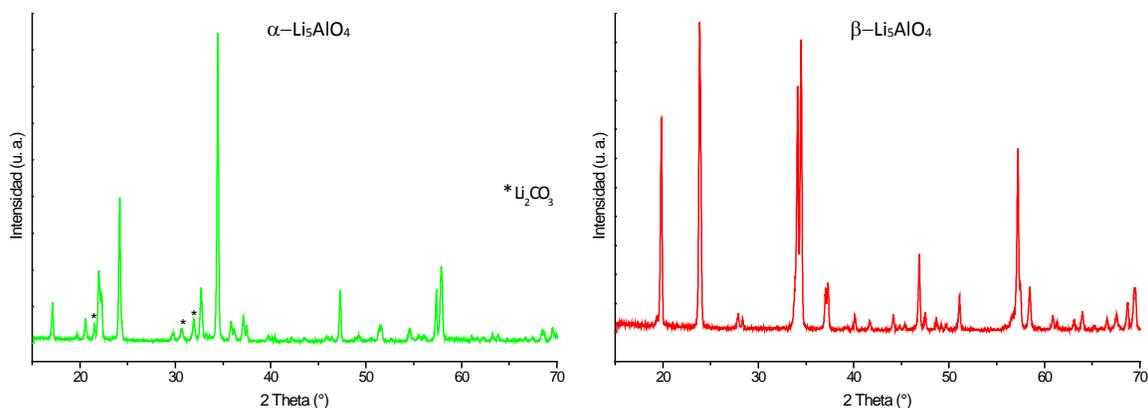


Figura 4.1. Difractograma de los polimorfos de aluminato de litio ( $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ).

Los polimorfos de aluminato de litio que contienen K y Na, fueron caracterizados por difracción de rayos X, donde se observó que las fases  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se obtuvieron prácticamente puras, como se mencionó anteriormente, en la fase  $\alpha$  se observa  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; sin embargo no fue posible observar la presencia de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en ellas debido a que se encuentran en una muy pequeña proporción, y/o a la dispersión de estas fases (difractogramas no mostrados). Cabe mencionar que debido a las limitaciones del instrumento no es posible definir si la presencia de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es sustitucional o intersticial. Por lo tanto, con esta caracterización no es posible establecer estructuralmente dónde se encuentran el sodio o el potasio.

#### 4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Posteriormente, con la finalidad de conocer los tamaños de partícula y la morfología de ambos aluminatos, se llevó a cabo la caracterización por medio de microscopía electrónica de barrido, usando electrones retrodispersados. Las micrografías obtenidas se muestran en la figura 4.2, donde el polimorfo  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presenta partículas poliédricas, lisas y con puntas redondeadas, con tamaños de partícula entre 1.7 y 5.4  $\mu\text{m}$  y entre 10.7 y 24.6  $\mu\text{m}$ . En cambio en el polimorfo  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se observan agregados densos con un alto grado de sinterización y con tamaños entre 6.9 y 15.4  $\mu\text{m}$  y entre 26.9 y 40.0  $\mu\text{m}$ .

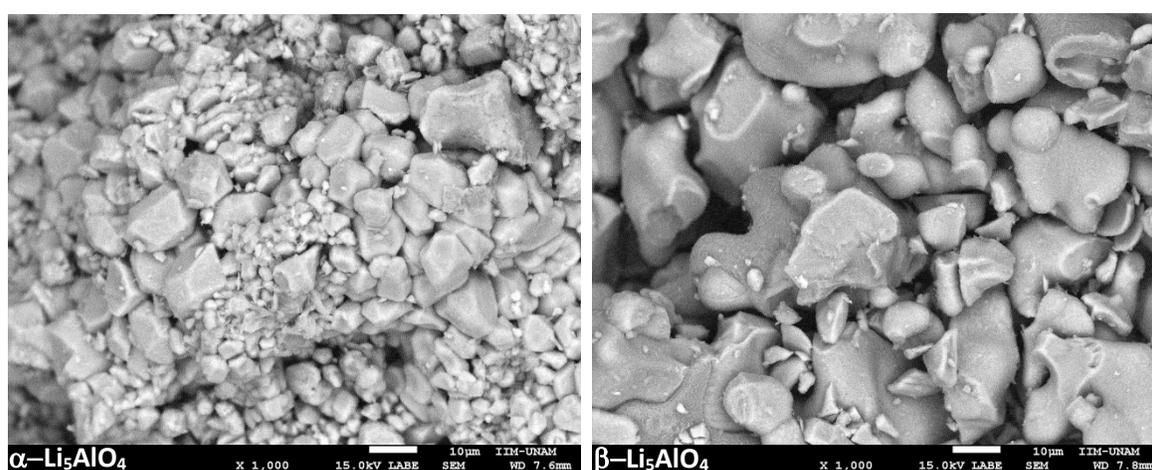


Figura 4.2. Micrografías electrónicas de barrido de las fases  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

Esta diferencia morfológica observada entre ambos polimorfos, puede atribuirse a la diferencia de temperaturas a la que fueron sintetizados cada uno de ellos. El polimorfo  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  fue obtenido a altas temperaturas (900 °C) por un largo periodo de tiempo (24 horas), lo que ocasionó un alto grado de sinterización, formándose así agregados grandes. En cambio el polimorfo  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presenta partículas ligeramente sinterizadas, puesto que fue sintetizado a temperaturas más bajas (500 °C).

Del mismo modo que las fases puras, con el objetivo de conocer si hubo algún cambio en la morfología y en los tamaños de partícula de los aluminatos que contienen 3 y 10 % en masa de potasio y sodio, se realizó la caracterización por medio de microscopía electrónica de barrido, empleando electrones retrodispersados. En la figura 4.3, se muestran las micrografías obtenidas para  $s$ -3K- $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $s$ -3Na- $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Se observan partículas poliédricas, lisas y con puntas redondeadas, con tamaños de partícula entre 6.11 y 10.0  $\mu\text{m}$  y entre 15.3 y 23.8  $\mu\text{m}$ , para la

muestra que contiene K; en cambio en la que contiene Na se observan tamaños de partícula entre 3.3 y 9.4  $\mu\text{m}$  y entre 10.1 y 20.1  $\mu\text{m}$ .

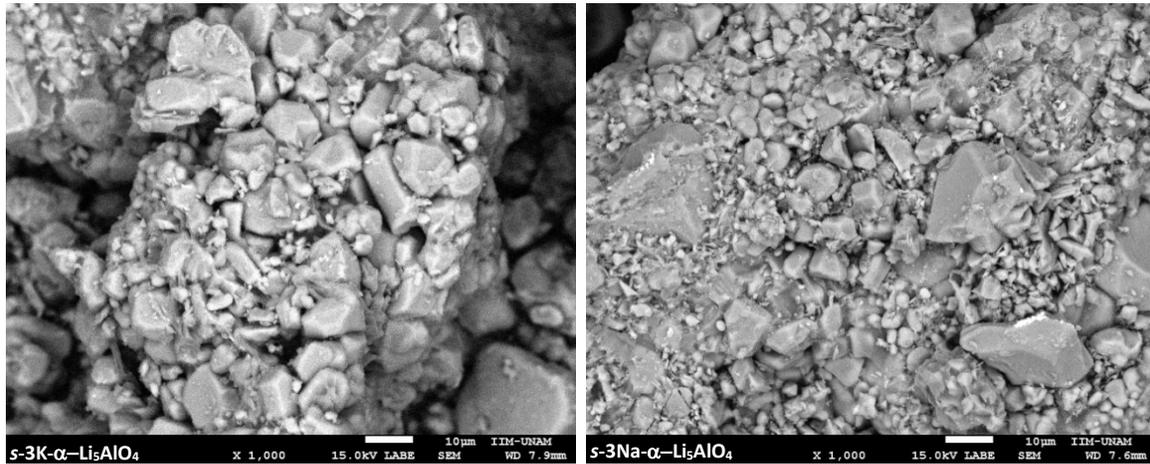


Figura 4.3. Micrografías electrónicas de barrido del polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , conteniendo 3% en masa de K ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) y 3% en masa de Na ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

En la figura 4.4, se muestran las micrografías obtenidas para el polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  al que le fue añadido 10% en masa de K o Na. Aquí se muestran partículas de tamaño entre 2.1 y 4.7  $\mu\text{m}$ , formando agregados de tamaño entre 23.2 y 31.6  $\mu\text{m}$ , para s-10K- $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ; en cambio en el polimorfo que contiene 10% en masa de Na se observan tamaños de partícula entre 4.7 y 10.3  $\mu\text{m}$ , formando agregados de tamaño entre 23.7 y 36.8  $\mu\text{m}$ .

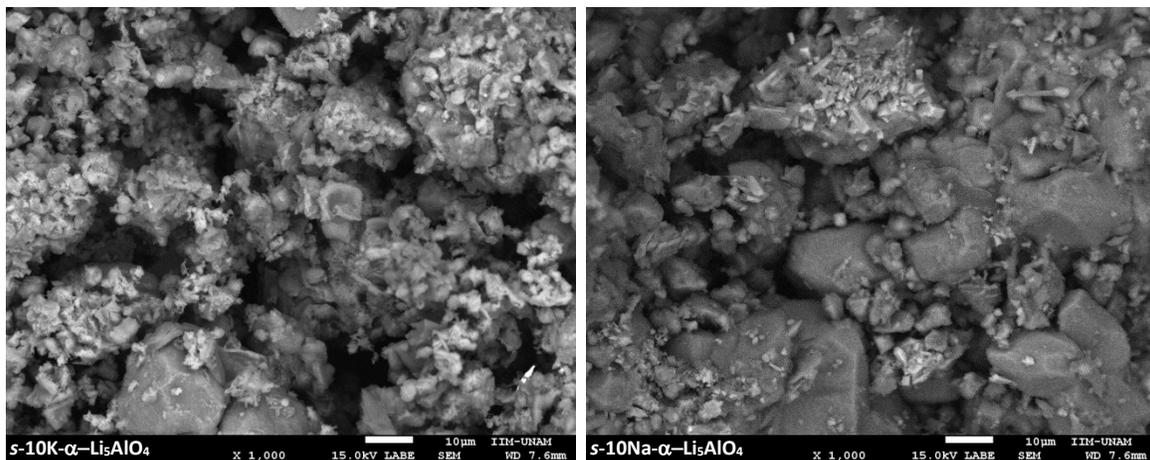


Figura 4.4. Micrografías electrónicas de barrido del polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , conteniendo 10% en masa de K ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) y 10% en masa de Na ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

En la figura 4.5, se muestran las micrografías obtenidas para el polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  al que le fue añadido 3% en masa de K o Na, durante la síntesis de los cerámicos. Se observan agregados

densos con alto grado de sinterización en ambos casos; la muestra que contiene  $K_2CO_3$  presenta agregados con tamaño entre 18.5 y 22.5  $\mu m$  y entre 48.8 y 62.5  $\mu m$ ; en la muestra que contiene  $Na_2CO_3$  se observan agregados con tamaño entre 21.8 y 35.4  $\mu m$  y entre 47.5 y 64.4  $\mu m$ .

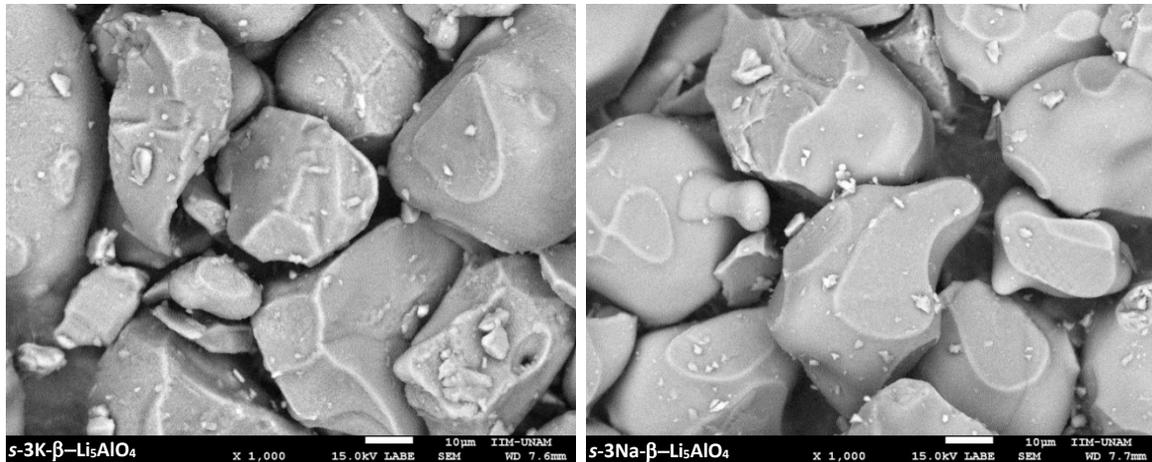


Figura 4.5. Micrografías electrónicas de barrido del polimorfo  $\beta-Li_5AlO_4$ , conteniendo 3% en masa de K ( $K_2CO_3$ ) y 3% en masa de Na ( $Na_2CO_3$ ).

En la figura 4.6, se muestran las micrografías obtenidas para el polimorfo  $\beta-Li_5AlO_4$  conteniendo 10% en masa de K o Na, donde se observan agregados densos en ambos casos; la fase con  $K_2CO_3$  presenta agregados con tamaño entre 42.1 y 67.7  $\mu m$ , cuyas partículas que los forman son de tamaño entre 4.2 y 12.1  $\mu m$ ; en la fase con  $Na_2CO_3$  se observan partículas de tamaño entre 60.0 y 93.3  $\mu m$  que forman agregados con tamaño entre 6.5 y 14.2  $\mu m$ .

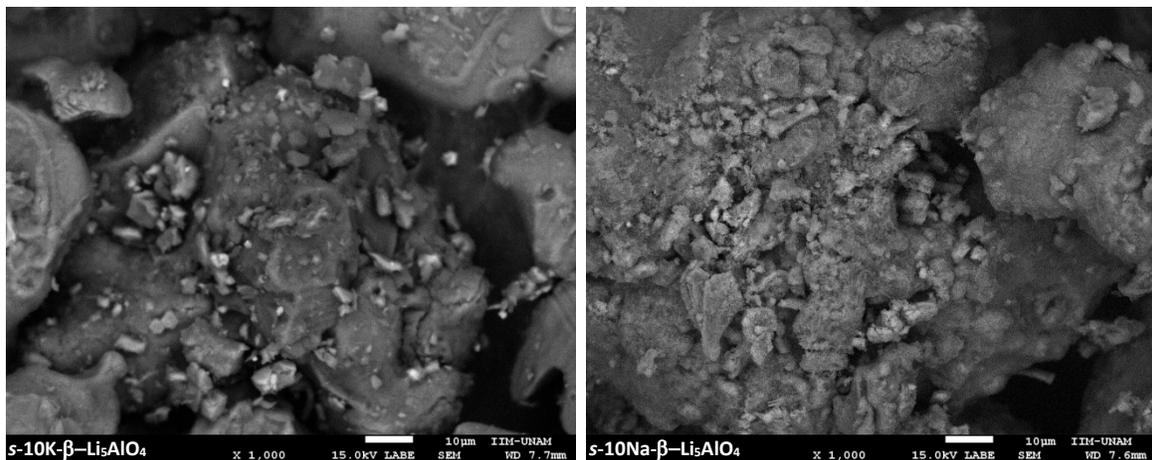


Figura 4.6. Micrografías electrónicas de barrido del polimorfo  $\beta-Li_5AlO_4$ , conteniendo 10% en masa de K ( $K_2CO_3$ ) y 10% en masa de Na ( $Na_2CO_3$ ).

Se observa una notable diferencia morfológica entre los polimorfos. En ambas fases se observa un incremento notable en el tamaño de partícula respecto de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  puras, debido a la presencia de los carbonatos de sodio y potasio, no obstante, es mucho más evidente este incremento de tamaño, en los agregados del polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, debido a que dichas muestras sufrieron un tratamiento térmico a 900 °C, donde a esta temperatura, ya han fundido tanto el carbonato de potasio como el de sodio,<sup>[107,117]</sup> produciendo un alto grado de sinterización y por ende, formando agregados de mucho mayor tamaño que los de la fase  $\beta$  pura. En cambio los polimorfos  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> presentan partículas ligeramente sinterizadas, puesto que fueron sintetizados a 500 °C, y por tanto es menos notorio el incremento de tamaño de partícula respecto a la fase  $\alpha$  sin sodio o potasio.

**Tabla 4.1.** Tamaño de partícula y agregados, determinados a partir de las micrografías.

Tamaño de partícula		
$\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	1.7 – 5.4 $\mu\text{m}$	10.7 – 24.6 $\mu\text{m}$
s-3K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	6.1 – 10.0 $\mu\text{m}$	15.3 – 23.8 $\mu\text{m}$
s-3Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	3.3 – 9.4 $\mu\text{m}$	10.1 – 20.1 $\mu\text{m}$
Tamaño de agregados densos		
$\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>5</sub>	6.9 – 15.4 $\mu\text{m}$	26.9 – 40.0 $\mu\text{m}$
s-3K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	18.5 – 22.5 $\mu\text{m}$	48.8 – 62.5 $\mu\text{m}$
s-3Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	21.8 – 35.4 $\mu\text{m}$	47.5 – 64.4 $\mu\text{m}$
	Tamaño de partícula	Tamaño de agregados
s-10K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	2.1 – 4.7 $\mu\text{m}$	23.2 – 31.6 $\mu\text{m}$
s-10Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	4.7 – 10.3 $\mu\text{m}$	23.7 – 36.8 $\mu\text{m}$
s-10K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	4.2 – 12.1 $\mu\text{m}$	42.1 – 67.7 $\mu\text{m}$
s-10Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	6.5 – 14.2 $\mu\text{m}$	60.0 – 93.3 $\mu\text{m}$

‡Estas partículas se encuentran formando agregados\*\*.

#### 4.1.3 Determinación del área superficial por adsorción volumétrica de N<sub>2</sub>

Como parte de la caracterización microestructural, se realizó la determinación del área superficial específica por adsorción volumétrica de nitrógeno en ambos polimorfos. Es posible observar para ambas fases, isothermas de adsorción/desorción de tipo II, de acuerdo a la clasificación propuesta por la IUPAC,<sup>[109,110,118]</sup> con un listón muy pequeño de histéresis del tipo H3<sup>[110,118]</sup> (Figura 4.7). Este tipo de isoterma corresponde a materiales sólidos no porosos. Con base en las características

texturales de las muestras, fue posible determinar el área superficial específica de  $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$  para el polimorfo para  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y de  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ; empleando el modelo BET (Brauner-Emmett-Teller).<sup>[109]</sup>

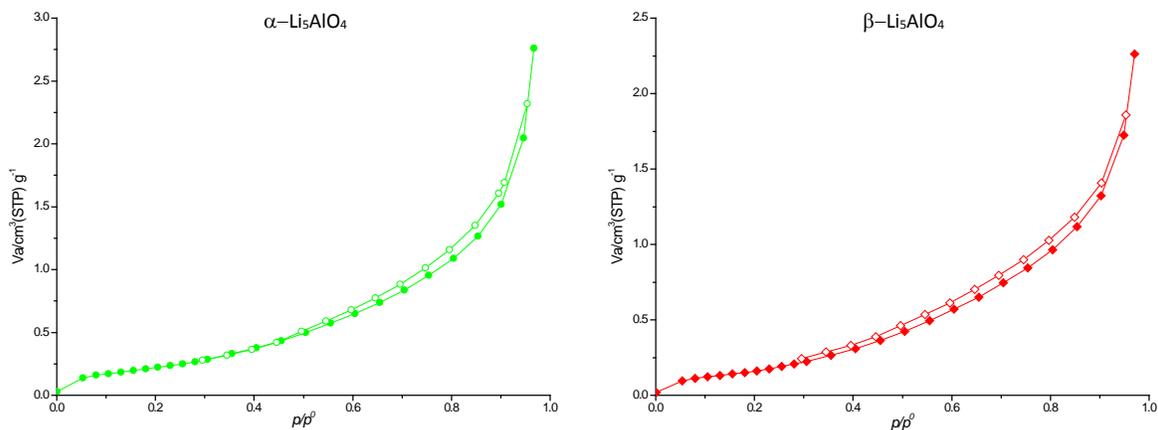


Figura 4.7. Isothermas de adsorción/desorción de las fases  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  obtenidas a 77 K.

Los resultados obtenidos a través de BET, son congruentes con lo observado en las micrografías, donde claramente es posible observar que la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  tiene un tamaño de partícula más pequeño y por ende mayor área superficial específica, caso contrario a la fase  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ .

Para las fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  que contienen K y Na, es posible observar isothermas de adsorción/desorción de tipo II,<sup>[109,110,118]</sup> con un listón de histéresis del tipo H3;<sup>[110,118]</sup> de acuerdo a la clasificación propuesta por la IUPAC, correspondiente a materiales densos, no porosos. (Figura 4.8)

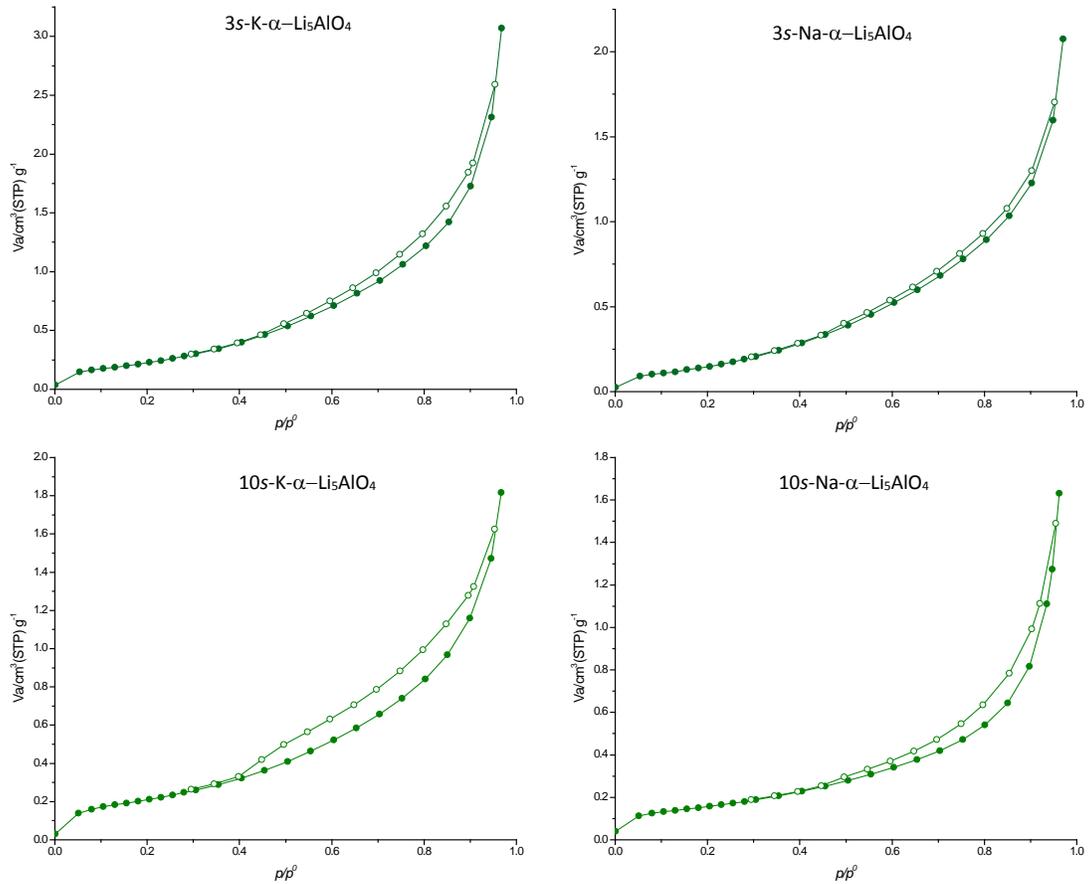


Figura 4.8. Isothermas de adsorción/desorción del polimorfo  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  conteniendo  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , obtenidas a 77K.

Igualmente para las fase  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  que contiene K y Na, es posible observar isothermas de adsorción/desorción de tipo II, <sup>[109,110,118]</sup> con un listón de histéresis del tipo H3, <sup>[110,118]</sup> de acuerdo a la clasificación propuesta por la IUPAC, correspondiente a materiales densos, no porosos. (Figura 4.9)

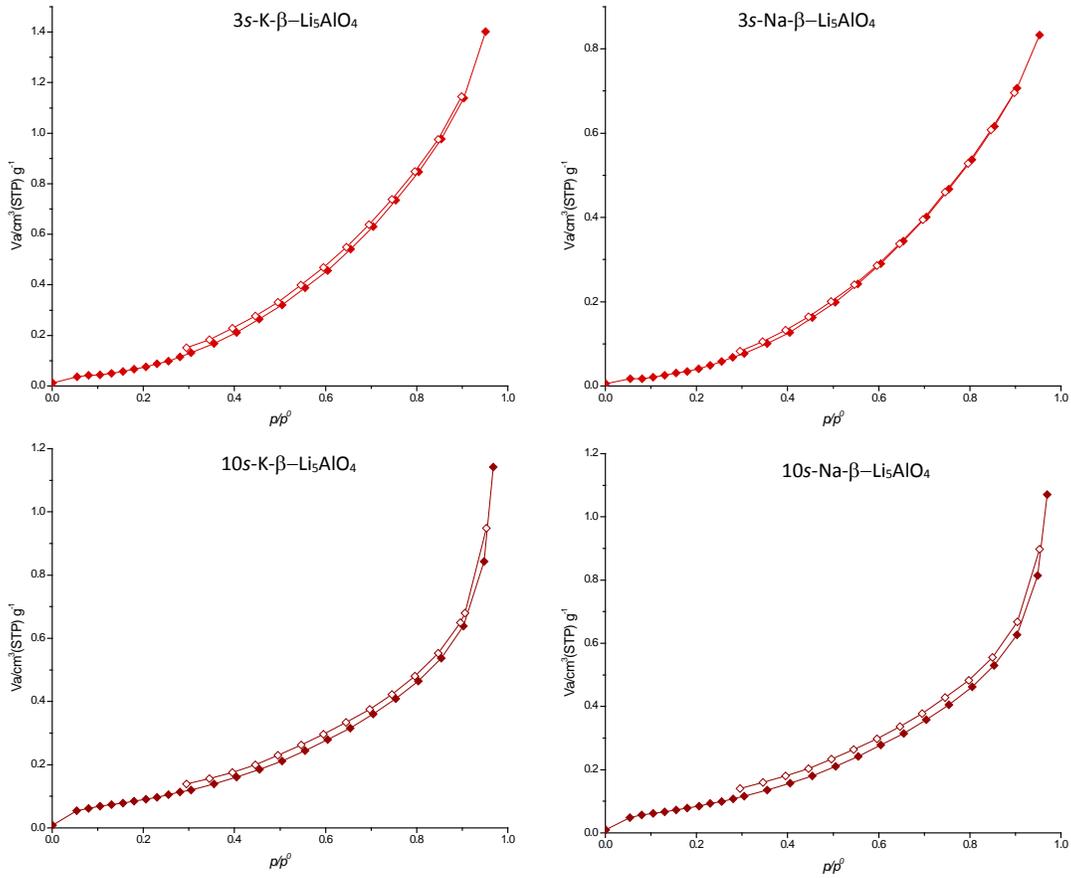


Figura 4.9. Isothermas de adsorción/desorción del poliformo  $\beta$ - $Li_5AlO_4$  conteniendo  $K_2CO_3$  y  $Na_2CO_3$ , obtenidas a 77K.

El área superficial específica determinada empleando el modelo BET<sup>[109]</sup>, se muestra en la tabla 4.2. Estos resultados son consistentes con lo observado en las micrografías correspondientes, donde se relaciona que efectivamente el área superficial es menor cuando el tamaño del agregado es mayor.

Tabla 4.2. Área superficial específica calculada a través del modelo BET<sup>[109]</sup>.

Área superficial específica		Área superficial específica	
$\alpha$ - $Li_5AlO_4$	0.8 m <sup>2</sup> /g	$\beta$ - $Li_5AlO_5$	0.6 m <sup>2</sup> /g
s-3K- $\alpha$ - $Li_5AlO_4$	0.8 m <sup>2</sup> /g	s-3K- $\beta$ - $Li_5AlO_4$	0.2 m <sup>2</sup> /g
s-3Na- $\alpha$ - $Li_5AlO_4$	0.5 m <sup>2</sup> /g	s-3Na- $\beta$ - $Li_5AlO_4$	0.1 m <sup>2</sup> /g
s-10K- $\alpha$ - $Li_5AlO_4$	0.8 m <sup>2</sup> /g	s-10K- $\beta$ - $Li_5AlO_4$	0.3 m <sup>2</sup> /g
s-10Na- $\alpha$ - $Li_5AlO_4$	0.6 m <sup>2</sup> /g	s-10Na- $\beta$ - $Li_5AlO_4$	0.3 m <sup>2</sup> /g

## 4.2 CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

### 4.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico

Se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos para los polimorfos puros, en atmósfera seca saturada de CO<sub>2</sub> (60 mL/min), para conocer su capacidad de captura, desde temperatura ambiente hasta 900 °C (Figura 4.10).

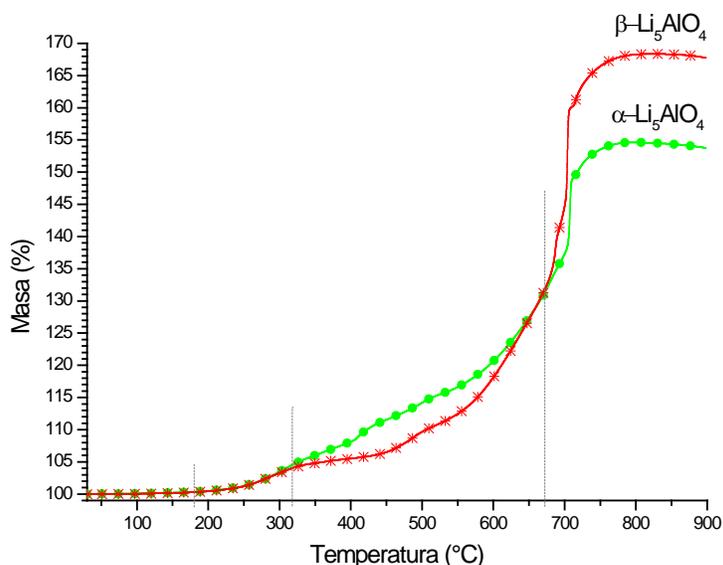


Figura 4.10. Termograma dinámico de la quimisorción de CO<sub>2</sub> en los polimorfos  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.

En el análisis termogravimétrico dinámico de la figura 4.10 se muestran tendencias semejantes para ambos polimorfos en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. Este comportamiento ha sido observado también en otros cerámicos de litio capaces de quimisorber CO<sub>2</sub>, como son el cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>),<sup>[72]</sup> el zirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>),<sup>[70]</sup> el oxosilicato de litio (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>),<sup>[68]</sup> el galato de litio (Li<sub>5</sub>GaO<sub>4</sub>)<sup>[82]</sup> y el óxido de litio (Li<sub>2</sub>O).<sup>[85]</sup> Desde temperatura ambiente y hasta 180 °C no se presenta incremento considerable en el masa de las muestras. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 180 y 320 °C se presenta un aumento en el porcentaje en masa similar para ambas fases, 4.7% en masa para  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y 4.1% en masa para  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. En esta etapa se presenta el proceso de quimisorción directa de CO<sub>2</sub> sobre la superficie de las partículas del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (proceso 1), esta reacción superficial conduce a la formación de una capa externa compuesta por carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y una fase secundaria del aluminato de litio (LiAlO<sub>2</sub>).<sup>[81,95]</sup> Esta capa externa inhibe la quimisorción directa de CO<sub>2</sub> en superficie, por tal razón es necesario que

distintos procesos difusivos se activen en el volumen del cerámico, para que la quimisorción de CO<sub>2</sub> continúe.

En el intervalo de temperaturas comprendido entre 320 y 407 °C la fase β presenta una meseta, donde prácticamente no aumenta la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida, mientras que en la fase α es más notorio el incremento de la cantidad absorbida, teniendo hasta esa temperatura 8.5% en masa absorbida en la fase α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, mientras que en la fase β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> solamente 5.6% en masa. Desde 407 °C y hasta 660 °C se observa un incremento considerable en ambas fases, siendo a 660 °C donde dichas fases alcanzan el mismo porcentaje en masa absorbida (29%); en este intervalo de temperaturas comienza a activarse el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> cinéticamente controlado por procesos difusivos (proceso 2). A partir de esta temperatura la captura de CO<sub>2</sub> presenta un incremento drástico, pues se activan por completo los procesos difusivos intercrystalinos, sin embargo, el comportamiento en la captura entre las fases α y β se intercambian, ahora β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> presenta un incremento más notorio, alcanzando la máxima absorción a 800 °C con 68.3%, mientras que α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> alcanza un incremento del 54.6% en 780 °C. Esto último puede atribuirse a que la fase α sufre una transformación estructural pasando a la fase β, a esta misma temperatura (780 °C),<sup>[97]</sup> lo que podría modificar la absorción de CO<sub>2</sub> a estas temperaturas.

Posteriormente, con el fin de conocer el cambio en la capacidad de quimisorción, se realizaron los análisis termogravimétricos dinámicos bajo las mismas condiciones que los anteriores, para las muestras de ambos polimorfos que contienen sodio o potasio (Figuras 4.11 a 4.14).

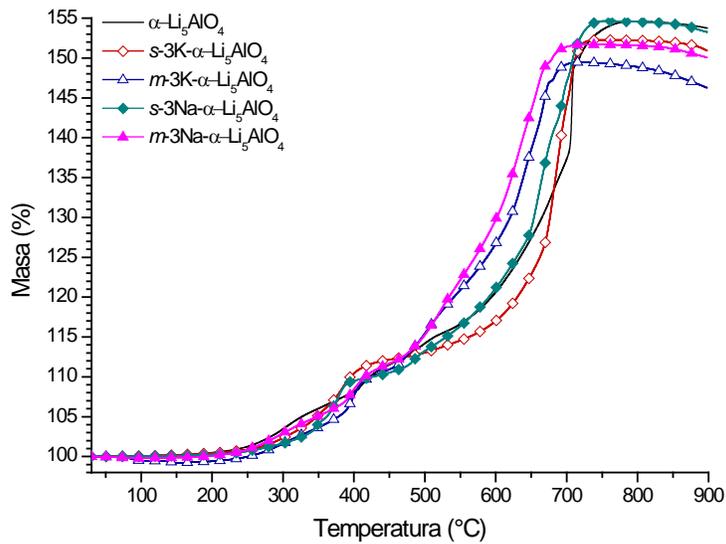


Figura 4.11. Análisis termogravimétrico dinámico de la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en las muestras del polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  que contienen 3% en masa de K o Na.

En la figura 4.11 se compara la muestra pura de  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con las muestras conteniendo 3% en masa de K o Na. Se observa que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 150 °C, ocurre una pérdida de masa (0.2 a 0.8 %) atribuida al proceso de deshidratación asociada a la presencia de los carbonatos de sodio o potasio, este comportamiento solamente se observa cuando se han añadido los carbonatos mediante mezcla mecánica ( $m\text{-3K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $m\text{-3Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ). La pérdida de masa se atribuye a deshidratación que sufren los carbonatos, debido a sus carácter higroscópicos,<sup>[117]</sup> principalmente el de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Se observa que la muestra  $s\text{-3K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , presenta un incremento inicial de 12.6% en masa en el intervalo de temperaturas comprendido entre 230 y 490 °C, asociado a la reacción en superficie del cerámico que sugiere la formación de una capa externa de carbonato de litio y la fase secundaria ( $\text{LiAlO}_2$ ).<sup>[81,95]</sup> Entre 490 y 735 °C se presenta la máxima captura, alcanzando un porcentaje en masa de  $\text{CO}_2$  de 52.2%, esta ganancia en masa puede ser atribuida a la activación de los procesos difusivos. En el caso de la muestra  $m\text{-3K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , desde 180 °C y hasta 459 °C se observa un incremento inicial de 11.3% que puede asociarse a la reacción en superficie del cerámico. A partir de esta temperatura se observa un pronunciado incremento en masa donde la mayor ganancia es de 49.5% a 726 °C.

Para el caso de la muestra  $s\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se observa una ganancia de 11.2% entre 200 y 470 °C. A temperaturas mayores a 470 °C se presenta la máxima ganancia en masa, hasta alcanzar 54.6% a 757 °C. La muestra  $m\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , muestra un incremento inicial de 6.9% en masa en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 388 °C, asociado a la reacción en la superficie del cerámico que sugiere la formación de una capa externa de carbonato de litio. Entre 388 y 466 °C se observa un ligero incremento en masa adicional de 5.4%. A temperaturas mayores se presenta la máxima absorción alcanzando un porcentaje en masa de  $\text{CO}_2$  de 51.6% a la temperatura de 719 °C, esta ganancia en masa puede atribuirse a la activación de los procesos difusivos.

Es posible observar que en los intervalos de temperatura comprendidos entre 372 y 482 °C y entre 715 y 733 °C, las muestras a las que se les añadió el carbonato de K o Na durante la síntesis de  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , presentan mayor capacidad de captura que la muestra pura. En el caso de las muestras a las que se añadió el carbonato mediante mezcla mecánica, parecen presentar mejor capacidad de captura que la muestra pura, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 482 y 714 °C. Parece ser que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 374 y 715 °C, se logra optimizar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  para la fase  $\alpha$ , al agregarle Na o K.

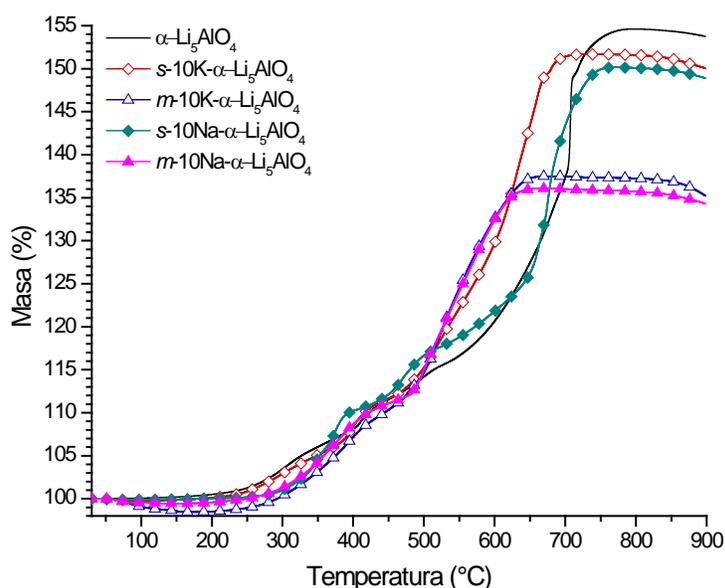


Figura 4.12. Análisis termogravimétrico dinámico de la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en las muestras del polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con 10% en masa de K o Na.

En la figura 4.12 se comparan las muestras que contienen 10% en masa de K o Na con la muestra pura de  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . Se observa que a temperaturas menores a 180 °C, hay una pérdida de masa (0.6 a 1.6 %), que se atribuye al proceso de deshidratación asociado a la presencia de los carbonatos de sodio o potasio, observándose este comportamiento en mayor proporción cuando los carbonatos se agregaron por mezcla mecánica ( $m\text{-10K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $m\text{-10Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ). Lo anterior, se atribuye a que los carbonatos, principalmente el de potasio, son higroscópicos.<sup>[117]</sup>

Se observa que la muestra  $s\text{-10K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , presenta un incremento inicial de 7.6% en masa en el intervalo de temperaturas comprendido entre 180 y 385 °C, asociado a la reacción en superficie del cerámico que sugiere la formación de una capa externa de carbonato de litio. Entre 385 y 465 °C se observa un ligero incremento en masa adicional de 4.7%. A temperaturas mayores se presenta la máxima absorción alcanzando un porcentaje en masa de  $\text{CO}_2$  de 51.6% a la temperatura de 716 °C, esta ganancia en masa puede atribuirse a la activación de los procesos difusivos. Respecto a la muestra  $m\text{-10K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , desde 180 °C y hasta 470 °C se observa un incremento inicial de 11.7% que puede asociarse a la reacción en superficie del cerámico. A partir de esta temperatura se observa un pronunciado incremento en masa donde la mayor ganancia es de 37.5% a 660 °C.

Para el caso de la muestra  $s\text{-10Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se observa una ganancia de 11.6% entre 180 y 440 °C. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 440 y 645 °C se observa un incremento en masa adicional de 13.9%. A temperaturas mayores a 645 °C se observa la máxima ganancia en masa, hasta alcanzar 50.2% a 720 °C. En la muestra  $m\text{-10Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , desde 180 °C y hasta 480 °C se observa un incremento en masa del 12.1%. Después de 480 °C alcanzan la mayor ganancia en masa a 670 °C la cual es de 36.1%.

Es posible observar que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 490 y 700 °C, las muestras que contienen potasio presentan mayor capacidad de captura que la muestra pura. En el caso de las muestra con sodio esto ocurre entre 386 y 700 °C, ~100 °C debajo de las que contienen de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Cabe destacar, que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 500 y 700 °C, se logra optimizar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  para la fase  $\alpha$ , ya sea incorporando  $\text{K}_2\text{CO}_3$  desde la síntesis del material o añadiendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por mezcla mecánica.

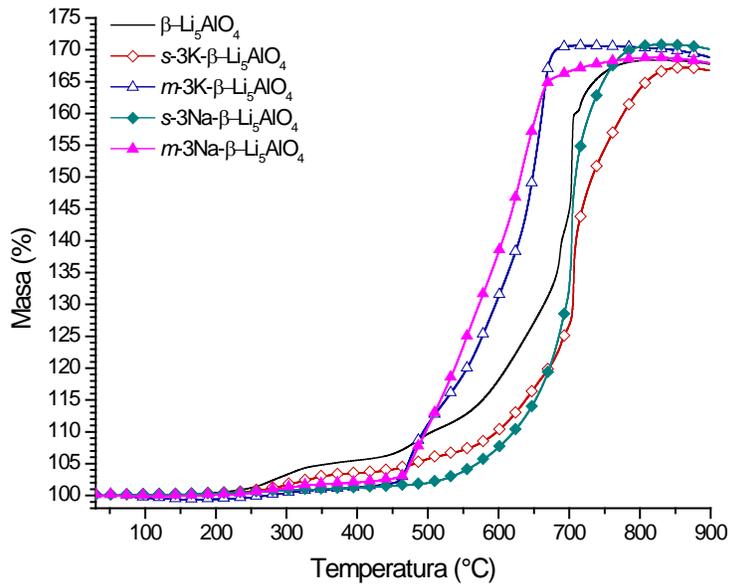


Figura 4.13. Análisis termogravimétrico dinámico de la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en las muestras del polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con 3% en masa de K o Na.

En el termograma de la figura 4.13 se compara la muestra pura de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con las muestras a las que se les añadió 3% en masa de K o Na. Donde se observa una pérdida de masa (0.2 a 0.7 %) que ocurre en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 150 °C, atribuida al proceso de deshidratación debida a la presencia de los carbonatos de sodio o potasio incorporados, de manera similar a los casos anteriores, este comportamiento se observa en las muestras donde los carbonatos se añadieron mediante mezcla mecánica ( $m\text{-3K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $m\text{-3Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ).

Se observa que  $s\text{-3K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , muestra un primer incremento en masa de 3.9% en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 463 °C, asociado a la reacción en la superficie del cerámico, lo que sugiere la formación de una capa externa de carbonato de litio y la fase secundaria ( $\text{LiAlO}_2$ ).<sup>[81,95]</sup> Entre 463 y 544 °C se observa un ligero incremento en masa adicional de 3.0%. A temperaturas superiores se presenta la máxima captura de  $\text{CO}_2$ , alcanzando un porcentaje en masa de 67.0% a 860 °C, esta ganancia en masa se puede atribuir a la activación de los procesos difusivos intercrystalinos. Respecto a la muestra  $m\text{-3K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , entre 200 y 454 °C se observa un incremento inicial de 1.9% que puede asociarse a la reacción en la superficie de las partículas del cerámico. A partir de esta temperatura se observa un pronunciado incremento en masa donde la ganancia mayor se alcanza a 706 °C, siendo de 70.5% en masa.

Para el caso de la muestra  $s\text{-}3\text{Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se observa una ganancia pobre de 1.7% entre 180 y 483 °C. A partir de esta temperatura se observa un pronunciado incremento en masa donde la mayor ganancia es de 70.7% a 829 °C. En la muestra  $m\text{-}3\text{Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , desde 200 °C y hasta 464 °C se observa un incremento en masa del 2.9%. En el intervalo de temperatura comprendido entre 464 y 688 °C, se observa un fuerte incremento en masa para llegar al 65.8%. Después de 688 °C y hasta 822 °C se alcanza la mayor ganancia en masa, que es de 68.6%.

En el intervalo de temperaturas comprendido entre 494 y 760 °C se observa que las muestras a las que los carbonatos de potasio o sodio fueron añadidos mediante mezcla mecánica, posterior a la síntesis de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , presentan mayor capacidad de captura que el polimorfo puro. Aparentemente, a temperaturas superiores a 760 °C, la adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  desde la síntesis del material logra optimizar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  para la fase  $\beta$ .

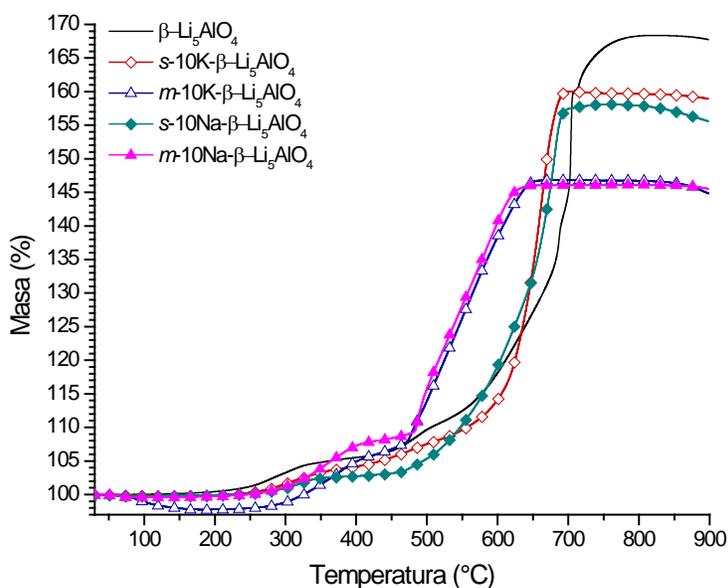


Figura 4.14. Análisis termogravimétrico dinámico de la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en las muestras del polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  que contienen 10% en masa de K o Na.

En la figura 4.14 se compara la muestra pura de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con las muestras a las que se les agregó sodio o potasio, por mezcla mecánica o desde la síntesis. Se puede observar que en el intervalo de temperaturas de 30 a 200 °C, se presenta una pérdida de masa (0.4 a 2.2 %), asociada al proceso de deshidratación relacionado con la presencia de los carbonatos de sodio o potasio, este comportamiento se observa en mayor proporción cuando la adición de los carbonatos se realizó por mezcla mecánica.

En el caso de  $s\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se observa un pequeño incremento de 4.2% en masa entre 200 y 400 °C, dicho proceso puede asociarse a la reacción directa en la superficie del cerámico. A partir de 400 °C y hasta 540 °C se presenta una leve ganancia adicional de 5%. A temperaturas superiores a 540 °C se observa un fuerte incremento en masa, obteniendo a 700 °C la mayor ganancia, alcanzando un total de 60.1%; este último proceso puede asociarse a la activación de los procesos difusivos intercristalinos. Del termograma de la muestra  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , puede observarse un incremento en masa de 7.8% entre 200 y 470°C. A partir de esta temperatura y hasta 670°C se observa una considerable ganancia de 46.9%.

En la muestra  $s\text{-}10\text{Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 457°C se observa una pequeña ganancia en masa de 3.3%. A mayores temperaturas y hasta 757 °C se observa un segundo incremento de masa, siendo la máxima ganancia total de 58.2%. Respecto a la muestra  $m\text{-}10\text{Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  entre 200 y 483 °C se observa un primer incremento en masa de 9.5%. Después de 483 °C se obtiene la mayor ganancia en masa a 656 °C que es de 46.1%.

Puede apreciarse claramente que en intervalo de temperaturas comprendido entre 470 y 660°C, la adición de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por mezcla mecánica, mejora considerablemente el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  para  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . Entre 660 y 700 °C la incorporación de los carbonatos de sodio o potasio desde la síntesis, permite mejorar la captura de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, arriba de 700 °C la fase  $\beta$  pura mantiene la mayor capacidad de captura.

En general, al observar detenidamente las figuras 4.11 a 4.14, se puede decir que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 450 y 650 °C, las muestras que contienen 10% en masa de sodio o potasio en forma de carbonatos, presentan una mayor captura de  $\text{CO}_2$ , en comparación con las muestras que contienen 3%; adicionalmente, quienes presentan una mejor quimisorción son las muestras que fueron mezcladas mecánicamente con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### 4.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico

De acuerdo a los análisis termogravimétricos dinámicos de la quimisorción de  $\text{CO}_2$  de los polimorfos de aluminato de litio conteniendo sodio o potasio, se decidió trabajar con las muestras con 10% en masa de K o Na, añadidos desde la síntesis o posterior a ella por mezcla mecánica. Por lo que para estas muestras se realizaron diversos análisis termogravimétricos isotérmicos, durante

180 minutos, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 700 °C (cada 50 °C) en atmósfera seca de CO<sub>2</sub>.

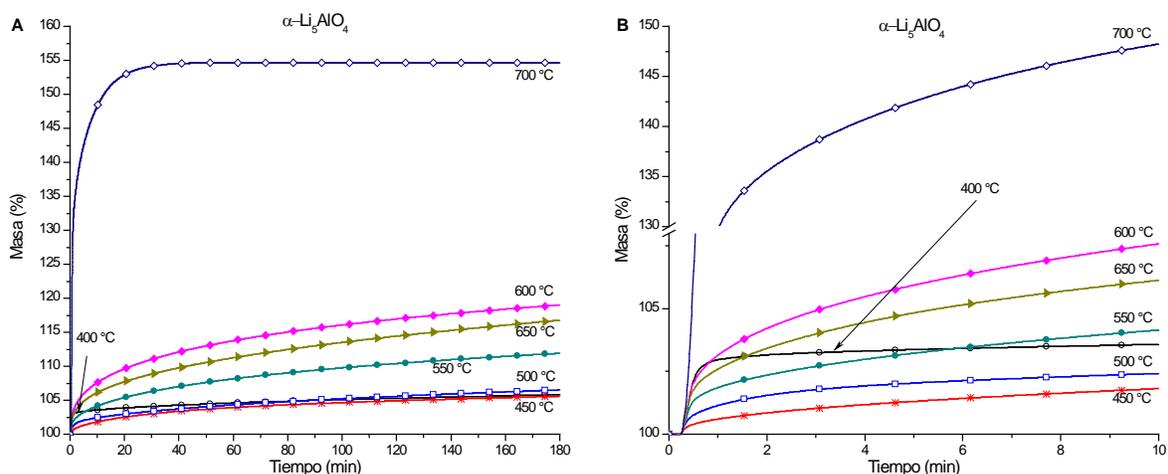


Figura 4.15. Isotermas de quimisorción de CO<sub>2</sub> del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, realizadas a diversas temperaturas (A). Acercamiento a las isotermas de quimisorción de CO<sub>2</sub> (B).

En la figura 4.15 se muestran las isotermas de la muestra pura de  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> obtenidas a diferentes temperaturas. Donde se observa que la muestra tratada térmicamente a 400 °C presenta una ganancia en masa de 5.67%, atribuida a la reacción directa en la superficie de las partículas del cerámico. La muestra tratada a 450 °C presenta un comportamiento diferente ya que el incremento en masa es de 5.49%, ligeramente menor que a 400 °C. Esta disminución en la capacidad de captura puede estar relacionada con el proceso de sinterización del cerámico, lo que inhibe la capacidad de captura en la superficie debido a que disminuye el área superficial, como ha sido observado en otros cerámicos de litio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>).<sup>[70,72,73, 119]</sup>

Las muestras tratadas térmicamente a 500, 550 y 600 °C presentaron un comportamiento exponencial en función de la temperatura con una ganancia en masa de 6.38, 11.79 y 18.87%, respectivamente; este comportamiento es atribuible a que se están activando procesos difusivos a través de poros formados en la capa externa del cerámico, como se ha observado en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.<sup>[119]</sup> La muestra tratada a 650 °C presenta un comportamiento atípico capturando 16.58% en masa, esta disminución en la captura de CO<sub>2</sub> puede deberse a que la capa externa del material, formada de carbonato de litio y la fase secundaria del aluminato de litio (LiAlO<sub>2</sub>), sinteriza cerrando los poros por los cuales se habían dado hasta ahora los procesos difusivos.<sup>[88,119]</sup> Finalmente, la muestra tratada térmicamente a 700 °C alcanza el mayor incremento en masa

(54.40%) debido a que se han activado los procesos difusivos intercrystalinos, donde el área superficial y la sinterización son factores que ya no influyen en la quimisorción de CO<sub>2</sub>.

En la figura 4.15 (B) puede observarse que a tiempos cortos la muestra tratada a 400 °C presenta una rápida capacidad de captura con una ganancia en masa de 2.90% durante el primer minuto del experimento, por lo que a partir de ahí aumenta lentamente la ganancia hasta llegar a 5.67% a los 180 minutos, puesto que se está saturando la superficie del cerámico al reaccionar ésta directamente con el CO<sub>2</sub>.

Al incrementar la temperatura se observó un comportamiento atípico, es decir, la muestra tratada a 450 °C presentó una rápida quimisorción a tiempos cortos, pero la ganancia en masa final fue menor que en la muestra tratada a 400 °C. A tiempos cortos las muestras tratadas a 500, 550 y 600 °C presentan un incremento de masa rápido, ya que después del primer minuto se observan las siguientes ganancias 1.16, 1.91 y 3.38%, respectivamente, observándose una tendencia exponencial en función de la temperatura, siendo la ganancia en masa mayor a la obtenida en la muestra tratada térmicamente a 400 °C al finalizar los 180 minutos del experimento. Este comportamiento puede asociarse a que el proceso de sinterización ha ocurrido debajo de los 500 °C y ya no afecta la quimisorción de CO<sub>2</sub>.

Sin embargo, el experimento isotérmico realizado a 650 °C muestra a tiempos cortos un decaimiento en la captura de CO<sub>2</sub>, puesto que durante el primer minuto tan solo presenta una ganancia de 2.7% en masa, que es incluso menor a ese tiempo que la observada en el análisis a 400 °C. Para el siguiente minuto el incremento llega al 3.5% que ya es mayor al presentado en la muestra tratada a 400 °C, no obstante, la ganancia total final (16.58%) está por debajo de la obtenida a 600 °C (18.87%). Este comportamiento puede deberse a que alrededor de los 650 °C los poros por los cuales la quimisorción de CO<sub>2</sub> había tenido lugar, se cierran, inhibiendo la captura de CO<sub>2</sub> por procesos difusivos a través de dichos poros.

El análisis isotérmico realizado a 700 °C muestra a tiempos cortos una rápida ganancia de masa, siendo al primer minuto de 31.81%, ya que a esta temperatura los procesos difusivos intercrystalinos se han activado completamente. Durante los siguientes 29 minutos se alcanza una ganancia de 53.92% donde se estabiliza, para llegar a un incremento en masa total de 54.40% al transcurrir los 180 minutos del experimento.

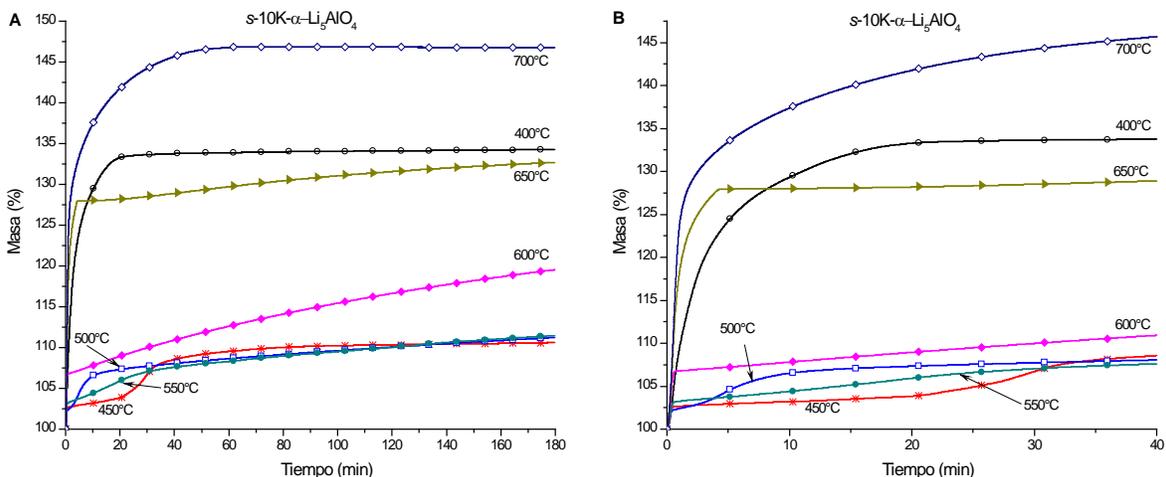


Figura 4.16. Isotermas de quimisorción de CO<sub>2</sub> de s-10K-α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, realizadas a diversas temperaturas (A). Acercamiento a las isotermas de quimisorción de CO<sub>2</sub> (B).

En la figura 4.16 se presentan los análisis termogravimétricos isotérmicos de s-10K-α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> tratada térmicamente a diferentes temperaturas. En ella puede observarse que la muestra tratada a 400 °C presenta un aumento en masa de 34.24%, asociado con la reacción directa en la superficie del material. Para la muestra tratada térmicamente a 450 °C se observa que presenta un decaimiento drástico en el aumento en el masa, siendo de 10.57%; también es notable que la captura se lleva a cabo en dos etapas continuas. La disminución en la captura de CO<sub>2</sub> se ve relacionada con el proceso de sinterización del cerámico, inhibiendo la capacidad de captura en la superficie. Y el comportamiento de la curva en dos etapas puede atribuirse a que sinteriza el material, sin embargo, como se presenta la formación de fundidos parciales debido a las mezclas eutécticas, por el contacto entre el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> producto de la quimisorción y el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> añadido durante la síntesis, se promueven los procesos difusivos a través de los fundidos parciales. La muestra tratada a 500 °C presentó una ganancia ligeramente mayor (11.21%) pero con un comportamiento similar, aunque la primera etapa se aprecia más corta. En la muestra tratada térmicamente a 550 °C se observan estas dos etapas menos pronunciadas, donde el incremento en masa final es levemente mayor al anterior, 11.45%. Un comportamiento similar ha sido descrito en la literatura para el Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> mezclado con K, en el mismo intervalo de temperatura.<sup>[106]</sup> Donde la explicación dada para el comportamiento de las isotermas, fue que a bajas temperaturas la quimisorción de CO<sub>2</sub> debe darse principalmente en la superficie del cerámico, ya que aún no se han activado los procesos difusivos. Luego, entre 400 y 550 °C, el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (producto de la quimisorción de CO<sub>2</sub>) y el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presente, producen las fases eutécticas que funden parcialmente. Esta fase líquida además de la posible presencia de poros en la capa externa, como se ha visto en otros cerámicos de litio

en un intervalo de temperatura similar,<sup>[119]</sup> puede mejorar la difusión de CO<sub>2</sub>, promoviendo la captura del mismo.

La muestra tratada a 600 °C presentan una capacidad de captura menor que la tratada a 400 °C, sin embargo alcanza un aumento en masa 19.52%, ya que se han activado los procesos difusivos a través de poros formados en la capa externa del cerámico. Se puede observar en la muestra tratada a 650 °C que la capa externa del material sinteriza cerrando los poros, sin embargo al comenzar a activarse los procesos difusivos intercrystalinos la ganancia en masa es del 32.67%.

Respecto a la muestra tratada térmicamente a 700 °C, se observa un comportamiento exponencial con un aumento en masa de 46.73%, que puede deberse a que a esta temperatura la quimisorción está siendo realizada a través de procesos difusivos intercrystalinos.

Puede observarse en la figura 4.16 (B) que la muestra tratada térmicamente a 400 °C presenta una rápida captura de CO<sub>2</sub> a tiempos cortos con una dramática ganancia en masa desde los primeros dos minutos de 15.56%, estabilizándose 18 minutos después con un incremento en masa total de 33.24%. Este comportamiento está asociado con la reacción de quimisorción en la superficie del material.

Es posible observar que la captura se lleva a cabo en dos etapas en la muestra tratada térmicamente a 450 °C, donde la primera etapa ocurre durante los primeros 20 minutos del experimento, con una ganancia en masa de 3.83%, pudiera decirse que este primer proceso se da en la superficie del material. Luego la capa externa del cerámico sinteriza e inmediatamente la captura toma otro curso a través procesos difusivos favorecidos por pequeños fundidos de las mezclas, por lo que 25 minutos después la ganancia adicional es de 5.06%. Posteriormente a tiempos largos la captura es más lenta, hasta completar 10.57% en masa al concluir los 180 minutos del análisis isotérmico.

Como se mencionó anteriormente, la muestra tratada a 500 °C presenta un comportamiento semejante, donde la primera etapa se da a tiempos más cortos (durante los primeros tres minutos), en el que el incremento en masa es de 3.10%. Entonces comienza a desarrollarse la siguiente etapa, para que siete minutos después la masa alcance una ganancia de 6.51%; la suma de ambas etapas genera un incremento total en masa de 11.21% al finalizar el experimento. Sin embargo estas dos etapas se observan muy levemente en la muestra tratada térmicamente a 550 °C, el primer proceso se lleva a cabo durante los primeros 10 minutos, cuyo aumento en masa es

de 4.38%; a partir de ahí se lleva a cabo la segunda etapa, donde el incremento total al cabo de 40 minutos de iniciado el análisis isotérmico es de 7.58%.

Se puede apreciar que la muestra tratada térmicamente a 600 °C a tiempos muy cortos, presenta una rápida ganancia en masa, siendo en el primer minuto de 7.05%. Sin embargo, aunque el material ya ha sufrido el proceso de sinterización, a tiempos largos alcanza la ganancia en masa de 19.52 %. De la isoterma obtenida a 650 °C puede observarse que a tiempos cortos la captura de CO<sub>2</sub> es muy rápida, siendo la ganancia de 27.66% al cabo de cuatro minutos, no obstante, a tiempos largos, la captura es menor que la observada para la muestra tratada a 400 °C, lo puede atribuirse a que el material ya ha sufrido el proceso de sinterización de la capa externa.

Finalmente, la muestra tratada térmicamente a 700 °C alcanza la mayor ganancia en masa, prácticamente desde los primeros 50 minutos (46.47%), estabilizándose inmediatamente; atribuible a que a esta temperatura los procesos difusivos intercrystalinos permiten que la capacidad de captura sea muy alta.

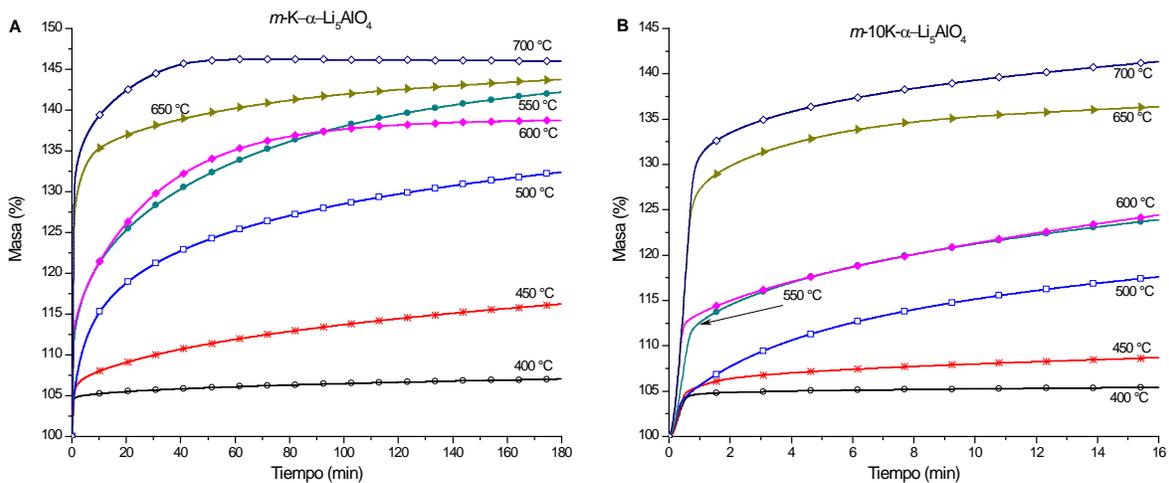


Figura 4.17. Isotermas de quimisorción de CO<sub>2</sub> de *m-10K-α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>*, realizadas a diversas temperaturas (A). Acercamiento a las isotermas de quimisorción de CO<sub>2</sub> (B).

En la figura 4.17 se observa que para la muestra *m-10K-α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>*, que fue tratada térmicamente a 400 °C, presenta una ganancia de 7.01%, atribuida a la reacción directa en la superficie de las partículas del cerámico. La muestra tratada térmicamente a 450 °C muestra una ganancia de 16.20% en masa, que puede asociarse al hecho de que la captura de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo a través de poros en la capa externa del cerámico. Las muestras tratadas a 500 y 550 °C exhiben un comportamiento exponencial en función de la temperatura con una ganancia en masa 32.35 y

42.17%, respectivamente. Lo que podría estar relacionado con la formación de mezclas eutécticas en la superficie del material (debido a la presencia del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  producto de la quimisorción y al  $\text{K}_2\text{CO}_3$  con el que fue mezclado mecánicamente el cerámico de litio), promoviendo procesos difusivos a través de esos fundidos parciales. Sin embargo, la muestra tratada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  presenta un decaimiento en la ganancia de masa final siendo del 38.72%, menor a la obtenida a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y pudiera deberse a que la capa externa formada por la mezcla eutéctica y la fase secundaria de  $\text{LiAlO}_2$ , sinterice inhibiendo la difusión a través de los puntos fundidos por la mezcla eutéctica y a través de poros.

Puede observarse en la muestra tratada térmicamente a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  que la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  se incrementa nuevamente, con una ganancia en masa de 43.72%, dado que comienzan a activarse los procesos difusivos intercrystalinos. Entonces la muestra tratada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  alcanza el mayor incremento en masa de 45.99%, ya que a esta temperatura ya se han activado completamente los procesos difusivos intercrystalinos.

Al comparar las isoterma en el intervalo de temperaturas desde  $400$  hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , en las figuras 4.16 (A) y 4.17 (A), es notable que la muestra  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  presenta una menor captura de  $\text{CO}_2$  que  $s\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , lo que puede atribuirse al hecho de que en la superficie de las partículas del cerámico se encuentra disperso el  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , lo que estaría inhibiendo la quimisorción en la superficie del material (el área de contacto para que proceda la reacción entre el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y el  $\text{CO}_2$ ). Tampoco es posible observar una disminución en la captura a temperaturas superiores, debido a la presencia de las mezclas eutécticas, ya que a través de los fundidos parciales se llevan a cabo procesos difusivos continuando la quimisorción.

En la figura 4.17 (B) puede observarse que la muestra tratada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a tiempos cortos presenta una rápida capacidad de captura siendo durante el primer minuto del experimento la ganancia en masa de 4.67%, esto podría explicarse a que a esa temperatura la quimisorción se lleva a cabo directamente sobre la superficie del cerámico, pero como en ella se encuentra disperso el carbonato de potasio, la superficie libre de éste se satura rápidamente, por lo que durante el resto del experimento, la ganancia aumenta muy lentamente hasta llegar a 7.01%. Para la muestra tratada térmicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  se observa a tiempos cortos una rápida capacidad de captura cuyo incremento en es de 5.53% en masa al primer minuto, después de eso se incrementa el masa lentamente debido a que la captura de  $\text{CO}_2$  se está llevando a cabo a través de poros en la capa externa del cerámico, donde no hay presencia de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Las muestras tratadas térmicamente a 500 °C y 550 °C presentan durante los primeros 30 segundos una rápida ganancia en masa de 4.24% y 11.63%, al cabo del primer minuto el incremento ha llegado a 5.62% y 12.55%, respectivamente. Puede notarse que a tiempos cortos se mejora la captura en función de la temperatura y que a tiempos largos la pendiente de las isotermas tiende a ser semejante, debido a que la quimisorción de CO<sub>2</sub> está controlada por procesos difusivos favorecidos por la formación de mezclas eutécticas en la superficie del material.

Es posible observar en la muestra tratada a 600°C que a tiempos cortos, captura una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> que la muestra tratada a 550°C, siendo la ganancia al primer minuto de 13.54% en masa. Entre el minuto cuatro y nueve del experimento, presenta la misma ganancia que la muestra tratada a 550 °C, a partir del minuto nueve y hasta el 93, la ganancia es mayor que la observada en la muestra tratada a 550 °C, sin embargo después de ahí, el incremento es menor; esto puede atribuirse a que al sinterizar la capa externa del material, formada por la mezcla eutéctica y la fase secundaria de LiAlO<sub>2</sub>, se inhiba la difusión a través de poros y de los fundidos parciales.

Para las muestras tratadas térmicamente a 650 y 700 °C, puede notarse desde tiempos muy cortos que la captura es rápida, durante el primer minuto del experimento han incrementado su masa en 27.21% y 30.81% respectivamente, debido a que han comenzado a activarse los procesos difusivos intercristalinos. No obstante es notable que a 700 °C se han activado completamente estos procesos difusivos, puesto que al final del experimento se obtiene la mayor ganancia del conjunto de muestras.

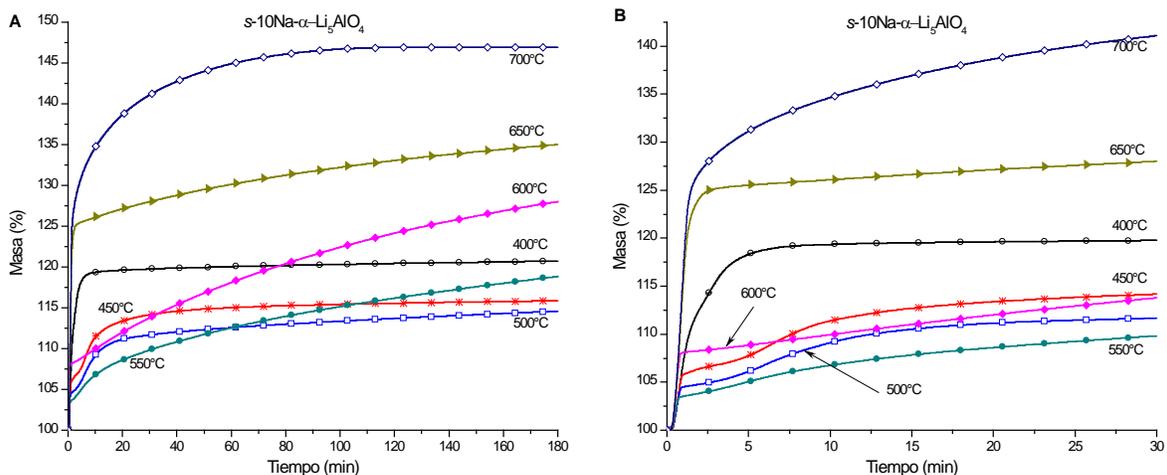


Figura 4.18. Isothermas de quimisorción de CO<sub>2</sub> de s-10Na-α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, realizadas a diversas temperaturas (A). Acercamiento a las isotermas de quimisorción de CO<sub>2</sub> (B).

La figura 4.18 presenta los análisis termogravimétricos isotérmicos de  $s\text{-}10\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , tratada a diferentes temperaturas. Donde puede observarse que la muestra tratada a 400 °C exhibe una importante ganancia de 20.69%, atribuible a la quimisorción directa sobre la superficie del material. Para las muestras tratadas térmicamente a 450 y 500 °C se observa un aumento en masa de 15.83 y 14.54%, el cual disminuye con el incremento de la temperatura de análisis; es notable que presentan un comportamiento en dos etapas, este abatimiento en la captura de  $\text{CO}_2$  puede asociarse con el proceso de sinterización del cerámico, aunque posteriormente, casi inmediatamente, la quimisorción se esté llevando a cabo a través de procesos difusivos favorecidos por los fundidos parciales en la superficie del material debido a la presencia de mezclas eutécticas formadas en la capa externa.

En la muestra tratada a 550 °C también se observa una ganancia menor a la obtenida en la muestra tratada a 400 °C, siendo de 18.80%. Puede observarse además, que muestra un comportamiento en dos etapas, aunque la primera apenas se nota y que luego presenta comportamiento exponencial. A esta temperatura la captura se podría estar llevando a cabo por procesos difusivos favorecidos por la presencia de mezclas eutécticas en el material. Esto es semejante a lo observado para los experimentos isotérmicos de  $s\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ .

Es posible observar un comportamiento similar en la muestra tratada a 600 °C, pero con una mayor ganancia en masa 27.94%, además de que la isoterma no se estabiliza, sino que sigue incrementando la captura al término del experimento. Esto puede atribuirse a que la captura se lleva a cabo vía procesos difusivos a través de poros formados en la capa externa del cerámico.

No obstante, la muestra tratada a 650 °C presenta un comportamiento notablemente diferente en la capacidad de captura, siendo del 34.95%; lo cual puede atribuirse al hecho de que la capa externa del cerámico formada durante la quimisorción previa, sinteriza, sin embargo a esa temperatura comienzan a activarse los procesos difusivos intercrystalinos. Finalmente en la muestra tratada térmicamente a 700 °C es posible observar que de manera exponencial alcanza la mayor ganancia en masa, siendo de 46.80%, lo que se atribuye a procesos difusivos intercrystalinos que ya ha sido completamente activados, permitiendo una buena capacidad de captura.

Puede observarse en la figura 4.18 (B) que la muestra tratada térmicamente a 400 °C presenta una rápida capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  a tiempos cortos, con un drástico incremento en masa durante los primeros siete minutos, 19.17%, manteniéndose estable a partir de ahí. Lo cual puede

asociarse con la reacción directa en la superficie del material. Las muestras tratadas térmicamente a 450 °C y 500 °C presentan además de un decaimiento en la capacidad de captura, un comportamiento en dos etapas, la primera etapa que tendría lugar a tiempos cortos, correspondería a la reacción que se lleva a cabo en la superficie del materia y que dura aproximadamente tres y medio minutos, dando una ganancia de 7.05 y 5.38%. Posteriormente la capa externa del material sufre un proceso de sinterización y entonces comienza la segunda etapa de captura, vía procesos difusivos promovidos por pequeños fundidos de las mezclas eutécticas, por lo que una vez transcurridos diez minutos de experimento se obtienen una ganancia adicional de 4.42 y 3.86%, para que a los veinte minutos de iniciado el experimento comience a estabilizarse al tener un aumento total de 13.39 y 11.15%.

Sin embargo, para la muestra tratada a 550 °C las dos etapas observadas a temperaturas menores, ya casi no son distinguibles, aun así podría observarse que a tiempos cortos (alrededor de los primeros tres minutos y medio) se presenta la primera etapa, con un aumento en masa de 4.48%, a partir de ahí podría apreciarse una segunda etapa que además a tiempos largos muestra un comportamiento exponencial donde el incremento total al cabo de veinte minutos de iniciado el análisis isotérmico es de 8.60%.

Aunque a tiempos cortos la muestra tratada térmicamente a 600 °C presenta ganancia en masa menor a la obtenida en la muestra tratada a 400 °C, la capacidad de captura es rápida, siendo durante el primer minuto de 8.11% en masa. No obstante, a tiempos largos se presenta un comportamiento exponencial, debido a que se activan los procesos difusivos a través de poros formados en la capa externa del cerámico, alcanzando un incremento final de la ganancia de 27.94%. La ganancia a tiempos cortos en la isoterma obtenida a 650 °C es muy rápida, siendo al cabo de tres minutos de iniciando el análisis de 25.19%, no obstante, a tiempos largos la captura no es mucho mayor, lo que podría deberse a que el material ha sinterizado.

En último lugar, la muestra tratada térmicamente a 700 °C muestra a tiempos cortos una rápida captura, al cabo de 30 minutos el incremento en masa es de 41.04%, estabilizándose una hora después en 46.36%. Lo que puede relacionarse con el hecho de que a esta temperatura los procesos difusivos intercrystalinos permiten que la capacidad de captura sea muy alta.

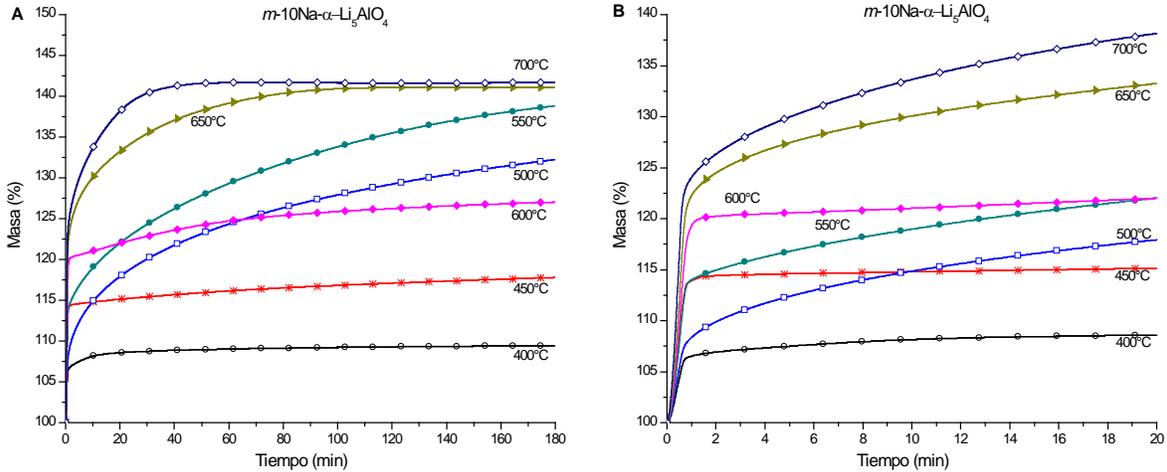


Figura 4.19. Isotermas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  de  $m\text{-}10\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , realizadas a diversas temperaturas (A). Acercamiento a las isothermas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  (B).

En la figura 4.19 puede observarse que la muestra  $m\text{-}10\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , tratada térmicamente a  $400^\circ\text{C}$ , que presenta una ganancia de 9.42% en masa, asociada a la reacción directa en la superficie de las partículas del cerámico. La muestra tratada térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  exhibe un incremento de 17.77% en masa, que puede relacionarse con que la captura de  $\text{CO}_2$  se lleva a cabo a través de poros en la capa externa del cerámico. Las muestras tratadas térmicamente a  $500^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$  presentan un comportamiento exponencial de tal forma que el incremento en masa va en función de la temperatura, siendo de 32.20 y 38.79%, respectivamente. Esto puede asociarse con la formación de mezclas eutécticas en la superficie del material, favoreciendo procesos difusivos a través de esos puntos fundidos.

No obstante, la muestra tratada a  $600^\circ\text{C}$  presenta un comportamiento atípico mostrando un decaimiento drástico en la capacidad de captura, siendo del 27.01%; lo cual puede atribuirse a que sinteriza la capa externa del material, inhibiendo la quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Posteriormente es posible observar en la muestra tratada térmicamente a  $650^\circ\text{C}$  que se han activado los procesos difusivos intercristalinos incrementando la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ , por lo que muestra una ganancia en masa de 41.07%. Finalmente la muestra tratada a  $700^\circ\text{C}$  una presenta una ganancia ligeramente mayor que a  $650^\circ\text{C}$ , puesto que los procesos difusivos se han activado completamente (41.64%).

Puede observarse en la figura 4.19 (B) que la muestra tratada térmicamente a 400 °C presenta a tiempos cortos una rápida capacidad de captura, siendo la ganancia en masa de 6.51% durante el primer minuto de la isoterma, esto podría estar relacionado con la quimisorción directamente sobre la superficie del cerámico a esta temperatura, pero como en ella se encuentra también  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la superficie que no contiene a éste se llena rápidamente, por lo que tarda en llegar a obtener la ganancia de 9.42% en masa, el resto del experimento.

Se observa en la muestra tratada térmicamente a 450 °C, que a tiempos cortos muestra una muy rápida capacidad de captura cuya ganancia es de 13.91% al término del primer minuto, a partir de ahí el incremento en masa es poco y lento, ya que la captura de  $\text{CO}_2$  se está llevando a cabo a través de poros formados en la capa externa del cerámico, donde no esté presente el carbonato de sodio. A tiempos muy cortos es posible observar que las muestras tratadas térmicamente a 500 y 550 °C muestran una rápida ganancia en masa de 5.41 y 7.77% respectivamente, durante los primeros 30 segundos, y que son menores a la observada en la muestra tratada a 450 °C (8.57%); sin embargo al término del experimento de 180 minutos, la ganancia es mayor que para la muestra a 450 °C, puede notarse además que a tiempos cortos la captura incrementa en función de la temperatura y que a tiempos largos la pendiente de las isotermas tiene a ser similar, debido a que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  está siendo controlada por procesos difusivos favorecidos por la formación de mezclas eutécticas que se encuentran fundidas en la superficie del material.

Se puede observar que la muestra tratada térmicamente a 600 °C a tiempos cortos, presenta una ganancia en masa mayor que las muestras tratadas a 500 y 550 °C, siendo ésta en el primer minuto de 19.27%. Sin embargo después de transcurridos 65 minutos de experimento, la ganancia queda por debajo de los incrementos mostrados por las muestras tratadas a 500 y 550 °C, siendo evidente a tiempos que la ganancia a 600 °C es menor. Lo anterior pudiera estar relacionado con el hecho de que a esa temperatura, la capa externa del material formada por la mezcla eutéctica, el carbonato de litio y la fase secundaria de  $\text{LiAlO}_2$  sinteriza, inhibiendo así la difusión a través de poros y de los puntos fundidos de la fase eutéctica.

De la isoterma obtenida a 650 °C puede observarse que a tiempos cortos la captura de  $\text{CO}_2$  es rápida, siendo de 22.25% la ganancia durante el primer minuto, no obstante, al cabo de 120 minutos, alcanza una ganancia en masa de 41.07%, estabilizándose ahí. Esto puede asociarse a que a esta temperatura han comenzado a activarse los procesos difusivos intercrystalinos. Ya para la muestra tratada a 700 °C, es posible observar que a tiempos cortos la captura es más rápida que

las anteriores, siendo de 24.03% al terminar el primer minuto, y posteriormente se estabiliza al concluir 55 minutos de experimento, en un incremento de 41.62%. Esto debido a que ya se han activado completamente estos procesos difusivos a esta temperatura.

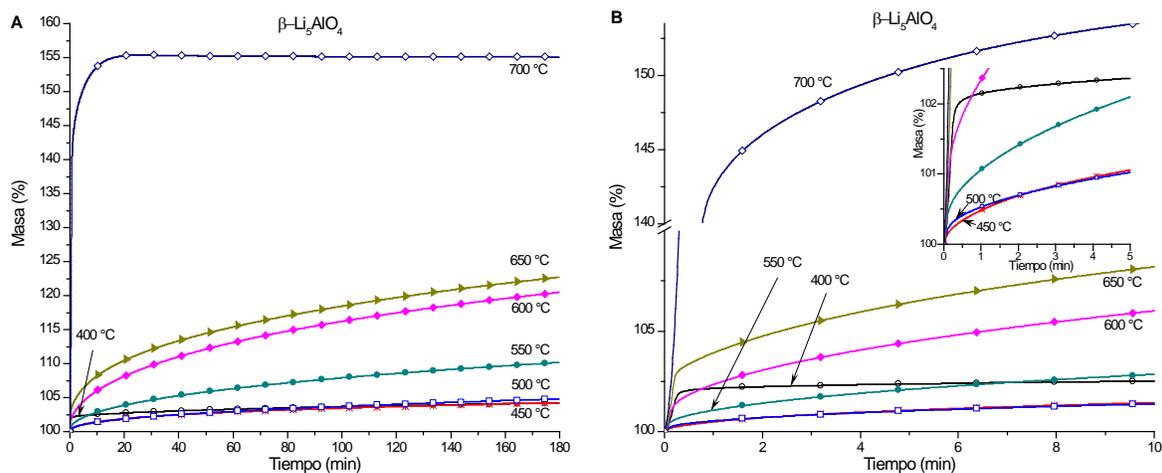


Figura 4.20. Isothermas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  del polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , realizadas a diversas temperaturas (A). Acercamiento a las isothermas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  (B).

En la figura 4.20 se observa que la muestra pura de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  exhibe un comportamiento semejante al presentado por el polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , sin embargo es posible notar que la ganancia en masa es ligeramente mayor en este caso.

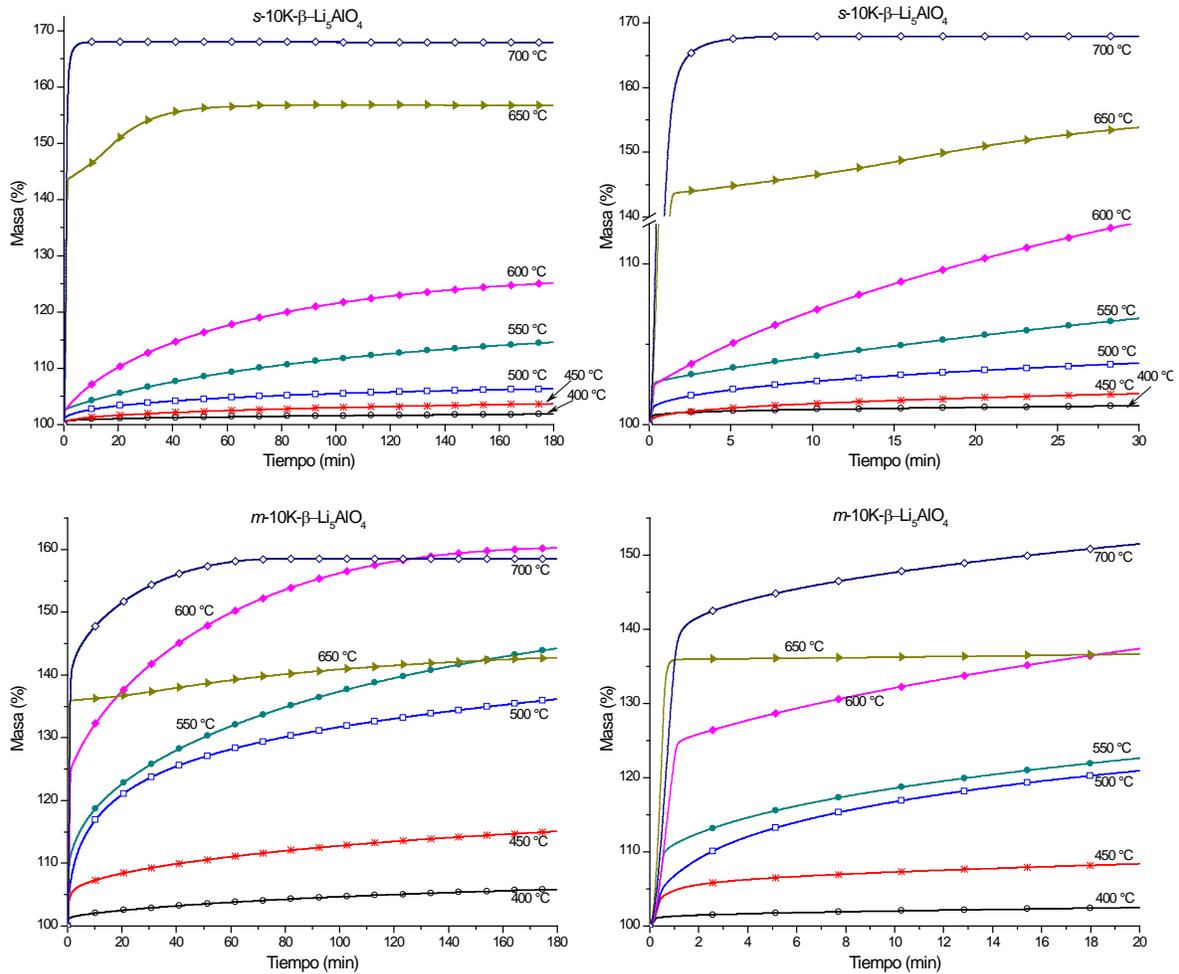


Figura 4.21. Isothermas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  de  $s\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , realizadas a diversas temperaturas (izquierda). Acercamiento a las isothermas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  (derecha).

En la figura 4.21 se presentan los análisis termogravimétricos isotérmicos de  $s\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . Donde es posible observar que muestran una tendencia semejante a la observada para la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , cuando contiene 10% en masa de potasio. Aunque en el caso de  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se observa que la capacidad de captura baja al incrementar la temperatura de 600 a 650 °C, para aumentar de nuevo a 700 °C.

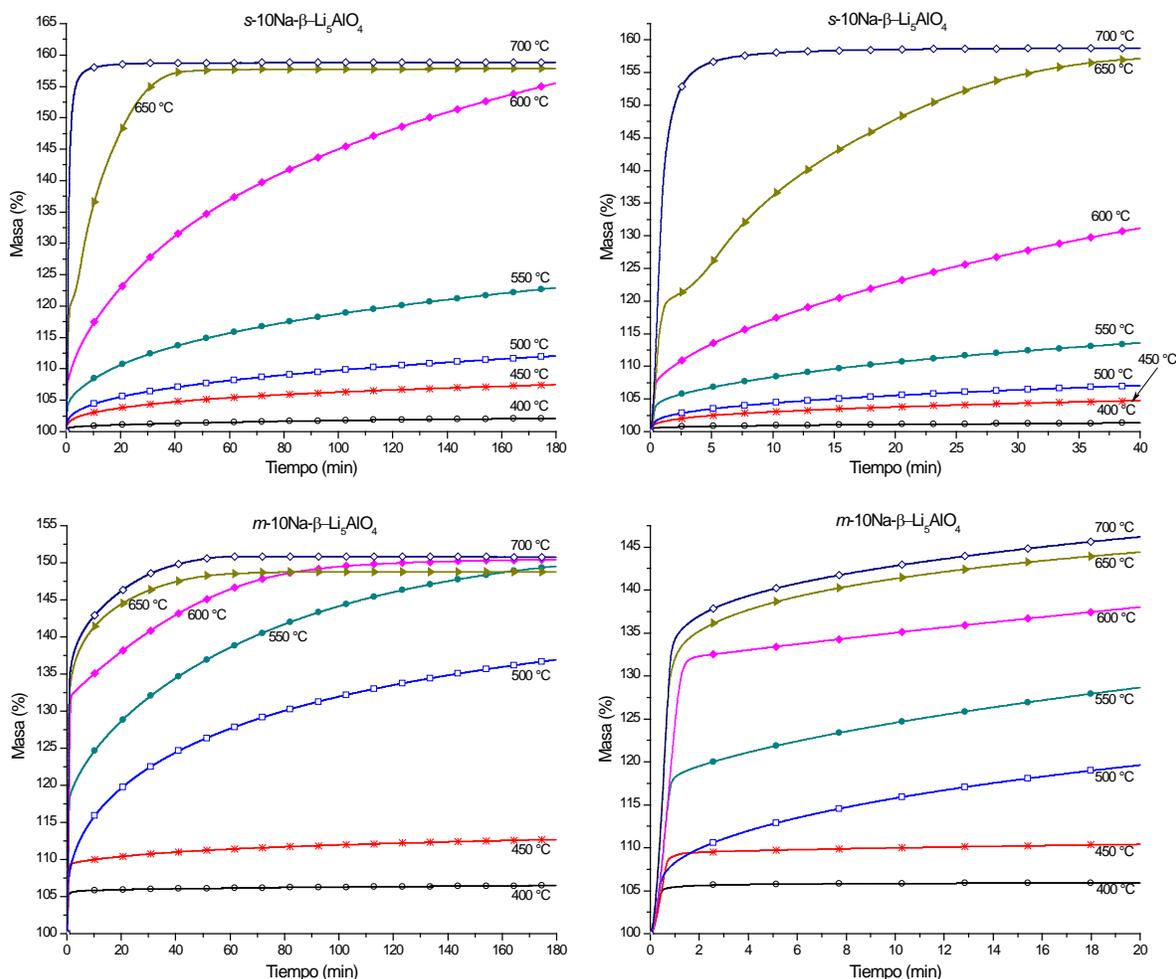


Figura 4.22. Isothermas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  de  $s\text{-}10\text{Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , realizadas a diversas temperaturas (izquierda). Acercamiento a las isothermas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  (derecha).

Es posible observar en la figura 4.22, donde se presentan los análisis termogravimétricos isotérmicos de  $s\text{-}10\text{Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{Na-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , que al igual que en caso anterior, las isothermas obtenidas presentan un comportamiento similar al observado en la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , cuando contiene 10% en masa de sodio.

En general, las tendencias presentadas en las muestras del polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , mostradas en las figuras 4.20 a 4.22, mantienen la misma tendencia que las curvas isotérmicas mostradas por las muestras del polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , con la salvedad de que la captura de  $\text{CO}_2$ , es ligeramente mayor en esta fase; lo que al comparar las figuras 4.15 y 4.20, puede atribuirse a la fase del polimorfo y no al dopaje con sodio o potasio.

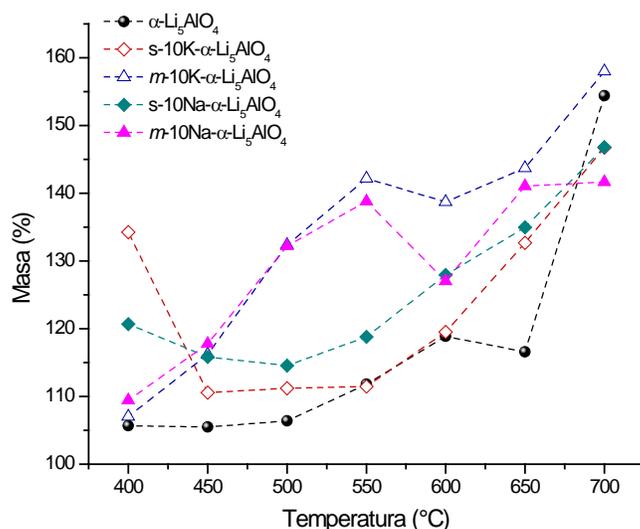


Figura 4.23. Comparación entre el polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  puro y las muestras con 10% en masa de K o Na, del máximo incremento del porcentaje en masa al término del experimento isotérmico.

La figura 4.23 resume los incrementos de porcentaje en masa alcanzados al final de los 180 minutos, obtenidos a las diferentes temperaturas de los experimentos isotérmicos. En el gráfico se observa que la muestra  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  pura, presenta una tendencia de incrementar su porcentaje en masa conforme se incrementa la temperatura, solamente en 650 °C, la captura cae ligeramente, debido a la sinterización de la capa externa. En el caso de las muestras que contienen 10% en masa de K o Na, es posible observar dos diferentes tendencias. Para las muestras donde los carbonatos de sodio o potasio fueron incorporado durante las síntesis del  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se observa que la masa aumenta en todo el intervalo de temperatura, salvo en 600 °C, donde factores como la sinterización de la capa externa y el hecho de que los procesos difusivos intercrystalinos no se han activado totalmente, pueden reducir la captura de  $\text{CO}_2$  a esta temperatura. Para el caso de las muestras en que los carbonatos de sodio o potasio fueron añadidos por mezcla mecánica, posterior a la síntesis del  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se observa que la captura de dióxido de carbono disminuye entre 450 °C y 600 °C, intervalo que corresponde a las temperaturas donde la quimisorción  $\text{CO}_2$  se produce principalmente en la superficie del cerámico, por lo que es posible que la presencia de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sobre la superficie del  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , haya inhibido la reacción de quimisorción de  $\text{CO}_2$ .

De manera general, a temperaturas mayores o iguales a 650 °C, el máximo de ganancia en masa para la captura de  $\text{CO}_2$  es similar en todas las muestras (~46 %), independientemente del

mecanismo de adición de los carbonatos de sodio o de potasio. Lo que es consistente con el hecho de que a esas temperaturas las mezclas eutécticas han fundido y los procesos difusivos intercrystalinos se han activado totalmente. Adicionalmente, es posible decir que en el intervalo de temperatura comprendido entre 450 °C y 650 °C, la presencia de los carbonatos de sodio o potasio, mejora considerablemente la captura total de CO<sub>2</sub>, siendo esto más evidente en 500 °C y 550 °C, cuando se añaden los carbonatos mediante mezcla mecánica, puesto que la ganancia en porcentaje de masa, es prácticamente tres veces mayor a la obtenida por la muestra pura.

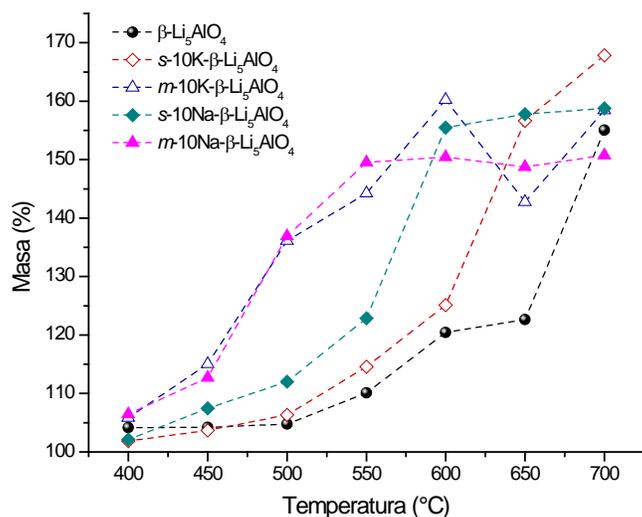


Figura 4.24. Comparación entre el polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y conteniendo 10% en masa de K o Na, del máximo incremento del porcentaje en masa al término del experimento isotérmico.

En la figura 4.24 se muestran los incrementos de porcentaje en masa alcanzados al finalizar 180 minutos, obtenidos a las diferentes temperaturas de los experimentos isotérmicos. Para la muestra  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> pura, se observa la tendencia a incrementar su porcentaje en masa conforme la temperatura aumenta. De manera semejante, es posible observar en las muestras del polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> que contienen sodio o potasio, que la masa aumenta en todo el intervalo de temperatura, menos en 650 °C en estos casos, factores como la sinterización de la capa externa y el hecho de que los procesos difusivos intercrystalinos no se han activado totalmente, pueden ser el paso limitante en la captura de CO<sub>2</sub> a esta temperatura.

En general, prácticamente en cualquier temperatura, las muestras del polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> con sodio o potasio, presentan una mejor capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, siendo esto más notable en el intervalo de temperaturas desde 400 °C hasta 650 °C para las muestras donde el carbonato de

sodio o potasio fue añadido mediante molienda posterior a la síntesis. Siendo la captura cuatro veces mayor que la muestra pura, entre 500 y 600 °C. Muy semejante a lo observado en el polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. En el caso de las muestras donde la adición de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se realizó durante la síntesis de la fase  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, aunque la captura también incrementa con la temperatura, antes de los 600 °C, la captura es ligeramente mayor a la observada en la fase pura, no obstante a 650 °C es mayor. Finalmente, a 700 °C el máximo de ganancia en masa para la captura de CO<sub>2</sub> es similar en todas las muestras (~55 %), independientemente del mecanismo de adición de los carbonatos de sodio o de potasio y, es ~10 % mejor que en el polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.

#### 4.2.3 Análisis cinético

Después de haber realizado los análisis cualitativos de las isotermas de quimisorción de CO<sub>2</sub>, se llevó a cabo un análisis cuantitativo para obtener la información cinética necesaria. Las isotermas obtenidas fueron ajustadas a modelos cinéticos exponenciales, utilizados previamente para otros cerámicos de litio.<sup>[35,81,111]</sup> Los modelos cinéticos utilizados son de doble (Eq. 4.1) o triple exponencial (Eq. 4.2), en los que dos o tres diferentes procesos se llevan a cabo. La quimisorción directa de CO<sub>2</sub> sobre la superficie de las partículas del cerámico (proceso 1), la quimisorción de CO<sub>2</sub> cinéticamente controlada por procesos difusivos en el volumen del material (proceso 2) y en algunos casos se presenta la descarbonatación de CO<sub>2</sub> del cerámico (proceso 3).

Estos modelos cinéticos se definen en las siguientes ecuaciones.

$$\text{Modelo de doble exponencial: } y = A\exp^{-k_1t} + B\exp^{-k_2t} + C \quad (4.1)$$

$$\text{Modelo de triple exponencial: } y = A\exp^{-k_1t} + B\exp^{-k_2t} + D\exp^{-k_3t} + C \quad (4.2)$$

Donde  $y$  representa el porcentaje de masa de CO<sub>2</sub> quimisorbido,  $t$  es el tiempo,  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ , son las constantes exponenciales para los procesos de quimisorción directa sobre la superficie del cerámico, de quimisorción cinéticamente controlada por procesos difusivos y del proceso de descarbonatación, respectivamente. Los factores preexponenciales  $A$ ,  $B$  y  $D$  indican el porcentaje en masa quimisorbido en cada uno de los procesos que controlan la quimisorción de CO<sub>2</sub>. Finalmente,  $C$  indica la intercepción con el eje de las ordenadas.

Inicialmente se realizaron los ajustes de las isothermas para las muestras  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , ya que se trata de las muestras puras y son útiles para compararlas entre sí, y posteriormente con las muestras que contienen carbonato de sodio o de potasio; adicionalmente se realizaron los ajustes de las isothermas de las muestras  $m\text{-10K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-10Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , debido al método de adición de los carbonatos, ya que en el análisis cualitativo se observa una diferencia respecto a las muestras donde el sodio o potasio se añadieron al momento de la síntesis del material. Las isothermas obtenidas en el intervalo de temperaturas de 400 a 650 °C fueron ajustadas al modelo de doble exponencial y la realizada a 700 °C, se ajustó al modelo de triple exponencial. De estos ajustes, se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas de quimisorción directa de  $\text{CO}_2$  ( $k_1$ ), de los valores de las constantes de quimisorción de  $\text{CO}_2$  controlada por procesos difusivos ( $k_2$ ) y de los valores de las constantes de la desorción de  $\text{CO}_2$  ( $k_3$ ).

En la figura 4.25 se resumen los valores de las constantes cinéticas de quimisorción directa de  $\text{CO}_2$  ( $k_1$ ) y de quimisorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivos ( $k_2$ ) obtenidas de las isothermas de  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $m\text{-10K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-10Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , a diversas temperaturas, donde se evidencia que no ajustaron adecuadamente a los modelos cinéticos empleados (doble o triple exponencial), ya que no presentan una tendencia definida respecto a la temperatura de los experimentos isotérmicos.

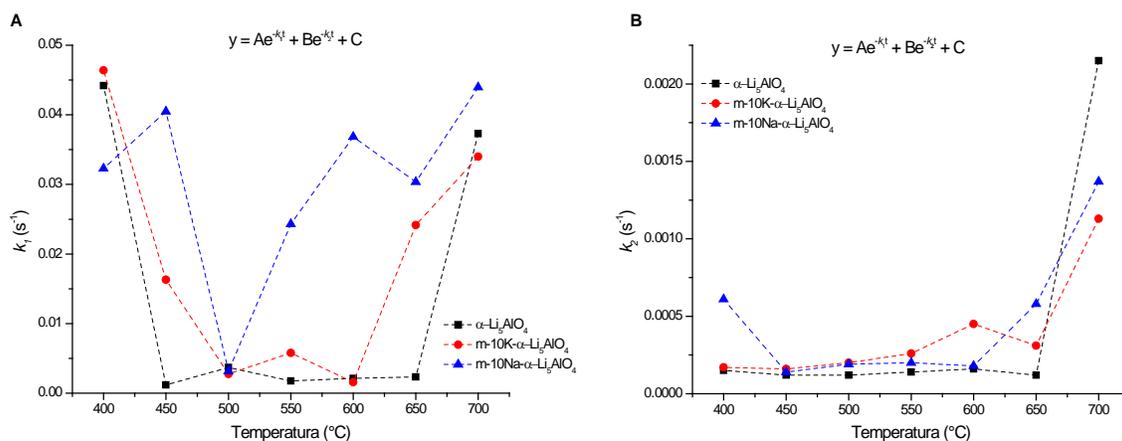


Figura 4.25. Constantes cinéticas  $k_1$  (A) y  $k_2$  (B) obtenidas de las isothermas de  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $m\text{-10K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-10Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , ajustadas a modelos de doble o triple exponencial.

Como las isothermas no ajustaron correctamente a los modelos exponenciales, puesto que hay varios procesos implicados en el mecanismo de quimisorción, además del proceso de sinterización que sufre el material (mismo que no pudo eliminarse debido al interés en observar la diferencia

entre la forma de adición de los carbonatos),<sup>[81]</sup> los resultados no fueron satisfactorios; por lo que se decidió realizar el análisis ajustando las isothermas obtenidas al modelo cinético de Avrami–Erofeev, el cual está basado en reacciones sólido-gas, siendo la ecuación 4.3 la que describe este modelo.<sup>[67,112]</sup>

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4.3)$$

donde  $\alpha$  es el grado de conversión,  $k$  una constante,  $n$  el parámetro cinético y  $t$  el tiempo. Al aplicar el logaritmo natural a la ecuación 4.3 da:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln t \quad (4.4)$$

La ecuación anterior es la de una línea recta con pendiente  $n$ , en las coordenadas  $\ln(-\ln(1 - \alpha))$  vs  $\ln t$ ; el tamaño de  $n$  proporciona información acerca de la velocidad de reacción;<sup>[112]</sup> si  $n > 1$ , la velocidad de reacción es controlada por la razón de formación y crecimiento de los cristales producto de la reacción.<sup>[113, 114]</sup> Si  $n \sim 0.5$  entonces se lleva a cabo por difusión controlada.<sup>[114]</sup>

Se trató de ajustar a este modelo todas las isothermas del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, para que con base en ello, poder definir si era útil emplearlo en el resto de las isothermas de las muestras realizadas en este trabajo, sin embargo, como se observa en la figura 4.26, al tratar de ajustar las isothermas al modelo de Avrami–Erofeev, graficando en las ordenadas  $\ln(-\ln(1 - \alpha))$  y en las abscisas  $\ln t$ ; se encontró que este modelo no era el más adecuado.

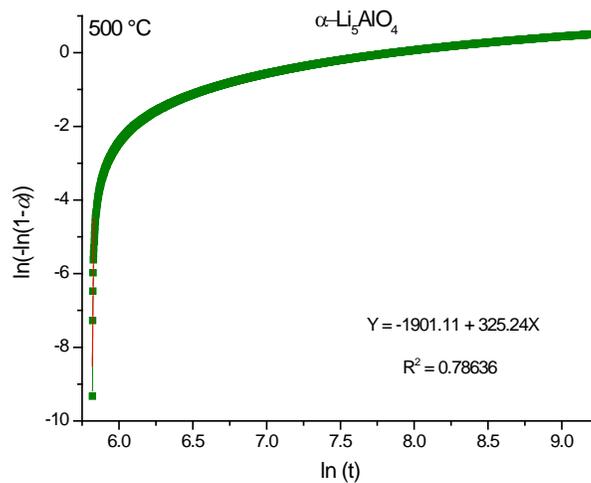


Figura 4.26. Ajuste al modelo de Avrami–Erofeev, de la isoterma del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> obtenida a 500 °C.

Debido a que los experimentos isotérmicos fueron llevados a cabo bajo atmósfera seca saturada de  $\text{CO}_2$ , es posible asumir que la reacción (4.5) corresponde a una reacción de primer orden respecto al  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .<sup>[68,70,85,115,116]</sup>



Por lo tanto, el avance de la reacción puede asumirse de la siguiente forma:

$$\ln[\text{Li}_5\text{AlO}_4] = -kt \quad (4.6)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción,  $t$  es el tiempo y  $[\text{Li}_5\text{AlO}_4]$  es la concentración molar del cerámico de litio. Cabe mencionar que se realizaron los gráficos del logaritmo natural de  $[\text{Li}_5\text{AlO}_4]$  vs el tiempo con el objetivo de ajustar al modelo de reacción de primer orden y obtener los valores de las constantes cinéticas ( $k$ ). La figura 4.27 muestra el gráfico  $\ln[\text{Li}_5\text{AlO}_4]$  vs tiempo donde, como era de esperarse, los datos siguen una tendencia lineal a tiempos cortos, antes de que los procesos difusivos sea activados.

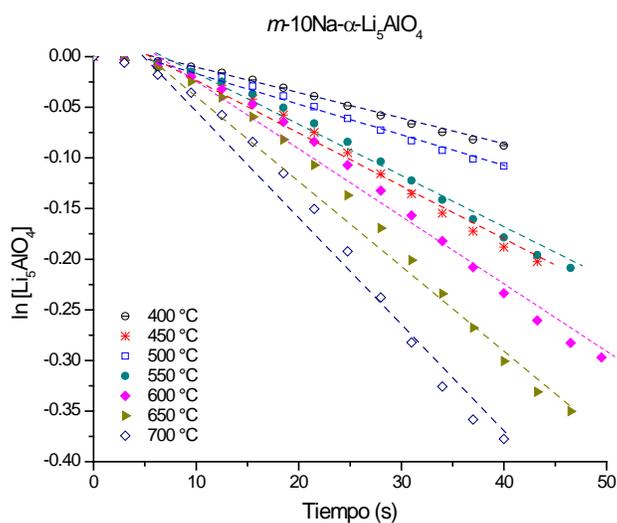


Figura 4.27. Gráfico de  $\ln[\text{Li}_5\text{AlO}_4]$  vs tiempo, de las isotermas de  $m\text{-}10\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . Los diferentes datos presentan un comportamiento lineal sólo para tiempos cortos.

Como era de esperarse, los datos solamente siguieron una tendencia lineal a tiempos cortos, esto antes de que la capa externa del cerámico se completara. En las tablas 4.3 y 4.4 se presentan los valores de la constante  $k$ , donde de manera general se observa que tienden a aumentar como función de la temperatura.

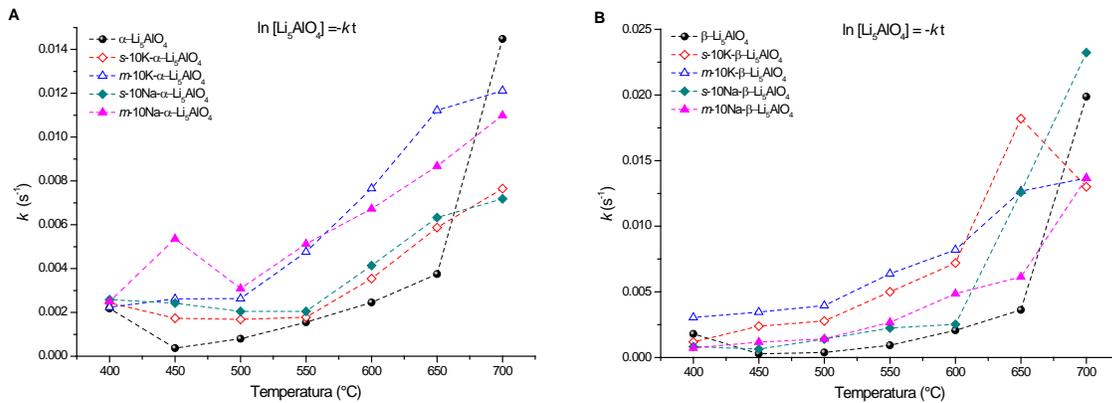
**Tabla 4.3.** Parámetros cinéticos obtenidos de las isotermas del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con sodio o potasio, ajustadas al modelo de reacción de primer orden.

T (°C)	$\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>m</i> -10K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>m</i> -10Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>s</i> -10K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>s</i> -10Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	
	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
400	0.00218	0.99560	0.00224	0.99138	0.0025	0.99315	0.00244	0.99220	0.00258	0.99357
450	0.00036	0.98706	0.00262	0.98772	0.00536	0.99020	0.00173	0.99249	0.00242	0.99275
500	0.00080	0.97729	0.00263	0.99152	0.00309	0.99385	0.00168	0.99172	0.00205	0.99353
550	0.00155	0.98945	0.00476	0.98218	0.00513	0.98756	0.00178	0.99379	0.00205	0.99231
600	0.00245	0.99545	0.00766	0.98202	0.00673	0.98702	0.00354	0.99028	0.00414	0.99008
650	0.00204	0.99341	0.01122	0.97759	0.00868	0.98426	0.00587	0.98981	0.00633	0.98939
700	0.01448	0.96845	0.01212	0.98141	0.01099	0.98329	0.00765	0.98967	0.00718	0.98708

**Tabla 4.4.** Parámetros cinéticos obtenidos de las isotermas del polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y conteniendo sodio o potasio, ajustadas al modelo de reacción de primer orden.

T (°C)	$\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>m</i> -10K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>m</i> -10Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>s</i> -10K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>s</i> -10Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	
	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
400	0.00180	0.98476	0.00119	0.99403	0.00305	0.98953	0.00083	0.98843	0.00073	0.99752
450	0.00028	0.98615	0.00239	0.98756	0.00346	0.98861	0.00064	0.99325	0.00118	0.99636
500	0.00038	0.98244	0.00278	0.99176	0.00395	0.98947	0.00140	0.99265	0.00142	0.99511
550	0.00093	0.97867	0.00500	0.98307	0.00638	0.98623	0.00224	0.98468	0.00268	0.99094
600	0.00207	0.99481	0.00720	0.97927	0.00821	0.98567	0.00253	0.98668	0.00486	0.98933
650	0.00363	0.98508	0.01820	0.95500	0.01267	0.97755	0.01260	0.96262	0.00614	0.98915
700	0.01987	0.99186	0.01300	0.97377	0.01367	0.97328	0.02322	0.98325	0.01365	0.98995

Los valores correspondientes de las constantes cinéticas (*k*) como función de la temperatura, se representan en la figura 4.28 para las muestras de los polimorfos  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (A) y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (B), tanto puros como conteniendo sodio o potasio.



**Figura 4.28.** Comparación de las tendencias de las constantes cinéticas (*k*) vs temperatura, para los datos obtenidos en el análisis cinético de las muestras de los polimorfos  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (A) y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (B), tanto puros como con sodio o potasio, suponiendo una reacción de primer orden de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, para tiempos cortos.

Se observa que las muestras puras presentan la misma tendencia, entre 450 °C y 650 °C los valores de las constantes cinéticas muestran un incremento paulatino como función de la temperatura, observando un incremento drástico a 700 °C. En cambio, en las muestras que contienen potasio o sodio, es posible observar diversas tendencias.

En el caso del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se observan claramente dos tendencias diferentes, una a temperaturas menores a 500 °C para las muestras *m*-10K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y *m*-10Na- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, y a temperaturas menores a 550 °C para las muestras *s*-10K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y *s*-10Na- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. La otra tendencia se observa a temperaturas superiores a las anteriores, donde es notable el incremento en los valores de las constantes cinéticas y que éste aumenta conforme a la temperatura.

Para el caso del polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se observa una tendencia similar en las muestras que contienen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en el intervalo de temperatura comprendido entre 400 y 600 °C, donde el valor de las constantes cinéticas se incrementa ligeramente conforme la temperatura aumenta. Por encima de 600 °C, aunque el valor de la constante cinética aumenta (salvo en el caso de *m*-10K- $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>) no se observa un comportamiento homogéneo. No obstante, en las muestras *s*-10K- $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y *s*-10Na- $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, el aumento en los valores de las constantes es claramente mayor.

Este modelo ajustó bien a los experimentos isotérmicos a tiempos cortos, donde se presenta una tendencia lineal, sin embargo hacía falta ajustar a tiempos largos por lo que fue necesario utilizar junto con éste, otro modelo que involucrara los procesos difusivos.

Si la reacción de quimisorción es controlada por el movimiento de la interface desde la superficie hacia el interior del cerámico,<sup>[85]</sup> se puede describir el proceso de difusión mediante la siguiente ecuación:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k_D t \quad (4.7)$$

Donde  $\alpha$  es la fracción molar de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> producida (Eq. 4.5),  $t$  es el tiempo y  $k_D$  es la constante que depende del coeficiente de difusión, tamaño de partícula y temperatura. De acuerdo con este modelo, se graficó  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  en función del tiempo para obtener los valores de  $k_D$ .

El ajuste del modelo fue bueno a tiempo largos, durante los últimos 5400 segundos de la isoterma, cuando la difusión ha comenzado. En los casos donde las isotermas fueron realizadas a 650 °C y 700 °C, solamente se tomaron los últimos 1200 segundos antes de que la isoterma alcanzara

estabilidad. En las tablas 4.5 y 4.6 se presentan los valores de la constante  $k_D$ , donde de manera general se observa que como función de la temperatura tienden a aumentar, hasta una cierta temperatura, luego disminuir.

**Tabla 4.5.** Parámetros cinéticos obtenidos de las isothermas del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ajustadas al modelo basado en un mecanismo difusional.

T (°C)	$\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>m</i> -10K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>m</i> -10Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>s</i> -10K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>s</i> -10Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	
	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
400	5.16E-07	0.99738	3.87E-07	0.99620	1.6E-07	0.99042	1.79E-07	0.99836	3.04E-07	0.99660
450	6.57E-07	0.99689	1.89E-06	0.99650	7.32E-07	0.99818	2.55E-07	0.99309	3.19E-07	0.99176
500	9.04E-07	0.99712	3.31E-06	0.99323	3.69E-06	0.99405	1.16E-06	0.99872	8.96E-07	0.99846
550	1.55E-06	0.99560	4.01E-06	0.98242	4.62E-06	0.98617	1.44E-06	0.99618	2.78E-06	0.99836
600	2.25E-06	0.99517	5.28E-07	0.98206	9.61E-07	0.99072	3.13E-06	0.99682	4.55E-06	0.99411
650	2.42E-06	0.99804	1.76E-06	0.99315	1.85E-07	0.50009	1.42E-06	0.99216	2.45E-06	0.99477
700	1.08E-08	0.64336	1.61E-07	0.99180	7.8E-09	0.15990	8.73E-06	0.97852	3.27E-06	0.99479

**Tabla 4.6.** Parámetros cinéticos obtenidos de las isothermas del polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ajustadas al modelo basado en un mecanismo difusional.

T (°C)	$\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>		<i>m</i> -10K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>5</sub>		<i>m</i> -10Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>5</sub>		<i>s</i> -10K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>5</sub>		<i>s</i> -10Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>5</sub>	
	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_D$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
400	3.89E-07	0.99686	8.37E-07	0.99572	1.4E-07	0.99660	1.92E-07	0.99718	2.41E-07	0.99808
450	5.71E-07	0.99566	1.71E-06	0.99461	5.5E-07	0.99620	4.73E-07	0.99533	8.32E-07	0.99630
500	7.75E-07	0.99744	3.9E-06	0.99551	4.43E-06	0.99259	6.1E-07	0.98991	1.65E-06	0.99692
550	1.61E-06	0.99726	6.51E-06	0.99417	5.6E-06	0.98204	2.2E-06	0.99180	3.24E-06	0.99726
600	3.27E-06	0.99698	4.38E-06	0.93604	8.28E-07	0.95588	3.01E-06	0.97652	1.09E-05	0.99738
650	3.32E-06	0.99638	1.84E-06	0.98629	1.9E-06	0.95997	4.49E-06	0.96258	5.42E-06	0.98159
700	4.05E-06	0.89740	5.38E-06	0.97147	4.58E-06	0.96197	4.93E-06	0.96213	3.87E-06	0.97943

Los valores correspondientes de las constantes cinéticas ( $k_D$ ) como función de la temperatura, se representan en la figura 4.29 para las muestras de los polimorfos  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (A) y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (B), puros y con sodio o potasio.

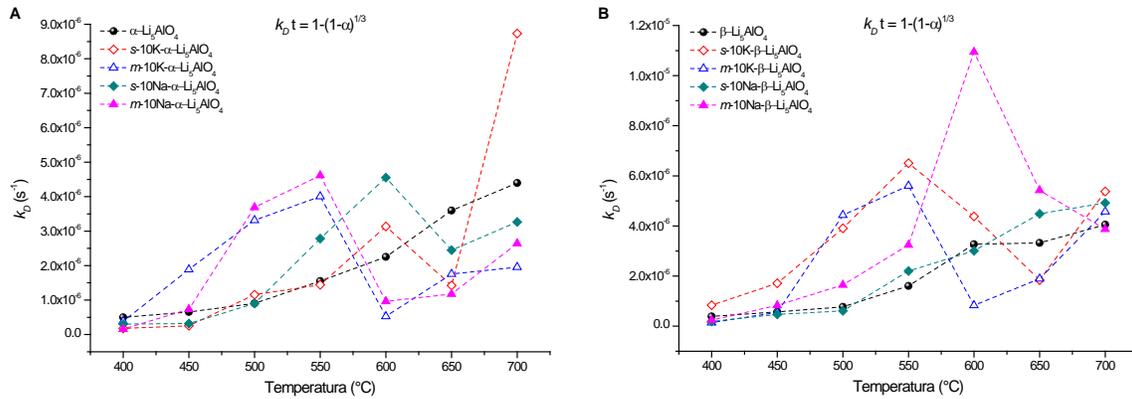


Figura 4.29. Comparación de las tendencias de las constantes cinéticas ( $k_D$ ) vs temperatura, para los datos obtenidos en el análisis cinético de las muestras del polimorfo  $\alpha$ - $Li_5AlO_4$  puro y con K o Na (A), y de las muestras del polimorfo  $\beta$ - $Li_5AlO_4$  puro y con Na o K (B), asumiendo un mecanismo de difusión controlada por el movimiento de interface desde la superficie hacia el interior del cerámico para tiempos largos.

Los polimorfos puros exhiben una tendencia semejante en todo el intervalo de temperaturas. Donde los valores de las constantes cinéticas presentan un aumento conforme incrementa la temperatura. Sin embargo, en las muestras que contienen carbonato de sodio o potasio es posible observar que muestran tendencias diferentes.

En el caso del polimorfo  $\alpha$ - $Li_5AlO_4$  son notables dos diferentes tendencias, la primera a temperaturas menores a  $550^{\circ}C$  para las muestras  $m$ -10K- $\alpha$ - $Li_5AlO_4$  y  $m$ -10Na- $\alpha$ - $Li_5AlO_4$ , y a temperaturas menores a  $600^{\circ}C$  para las muestras  $s$ -10K- $\alpha$ - $Li_5AlO_4$  y  $s$ -10Na- $\alpha$ - $Li_5AlO_4$ . La segunda tendencia se observa por arriba de estas temperaturas, donde es notable el incremento en los valores de las constantes cinéticas, aumentando además en función de la temperatura.

Para el caso de las muestras del polimorfo  $\beta$ - $Li_5AlO_4$  que contienen sodio o potasio, se observa diferentes tendencias. Una sola tendencia para la muestras  $s$ -10K- $\beta$ - $Li_5AlO_4$ , donde los valores de las constantes cinéticas aumentan en todo el intervalo de temperatura. Para las muestras  $m$ -10K- $\beta$ - $Li_5AlO_4$  y  $m$ -10Na- $\beta$ - $Li_5AlO_4$ , es posible apreciar un par de tendencias, una comprendida entre  $400^{\circ}C$  y  $550^{\circ}C$ , en la que los valores aumentan como función de la temperatura; donde a partir de ahí, los valores caen drásticamente, para nuevamente volver a incrementar conforme a la temperatura. La muestra  $s$ -10Na- $\beta$ - $Li_5AlO_4$ , presenta dos tendencias también, la primera donde los valores de las constantes cinéticas aumentan como función de la temperatura, hasta  $600^{\circ}C$  y, la segunda a partir de esta temperatura, donde los valores disminuyen a temperaturas superiores.

Adicionalmente, se analizaron los resultados obtenidos de los ajustes al modelo basado en la reacción de primer orden y al modelo basado en un mecanismo difusional, para conocer la dependencia de los procesos con la temperatura, para lo cual, los valores de las dos constantes cinéticas de quimisorción de CO<sub>2</sub>, se ajustaron al modelo de Eyring (Eq. 4.8), debido a que se tiene una reacción heterogénea (sólido–gas).

$$\ln\left(\frac{k_i}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln E + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (4.8)$$

Donde  $k_i$  es el valor de constante del proceso  $i$ ;  $E$  es el factor preexponencial, el cual es la relación entre la constante de Boltzmann y la constante de Planck;  $R$  es la constante de los gases;  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  representan la entalpía y entropía de activación, respectivamente.

En la figura 4.30, se observa que los datos no muestran una tendencia lineal en todo el intervalo de temperatura, sin embargo es posible apreciar que existen intervalos donde se presenta un comportamiento lineal. Para el caso donde se asume una reacción de primer orden de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, se observan dos tendencias dependiendo del método de adición de los carbonatos de potasio o sodio. Donde los carbonatos fueron añadidos por mezcla mecánica posterior a la síntesis del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, presentan una tendencia lineal en el intervalo de temperatura comprendido entre 500 y 700 °C; mientras que donde fueron añadidos al momento de la síntesis de  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, esta tendencia se recorre 50 °C arriba.

De manera similar ocurre en el caso donde se asume un mecanismo difusional, en el que los carbonatos fueron añadidos por mezcla mecánica posterior a la síntesis del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, presentan una tendencia lineal en el intervalo de temperatura comprendido entre 400 y 550 °C; mientras que donde fueron añadidos al momento de la síntesis de  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, este intervalo aumenta en 50 °C.

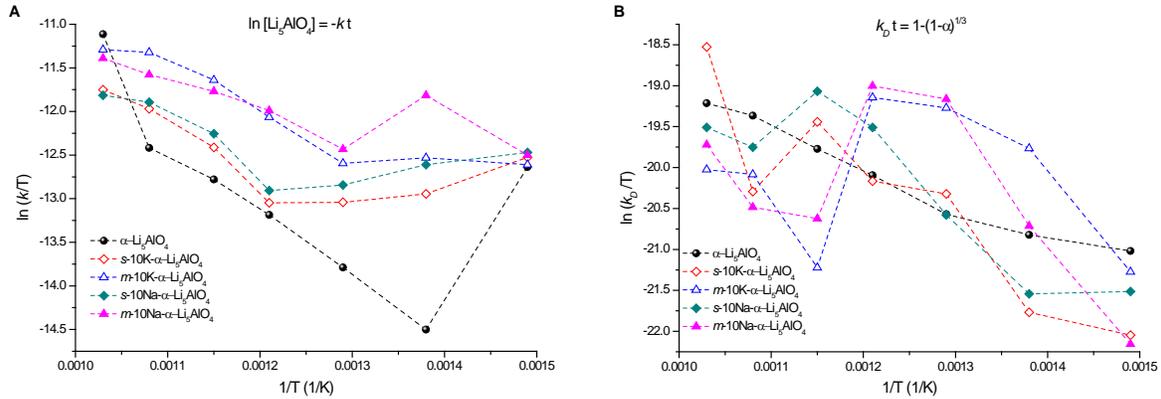


Figura 4.30. Gráficos de Eyring de las constantes cinéticas ( $k$ ) suponiendo una reacción de primer orden de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  para tiempos cortos (A) y de las constantes cinéticas ( $k_D$ ) asumiendo un mecanismo de difusión controlada por el movimiento de interfaz desde la superficie hacia el interior del cerámico para tiempos largos (B), para las muestras del polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  puro y con K o Na.

En la figura 4.31, también se observa que los datos no muestran una tendencia lineal en todo el intervalo de temperatura, no obstante, también es posible notar que existen intervalos donde se presenta un comportamiento lineal. En el caso donde se asume una reacción de primer orden de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , se observan dos tendencias dependiendo del carbonato añadido. Donde se adicionó potasio, se observa una tendencia lineal entre 400 y 600 °C; mientras que donde se adicionó sodio, esta tendencia aumenta 50 °C arriba.

Sin embargo en el caso donde se asume un mecanismo de difusional, se observan dos tendencias dependiendo del método de adición de los carbonatos de potasio o sodio. En el caso donde los carbonatos fueron añadidos por mezcla mecánica posterior a la síntesis del polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se presenta una tendencia lineal en el intervalo de temperatura comprendido entre 400 y 550 °C; mientras que donde fueron incorporados al momento de la síntesis de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , esta tendencia se mantiene durante otros 50 °C más.

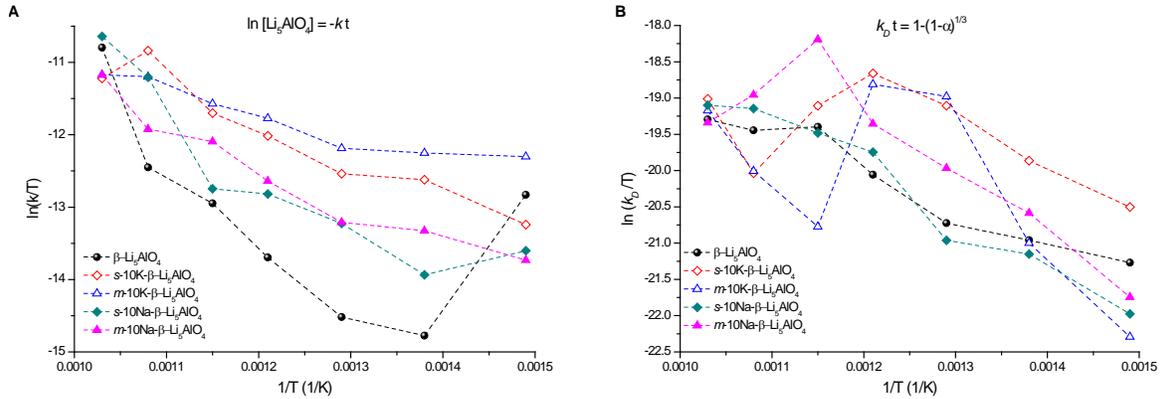


Figura 4.31. Gráficos de Eyring de las constantes cinéticas ( $k$ ) suponiendo una reacción de primer orden de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  para tiempos cortos (A) y de las constantes cinéticas ( $k_D$ ) asumiendo un mecanismo de difusión controlada por el movimiento de interfaz desde la superficie hacia el interior del cerámico para tiempos largos (B), para las muestras del polimorfo  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro y con K o Na.

Con base en los intervalos de temperatura, donde se observó un comportamiento lineal, se calcularon las entalpías de activación para ambos procesos de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, con el objeto de poder hacer una comparación adecuada, se acotaron los intervalos de temperatura de manera conveniente para cada polimorfo y tipo de proceso. En la tabla 4.7, se resumen los valores de las entalpías de activación calculadas.

Tabla 4.7. Entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) para la quimisorción directa de  $\text{CO}_2$  (reacción de primer orden de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) y para el mecanismo de difusión controlada por el movimiento de interfaz de la superficie hacia el interior del cerámico.

Muestra	Quimisorción directa		Mecanismo de difusión	
	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$R^2$	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$R^2$
	(500 °C - 700 °C)		(400 °C - 550 °C)	
$\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	68.2	0.61439	25.6	0.86216
$m$ -10K- $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	43.4	0.93983	63.3	0.81680
$m$ -10Na- $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	32.2	0.97264	99.6	0.92146
$s$ -10K- $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	46.3	0.89339	63.0	0.82738
$s$ -10Na- $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	38.9	0.83910	60.4	0.73976
	(450 °C - 650 °C)		(400 °C - 550 °C)	
$\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	69.0	0.94770	34.0	0.86988
$m$ -10K- $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	48.5	0.85566	56.1	0.99083
$m$ -10Na- $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	30.2	0.92566	112.2	0.91145
$s$ -10K- $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	66.2	0.82492	60.8	0.86971
$s$ -10Na- $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	43.5	0.91862	70.1	0.98443

Los valores de las entalpías de activación determinadas para las muestras del polimorfo  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  que contienen potasio o sodio, son menores al calculado para el aluminato puro, por lo que se puede asumir que el proceso de quimisorción directa de  $\text{CO}_2$  en las muestras con Na o K, es menos dependiente de la temperatura que para el polimorfo  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro. Adicionalmente se puede decir que dependiendo del método de adición de los carbonatos de potasio o sodio, varía la dependencia con la temperatura, ya que si se añaden mediante mezcla mecánica al  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro, la quimisorción directa de  $\text{CO}_2$  es menos dependiente de la temperatura, que si se añaden durante la síntesis del  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

Para el caso del mecanismo difusional, los valores de las entalpías de activación calculadas para las muestras del polimorfo  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  con sodio o potasio, son mayores al determinado para el aluminato puro, por lo que se puede asumir que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivos en las muestras que contienen K o Na, es más dependiente de la temperatura que para el polimorfo  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro.

Respecto a los valores de las entalpías de activación determinadas para las muestras del polimorfo  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  con potasio o sodio, ocurre algo similar para el proceso de quimisorción directa de  $\text{CO}_2$ , debido a que los valores de las entalpías son menores al calculado para el aluminato puro, por lo que se puede asumir que dicho proceso es menos dependiente de la temperatura que para el polimorfo  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro. Se puede decir que dependiendo del carbonato añadido, varía la dependencia con la temperatura, ya que si se añade sodio, la quimisorción directa de  $\text{CO}_2$  es menos dependiente de la temperatura, que si es potasio el que se agrega. También es posible señalar, que dependiendo del método de incorporación de los carbonatos de potasio o sodio, la dependencia con la temperatura cambia, debido a que si se añade durante la síntesis de  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , la quimisorción directa de  $\text{CO}_2$  es más dependiente de la temperatura, que si se mezclan con el  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro.

Para el caso del mecanismo difusional, el valor de la entalpía calculada para el polimorfo  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro es menor que los valores calculados para las muestras con sodio o potasio, por lo que se puede asumir que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivos en las muestras que contienen Na o K, es más dependiente de la temperatura que para el polimorfo  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puro.

En general, para  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se puede decir que dependiendo del carbonato incorporado, se modifica la dependencia con la temperatura, ya que si se añade sodio, tanto la quimisorción directa como la quimisorción activada por procesos difusivos, para la captura de  $\text{CO}_2$  es menos dependiente de la temperatura, que si se agrega potasio.

#### *4.2.3.1 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido*

Finalmente, para tratar de comprender la formación de los fundidos parciales debido a la presencia de las mezclas eutécticas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ , se realizaron diferentes experimentos de calorimetría diferencial de barrido; donde inicialmente se calentaron las muestras desde temperatura ambiente hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , y después se enfrió a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , para después recalentar a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . La figura 4.32 muestra las diferentes temperaturas y entalpías de fusión para las diferentes las mezclas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  y de  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ .

En general, a partir de estos datos, es posible decir que ambos sistemas presentan fundidos parciales debido a la formación de las mezclas eutécticas por la presencia de los carbonatos de litio y de potasio o sodio, los cuales aparecen alrededor de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ; por lo que es viable encontrar fundidos parciales en los materiales cerámicos estudiados en este trabajo, debido a esto, es factible la mejora de la difusión de  $\text{CO}_2$  a través de estos fundidos parciales.

A partir de los datos obtenidos, se puede deducir que las muestras donde los carbonatos de sodio o potasio fueron añadidos al momento de la síntesis del aluminato de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), presentan estos fundidos parciales a una temperatura un poco menor que la que puedan presentar las muestras donde se añadieron por mezcla mecánica; esto haciendo una analogía con los ciclos observados en la figura 4.32, donde el primer ciclo correspondería al tratamiento térmico sufrido por las muestras en las cuales la adición del carbonato fue realizada mediante molienda, mientras que el segundo ciclo correspondería al tratamiento térmico realizado a las muestras donde la adición del carbonato se efectuó al momento de la síntesis del cerámico. Adicionalmente, se observa que la presencia de potasio promueve que los fundidos parciales, aparezcan a temperaturas alrededor de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  antes que en el caso en el que el sodio está presente.

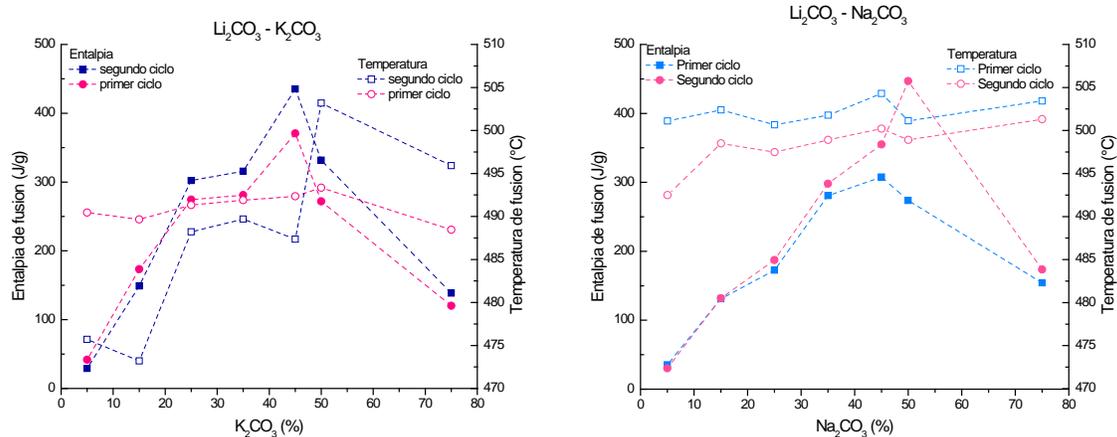


Figura 4.32. Comparación de las temperaturas (símbolos huecos) y las entalpías (símbolos sólidos) de fusión de diferentes mezclas de carbonato  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$  (A) y  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$  (B). Se calentaron desde temperatura ambiente hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , en una atmósfera de  $\text{N}_2$  (primer ciclo). A continuación, las mezclas se enfriaron a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  y nuevamente se calentaron desde  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  con la misma rampa de calentamiento (segundo ciclo).

#### 4.2.4 Análisis de regeneración

Para tener información acerca de las propiedades de regeneración y la estabilidad térmica en los polimorfos de aluminato de litio que contienen 10% en masa de K y Na ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), las muestras fueron analizadas durante 20 ciclos de quimisorción/descarbonatación de  $\text{CO}_2$ . En la figura 4.33 se observa que para la muestra  $s\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  la capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$  alcanza aproximadamente 37.7% en masa para el primer ciclo, no obstante, para el segundo ciclo la capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$  disminuye al 9.8% en masa y, después de 20 ciclos se observa una ganancia de 17.1% en masa. Para la muestra  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el primer ciclo fue del 45.9% en masa, pero para el segundo ciclo su capacidad se redujo drásticamente al 12.5% en masa, estabilizándose en la quimisorción, donde después de 20 ciclos la captura es de 18.2% en masa. Para la muestra  $s\text{-}10\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  se observa que la capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$  alcanza alrededor del 43.6% en masa para el primer ciclo, pero su capacidad disminuye al 11.9% en masa para el segundo ciclo, y se estabiliza después de 20 ciclos, alcanzando una capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$  de 19.9% en masa. Para la muestra  $m\text{-}10\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , la quimisorción  $\text{CO}_2$  en el primer ciclo fue 39.4% en masa, pero para el segundo ciclo de la capacidad de quimisorción  $\text{CO}_2$  disminuye a 11.6% en masa, y después de 20 ciclos, su capacidad es de 15.5% en masa.

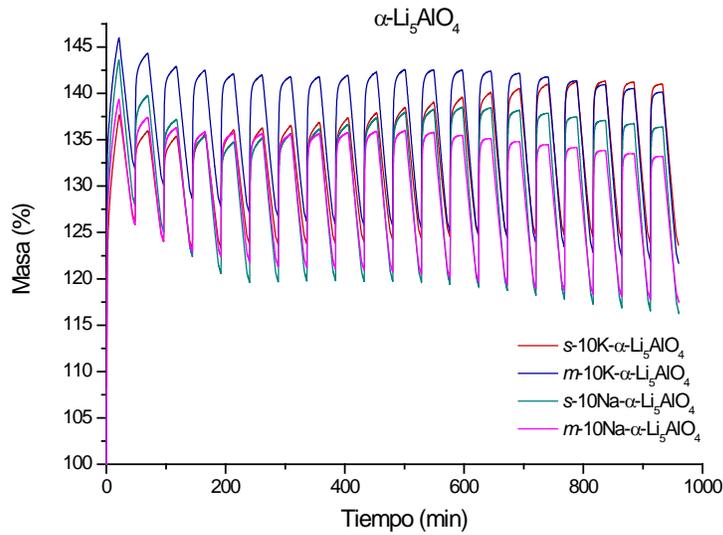


Figura 4.33. Comportamiento de regeneración del polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con K y Na, durante 20 ciclos de quimisorción/descarbonatación de  $\text{CO}_2$ . Quimisorción en  $\text{CO}_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y regeneración en  $\text{N}_2$  a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , cada uno de estos procesos fue realizado durante 20 minutos.

La figura 4.34 compara la estabilidad térmica cíclica informada la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  pura<sup>[81]</sup> con los resultados obtenidos en este trabajo para las muestras con 10% en masa de K y Na.

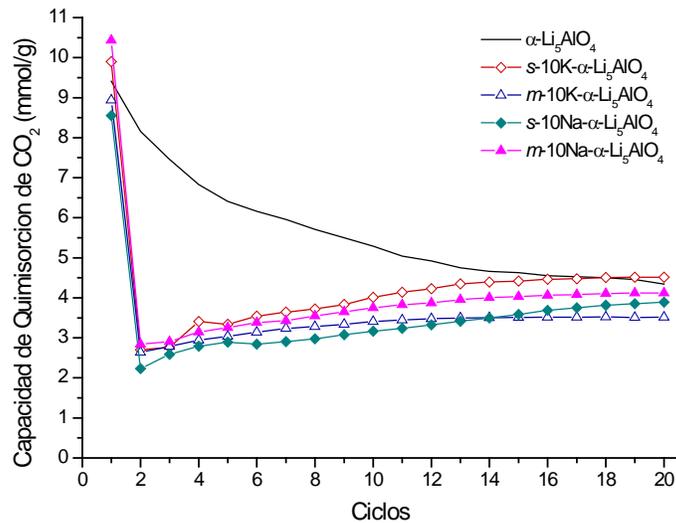


Figura 4.34. Comparación de los comportamientos de regeneración del polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  que contiene K y Na con la muestra pura.

Haciendo una comparación del comportamiento de regeneración durante cada ciclo de quimisorción/descarbonatación de  $\text{CO}_2$ , se observa que el polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  puro presentó una

capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub> de 9.4 mmol/g para el primer ciclo, capacidad similar a las presentadas por las muestras que contienen K o Na, y 8.2 mmol/g para el segundo ciclo, la cual es mucho más alta que la obtenida para las muestras con K o Na. Sin embargo, desde el segundo ciclo la capacidad de quimisorción CO<sub>2</sub> comienza a incrementarse gradualmente para las muestras que contienen K o Na, tal que cuando se analiza el último ciclo, los valores obtenidos son similares a los observados para la muestra pura (~4.3 mmol/g).

En la figura 4.35 se observa que la muestra *s*-10K-β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> alcanza una capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub> de 55.8% en masa para el primer ciclo, para el segundo ciclo ésta se reduce al 15.2% en masa, sin embargo, después de 20 ciclos se observa una ganancia de 23.1% en masa. La muestra *m*-10K-β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> presenta una capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el primer ciclo del 52.2% en masa, pero para el segundo ciclo su capacidad disminuyó a tan sólo el 15.4% en masa, después de 20 ciclos se estabiliza alcanzando una ganancia de 19.9% en masa. Para la muestra *s*-10Na-β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se observa que la capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub> alcanza el 60.2% en masa para el primer ciclo, disminuyendo su capacidad para el segundo ciclo al 12.3% en masa, y se estabiliza después de 20 ciclos, alcanzando una capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub> de 20.7% en masa. Para la muestra *m*-10Na-β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, la quimisorción CO<sub>2</sub> después del primer ciclo fue de 50.4% en masa, no obstante, para el segundo ciclo, la capacidad de quimisorción CO<sub>2</sub> disminuye a 12.4% en masa, y después de 20 ciclos, su capacidad es de 17.9% en masa.

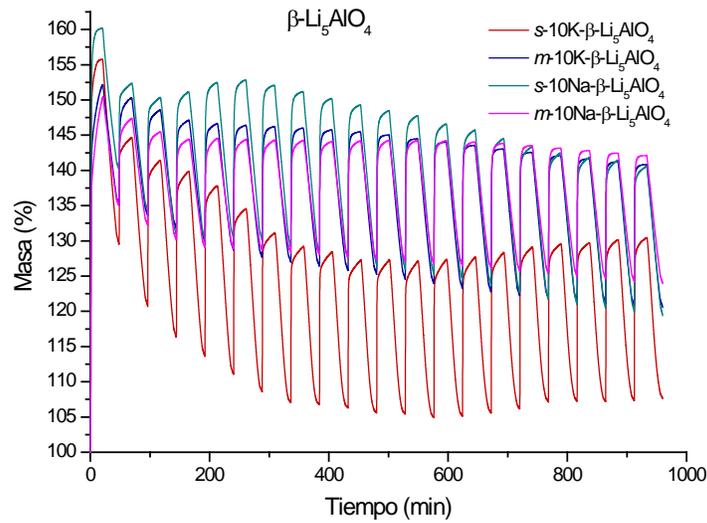


Figura 4.35. Comportamiento de regeneración del polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con K y Na, durante 20 ciclos de quimisorción/ descarbonatación de  $\text{CO}_2$ . Quimisorción en  $\text{CO}_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y regeneración en  $\text{N}_2$  a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , cada uno de estos procesos fue realizado durante 20 minutos.

En la figura 4.36 se compara la estabilidad térmica cíclica informada la fase  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  pura<sup>[81]</sup> con los resultados obtenidos en este trabajo para las muestras con 10% en masa de K y Na.

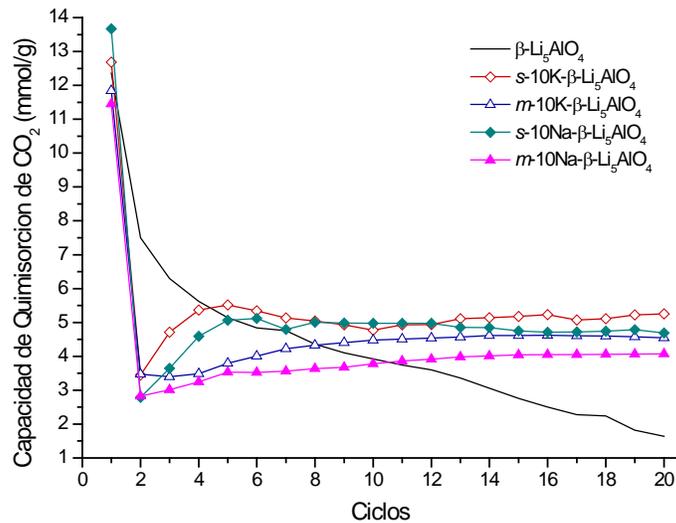


Figura 4.36. Comparación de la estabilidad cíclica del polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  que contiene K o Na con la muestra pura.

Comparando el comportamiento de regeneración para cada ciclo de quimisorción/descarbonatación de  $\text{CO}_2$ , se observa que el polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  puro presentó una

capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub> de 12.4 mmol/g para el primer ciclo, semejante a la capacidad presentada por las muestras con K o Na, y 7.5 mmol/g para el segundo ciclo, la cual es más alta que la obtenida para las muestras que contienen K o Na. Sin embargo, a partir del segundo ciclo, la capacidad de quimisorción CO<sub>2</sub> para las muestras con K o Na, comienza a incrementarse gradualmente, mejorando y estabilizando su capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub> después de siete ciclos, alcanzando en el último ciclo valores entre ~4.0 y ~5.2 mmol/g, mucho mayores a los observados para la muestra pura (~1.6 mmol/g).

Las distintas tendencias observadas para ambos polimorfos de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, pueden estar relacionadas con las mezclas eutécticas producidas durante el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub>, que aumentan los procesos difusivos, mejorando la captura de CO<sub>2</sub> y permitiendo la ciclabilidad de las muestras que contiene sodio o potasio.

### 4.3 CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA (H<sub>2</sub>O)

Se realizaron diferentes análisis termogravimétricos con las mezclas N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O para conocer el efecto de la presencia de vapor de agua sobre las partículas de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y para analizar el efecto del agua en el proceso de quimisorción del CO<sub>2</sub>.

#### 4.3.1 Análisis termogravimétrico con rampa de humedad relativa, sistema N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Inicialmente se utilizó N<sub>2</sub> como gas de arrastre para hidratar los aluminatos de litio, y así conocer el efecto del agua sobre las partículas del cerámico.

Las figuras 4.37 a 4.42 muestran las curvas de sorción/desorción de H<sub>2</sub>O obtenidas a 30, 50 y 70 °C en el polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con K o Na. Las isothermas de sorción presentan un comportamiento similar al de las isothermas de adsorción de tipo III, clasificadas por la IUPAC,<sup>[109,110,118]</sup> donde las interacciones adsorbato-adsorbente son relativamente débiles en comparación con las interacciones adsorbato-adsorbato, posteriormente se discutirá si la interacción es de tipo físico o químico. Adicionalmente, todas las isothermas obtenidas se caracterizan por presentar ciclos de histéresis que al final del proceso de sorción/desorción no cierran, por lo que este proceso no es completamente reversible. En otros cerámicos alcalinos, se ha observado que la ganancia en masa al final de la isoterma, puede ser atribuida a H<sub>2</sub>O atrapada física o químicamente, cuando el gas de arrastre es N<sub>2</sub>.<sup>[80,90-94,103]</sup> De manera general, durante el proceso de sorción se observa un aumento en masa como función de la temperatura.

En la figura 4.37 se muestran las curvas de sorción/desorción de H<sub>2</sub>O obtenidas a diferentes temperaturas en el polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. En la isoterma a 30 °C puede observarse que la curva de sorción comienza a incrementar lentamente su masa a partir de 5 % de humedad relativa, en 50 % de humedad relativa incrementa la ganancia de la masa más rápido hasta llegar a 80 % de humedad relativa donde alcanza una ganancia en masa de 6.5 %. En la curva de desorción, al inicio del decremento del porcentaje de humedad relativa la masa aún sigue aumentando, hasta llegar a 33% de humedad relativa alcanzando 11.5 % en masa; a partir de ahí se estabiliza, llegando a 11.4% en masa a 0% de humedad relativa. La isoterma a 50 °C muestra que la curva de sorción comienza a incrementar lentamente su masa a partir de 3% de humedad relativa, en 45% de humedad relativa la ganancia de masa aumenta más rápido hasta llegar a 80% de humedad

relativa donde alcanza una ganancia en masa de 12.3%. En la curva de desorción, al disminuir el porcentaje de humedad relativa la masa aún sigue aumentando, hasta 19% a 38% de humedad relativa; donde se mantiene estable hasta llegar a 18% de humedad relativa y comienza la pérdida de masa, llegando a 15.9% en masa al término de la isoterma. En la isoterma de sorción a 70 °C se observa un aumento constante en el porcentaje de masa hasta llegar a 80% de humedad relativa donde la masa es de 19.4%. Posteriormente, en la curva de desorción sigue aumentando la masa aún cuando la humedad relativa ya está disminuyendo, el máximo se alcanza en 47% de humedad relativa, con una 30.2% en masa; entre 34 y 13 % de humedad relativa sufre un pérdida de masa de 12.7%, para llegar al término de la desorción lentamente alcanzando 15.9% en masa ganado.

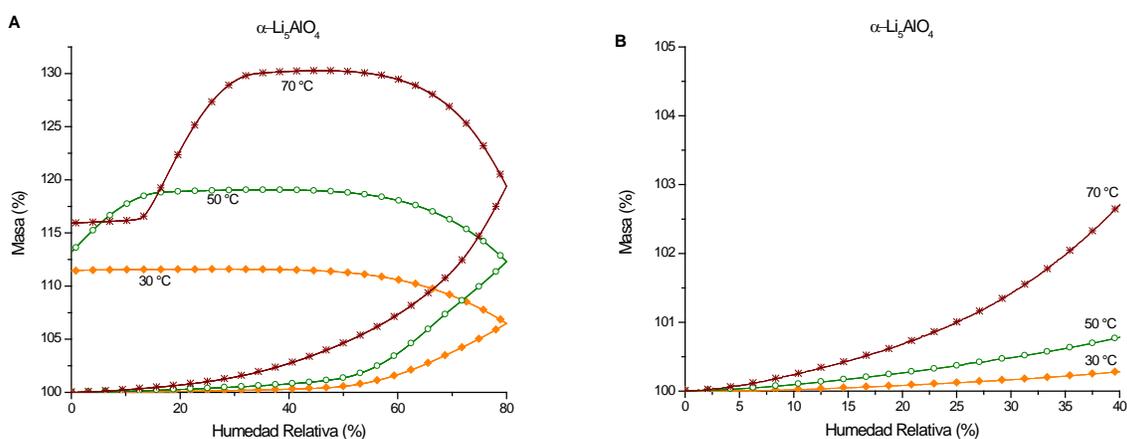


Figura 4.37. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas en el intervalo de 0 a 40 % de humedad relativa (B).

Al comparar las tres isothermas para el polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se observa durante el proceso de sorción que la masa se incrementa en función de la temperatura. Posteriormente, se presenta el proceso de desorción del cerámico, presentando una pérdida de masa evidente a humedades relativas menores a 35%, como función de la temperatura. Este comportamiento se puede atribuir a la evaporación de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida en la superficie del  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , ya que es evidente que las pérdidas de masa durante la desorción, se activan más rápido en la muestra tratada a 70 °C.

La figura 4.38 presenta las curvas de sorción/desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  obtenidas a diferentes temperaturas para  $s\text{-3K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . En la isoterma a 30 °C se observa que la curva de sorción comienza lentamente a incrementar su masa a partir de 15% de humedad relativa, en 45% de humedad relativa la ganancia de la masa se incrementa más rápido hasta llegar a 80% de humedad relativa alcanzando una ganancia en masa de 7.6%. En la curva de desorción, al inicio de la

disminución del porcentaje de humedad relativa la masa todavía sigue aumentando, hasta llegar a 35% de humedad relativa alcanzando el máximo de 14.6% en masa; a partir de ahí se estabiliza, llegando a 14.2% en masa a 0% de humedad relativa. La isoterma a 50 °C muestra que la curva de sorción comienza a incrementar paulatinamente su masa comenzando en 10% de humedad relativa, en 50% de humedad relativa la ganancia de masa aumenta más rápido hasta llegar a 80% de humedad relativa alcanzando una ganancia en masa de 11.8%. En la curva de desorción, cuando se disminuye el porcentaje de humedad relativa, la masa aún sigue aumentando, alcanzando 21% a 46% de humedad relativa; manteniéndose estable hasta llegar a 19% de humedad relativa, luego comienza la pérdida de masa, llegando a 14.1% al término de la isoterma. En la isoterma de sorción a 70 °C se aprecia un incremento constante en el porcentaje de masa desde 5% y hasta 80% de humedad relativa donde la masa es de 23.7%. Consecutivamente, en la curva de desorción continúa aumentando la masa incluso cuando ya está disminuyendo la humedad relativa, alcanzando el máximo en 54% de humedad relativa, con un 34.3% en masa; en el intervalo comprendido entre 35 y 10 % de humedad relativa ocurre un pérdida de 19.3% de masa, para llegar al término de la desorción alcanzando lentamente 14.1% en masa.

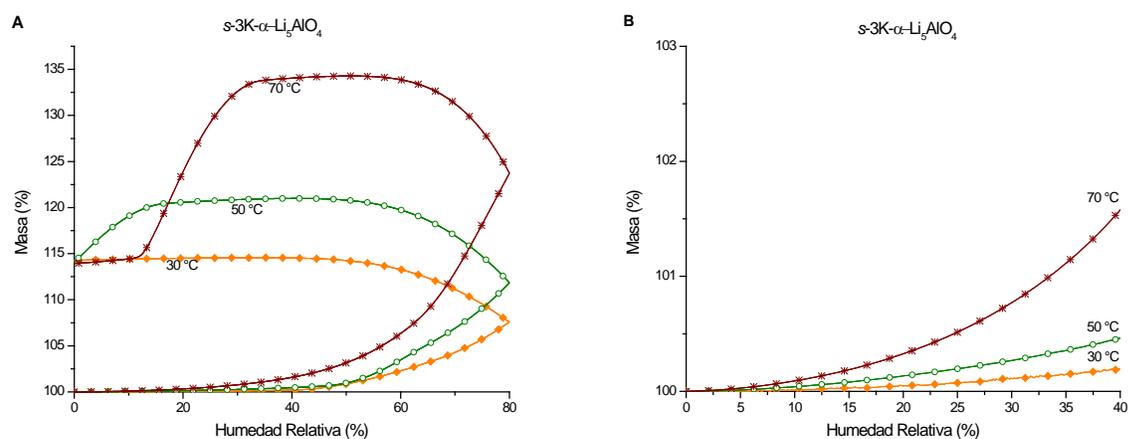


Figura 4.38. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $s\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas en el intervalo de 0 a 40 % de humedad relativa (B).

Para la muestra  $s\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , al comparar las tres isothermas se observa que durante el proceso de sorción, la masa se incrementa en función de la temperatura. A continuación se presenta el proceso de desorción del cerámico, presentando una pérdida de masa evidente a humedades relativas menores a 35%, como función de la temperatura. Este comportamiento puede ser atribuido a la evaporación de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida sobre la superficie del  $s\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , siendo

evidente en la muestra tratada a 70 °C, que las pérdidas de masa durante la desorción se activan más rápido.

En la figura 4.39 muestra las curvas de sorción/desorción de H<sub>2</sub>O obtenidas a diferentes temperaturas en *m*-3K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. En la isoterma a 30 °C es posible observar que la curva de sorción al inicio incrementa lentamente su masa, en 25% de humedad relativa incrementa la ganancia de la masa más rápido hasta llegar a 80% de humedad relativa donde alcanza una ganancia de 15.2% en masa. En la curva de desorción, cuando comienza la disminución del porcentaje de humedad relativa, la masa sigue aumentando todavía, alcanzando el máximo de 27.1% al llegar a 35% de humedad relativa; a partir de ahí se estabiliza, finalizando con 25.1% en masa a 0% de humedad relativa. La isoterma a 50 °C muestra desde de 3% de humedad relativa, la curva de sorción comienza lentamente a incrementar su masa, aumentando más rápido la ganancia de masa desde 20% y hasta llegar a 80% de humedad relativa donde alcanza una ganancia en masa de 26.5%. En la curva de desorción, la masa sigue aumentando aun cuando se disminuye el porcentaje de humedad relativa, teniendo 44.2% en masa a 41% de humedad relativa; a partir de esta humedad relativa se mantiene estable hasta llegar a 29% donde la pérdida de masa comienza, llegando a 32.9% al término de la isoterma. En la isoterma de sorción a 70 °C se presenta un aumento constante en el porcentaje de masa desde 5%, en 22% de humedad relativa la ganancia de masa se incrementa más rápido hasta llegar a 38.3% al llegar a 80% de humedad relativa. Subsecuentemente, en la curva de desorción la masa sigue aumentando a pesar de que la humedad relativa está disminuyendo, el máximo se alcanza con 35.93 % en masa en una humedad relativa de 53%; se observa una gran pérdida de masa de 35.6% entre 40 y 3% de humedad relativa; llegando al término de la desorción con 18.9% en masa.

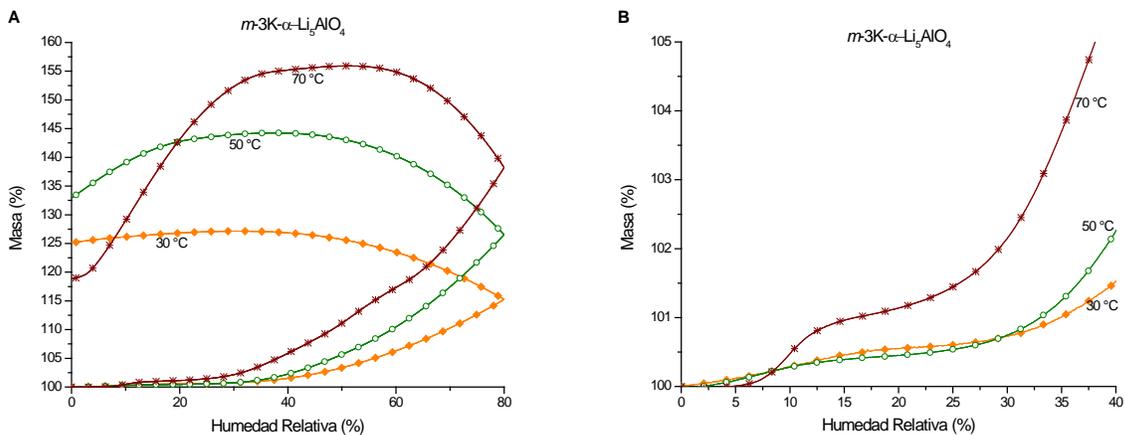


Figura 4.39. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $m\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas en el intervalo de 0 a 40 % de humedad relativa (B).

Al hacer un acercamiento de 0 a 40 % de humedad relativa, al inicio de la sorción (Figura 4.39 B), en el intervalo de humedad relativa entre 5 y 25 %, se observa un comportamiento atípico para la muestra  $m\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , principalmente en la isoterma obtenida a 70 °C, esto se atribuye a la presencia del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mezclado por molienda mecánica. Sin embargo, de manera general, durante el proceso de sorción se observa un aumento en masa como función de la temperatura. Posteriormente, se presenta el proceso de desorción del cerámico, presentando una pérdida de masa evidente a humedades relativas menores a 40%, como función de la temperatura. Lo que puede atribuirse a la evaporación de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida en la superficie del  $m\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , donde es evidente que se activan más rápido las pérdidas de masa durante la desorción, en la muestra tratada a 70 °C.

La figura 4.40 se presentan las curvas de sorción/desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  obtenidas a diferentes temperaturas para  $s\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . En la isoterma a 30 °C, se observa que la curva de sorción comienza lentamente a aumentar su masa desde 15% de humedad relativa, en 48% de humedad relativa se incrementa más rápido la ganancia de la masa hasta llegar a 80% de humedad relativa donde alcanza una ganancia de 6.7% en masa. En la curva de desorción, al inicio del decremento del porcentaje de humedad relativa la masa sigue aumentando, hasta llegar a 40% de humedad relativa alcanzando 13.4% en masa, estabilizándose a partir de ahí, llegando a 0% de humedad relativa con 13.1% en masa. La isoterma a 50 °C muestra que la curva de sorción comienza a incrementar su masa lentamente a partir de 10% de humedad relativa, aumentando más rápido la ganancia en el porcentaje en 45% de humedad relativa, hasta llegar a 80% donde alcanza una

ganancia de 14.2% en masa. En la curva de desorción, aún cuando el porcentaje de humedad relativa disminuye, la masa sigue aumentando hasta 26.2% en masa a una humedad relativa de 44%; donde estabiliza hasta llegar a 19% de humedad relativa para consecutivamente comenzar la pérdida de masa, llegando a 18.7% en masa al término de la isoterma. En la isoterma de sorción a 70 °C, un aumento constante en el porcentaje de masa se observa desde el inicio y hasta llegar a 80% de humedad relativa donde se alcanza un porcentaje en masa de 28.3%. Posteriormente, en la curva de desorción la masa sigue aumentando aún cuando la humedad relativa disminuye, el máximo se alcanza en 58% de humedad relativa, con una 41.3% en masa; desde 40% y hasta 16% de humedad relativa se observa un pérdida de 18.9% en masa, llegando lentamente al término de la desorción con 20.3%.

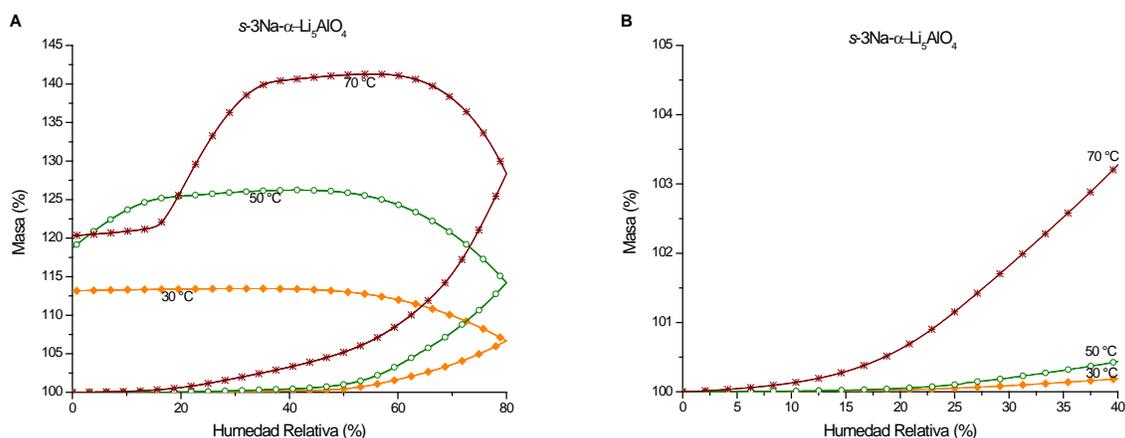


Figura 4.40. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $s\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas en el intervalo de 0 a 40 % de humedad relativa (B).

Cuando se comparan las tres isothermas para  $s\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , durante el proceso de sorción se observa una ganancia de masa como función de la temperatura. A partir de ahí, se presenta el proceso de desorción del cerámico, presentándose una evidente pérdida de masa como función de la temperatura, a humedades relativas menores a 40%. Lo anterior se puede atribuir a la evaporación de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida en la superficie del  $s\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , donde es evidente que las pérdidas de masa durante la desorción, se activan más rápido en la muestra tratada a 70 °C.

En la figura 4.41 se presentan las curvas de sorción/desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  obtenidas a diferentes temperaturas para  $m\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . En la isoterma a 30 °C puede observarse que la curva de sorción comienza a aumentar su masa a comenzando en 35% de humedad relativa, hasta llegar a 80% de humedad relativa donde alcanza una ganancia de 7.1% en masa. En la curva de desorción,

cuando comienza de la disminución del porcentaje de humedad relativa, la masa sigue aumentando, hasta llegar al máximo de 12.9% en masa a 38% de humedad relativa; a partir de este punto disminuye muy lentamente hasta llegar a 12.5 % en masa al término de la desorción. La isoterma a 50 °C muestra que la curva de sorción empieza a incrementar lentamente su masa a partir de 10% de humedad relativa, posteriormente, en 42% de humedad relativa la ganancia de masa aumenta más rápido hasta llegar a 80% de humedad relativa donde alcanza una ganancia de 18.7% en masa. En la curva de desorción, cuando se disminuye el porcentaje de humedad relativa la masa sigue aumentando hasta alcanzar 19.2% en masa a 41% de humedad relativa; donde se mantiene estable hasta llegar a 20% de humedad relativa, donde comienza la pérdida de masa, llegando a 12.7% en masa a 0% de humedad relativa. En la isoterma de sorción a 70 °C se observa un aumento continuo en el porcentaje de masa hasta completar 80% de humedad relativa, alcanzando un porcentaje en masa de 17.1%. A continuación, en la curva de desorción la masa sigue aumentando incluso cuando la humedad relativa disminuye, llegando al máximo en 49% de humedad relativa, con una ganancia de 26.0% en masa; se observa una pérdida de masa de 14.7% entre 35 y 8% de humedad relativa, para llegar al término de la desorción lentamente alcanzando 10.8% en masa.

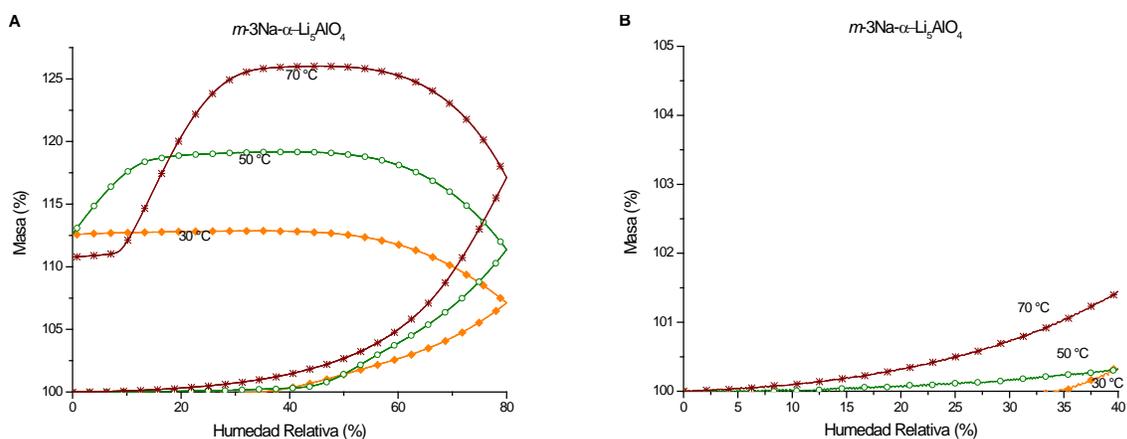


Figura 4.41. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $m\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas en el intervalo de 0 a 40 % de humedad relativa (B).

Cuando se comparan las tres isothermas para  $m\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , durante el proceso de sorción se observa una ganancia de masa como función de la temperatura. Posteriormente, se presenta el proceso de desorción de  $m\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , observándose una pérdida de masa evidente a humedades relativas menores a 35%, en función de la temperatura. Lo que puede atribuirse a la

evaporación de H<sub>2</sub>O adsorbida en la superficie del cerámico, siendo evidente que se activan más rápido las pérdidas de masa durante la desorción, en la muestra tratada a 70 °C.

Las figuras 4.42 y 4.43 muestran las curvas de sorción/desorción de H<sub>2</sub>O obtenidas a 30, 50 y 70 °C en el polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> que contiene 10 % en masa de K o Na. Las isothermas presentan claramente un comportamiento semejante al mostrado por las muestra con 3% en masa de sodio o potasio, no obstante, el incremento en el porcentaje en masa es mayor en las muestras con el 10% en masa de K o Na. Lo que puede atribuirse al hecho de que la presencia de los carbonatos de potasio o sodio, promueven que el H<sub>2</sub>O sea atrapada física o químicamente en mayor cantidad, donde al incrementar la cantidad de carbonato de potasio o sodio, se ve favorecido este proceso.

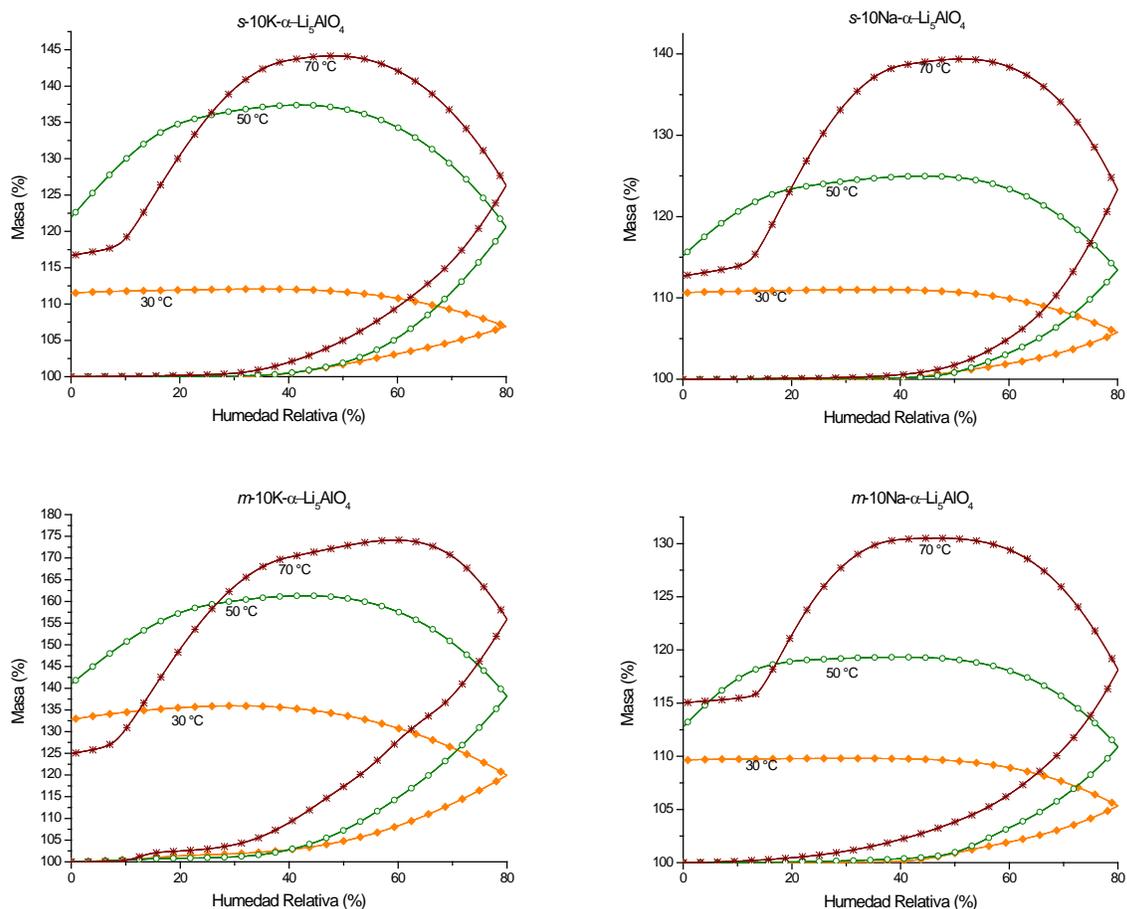


Figura 4.42. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> con 10% en masa de Na o K; obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre.

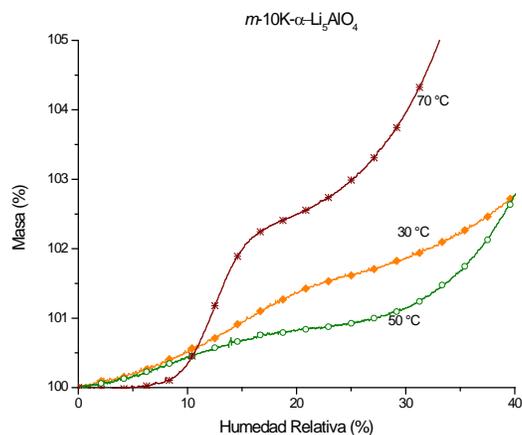


Figura 4.43. Acercamiento a las isotermas de sorción/desorción de vapor de agua en  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre; en el intervalo de 0 a 40 % de humedad relativa.

Las figuras 4.44 a 4.47 muestran las curvas de sorción/desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  obtenidas a 30, 50 y 70 °C en el polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  puro con K o Na. Donde las isotermas de sorción pueden clasificarse como de tipo III, según la IUPAC.<sup>[109,110,118]</sup> Además, todas las isotermas obtenidas se caracterizan por presentar ciclos de histéresis que al final del proceso de sorción/desorción no cierran, por lo que este proceso no es del todo reversible. En otros cerámicos alcalinos, se ha observado que la ganancia en masa al final de la isoterma, puede ser atribuida a  $\text{H}_2\text{O}$  atrapada física o químicamente.<sup>[80,90-94]</sup>

De manera similar que para el polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , durante el proceso de sorción se observa un incremento del porcentaje en masa como función de la temperatura. Esta ganancia, se puede atribuir a la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre la superficie del cerámico y la formación de especies hidroxiladas, productos de la reacción superficial con el vapor de agua, como ha sido observado en otros cerámicos alcalinos.<sup>[80,90-94]</sup>

Posteriormente se presenta el proceso de desorción del cerámico de litio, donde se presenta una pérdida evidente de masa a humedades relativas menores a ~40%, como función de la temperatura. Donde la muestra tratada a 70 °C presenta una rápida pérdida de masa respecto a la muestra tratada a 50 °C, de tal forma que la muestra tratada a 30 °C ya no presenta una pérdida de masa significativa a un porcentaje de humedad relativa menor a 5%. Este comportamiento puede ser atribuido a la evaporación de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida en la superficie del cerámico de litio,

donde es evidente que las pérdidas de masa durante la desorción, se activan más rápido en la muestra tratada a 70 °C. Finalmente, cuando el ciclo se ha completado, los productos finales son el cerámico de litio respectivo junto con las especies hidroxiladas formadas durante la sorción.<sup>[80,90–94]</sup>

Es importante hacer notar, que para el caso de las muestras  $m\text{-}3\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , al hacer un acercamiento de 0 a 40 % de humedad relativa, al comienzo de la sorción (figura 4.46), desde el 5% y hasta el ~35 % de humedad relativa, se observa un comportamiento similar al observado para  $m\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , lo que se puede atribuir a la presencia del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  añadido al  $\beta$ -aluminato de litio por mezcla mecánica. No obstante, en general, durante el proceso de sorción se observa un incremento de masa como función de la temperatura.

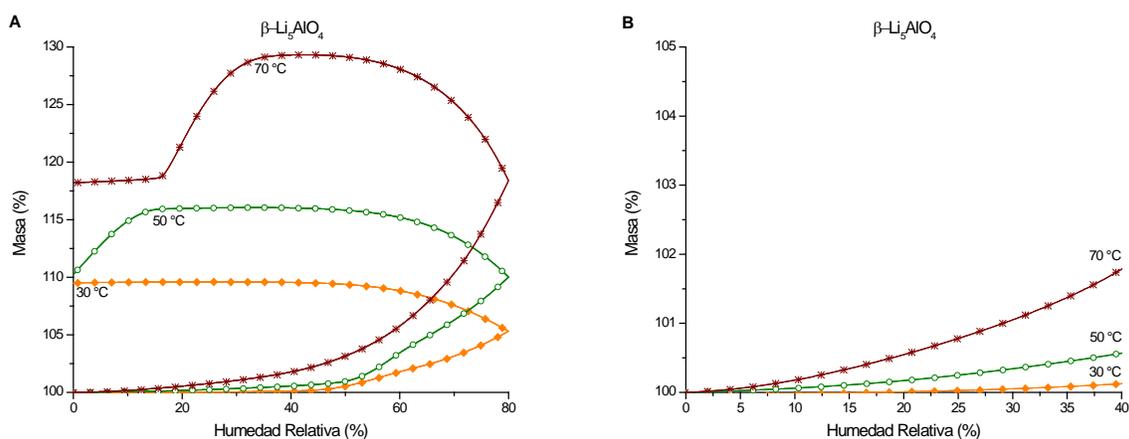


Figura 4.44. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas en el intervalo de 0 a 40 % de humedad relativa (B).

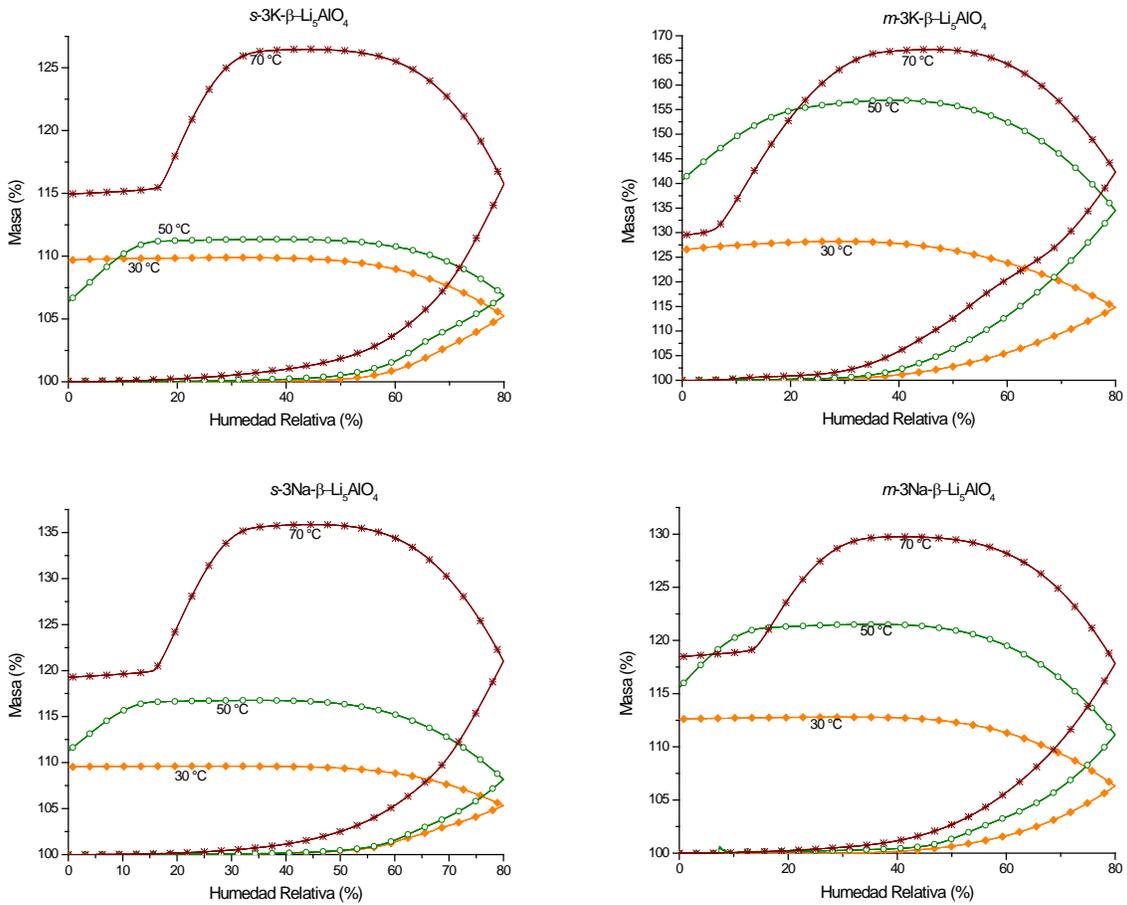


Figura 4.45. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con 3% en masa de Na o K; obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre.

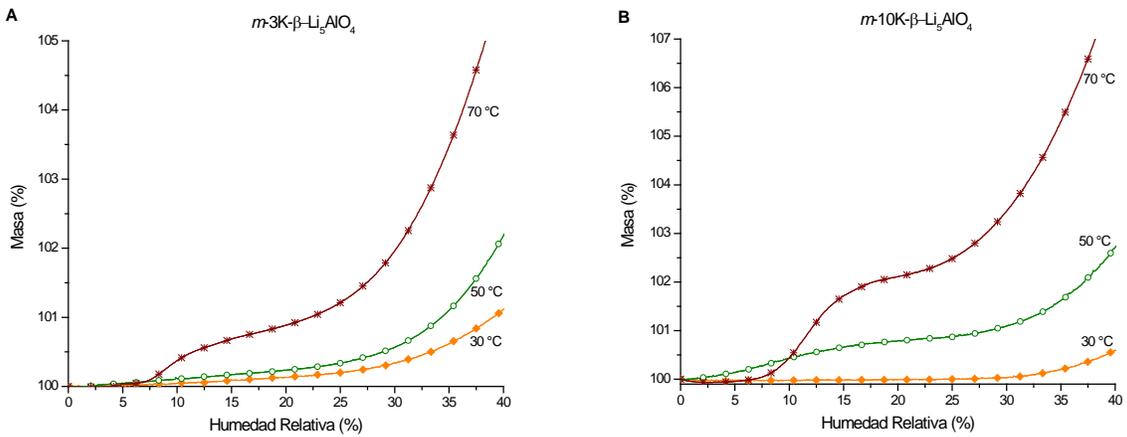


Figura 4.46. Acercamiento a las isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $m\text{-}3\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  (A) y  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  (B), obtenidas a diferentes temperaturas utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre; en el intervalo de 0 a 40 % de humedad relativa.

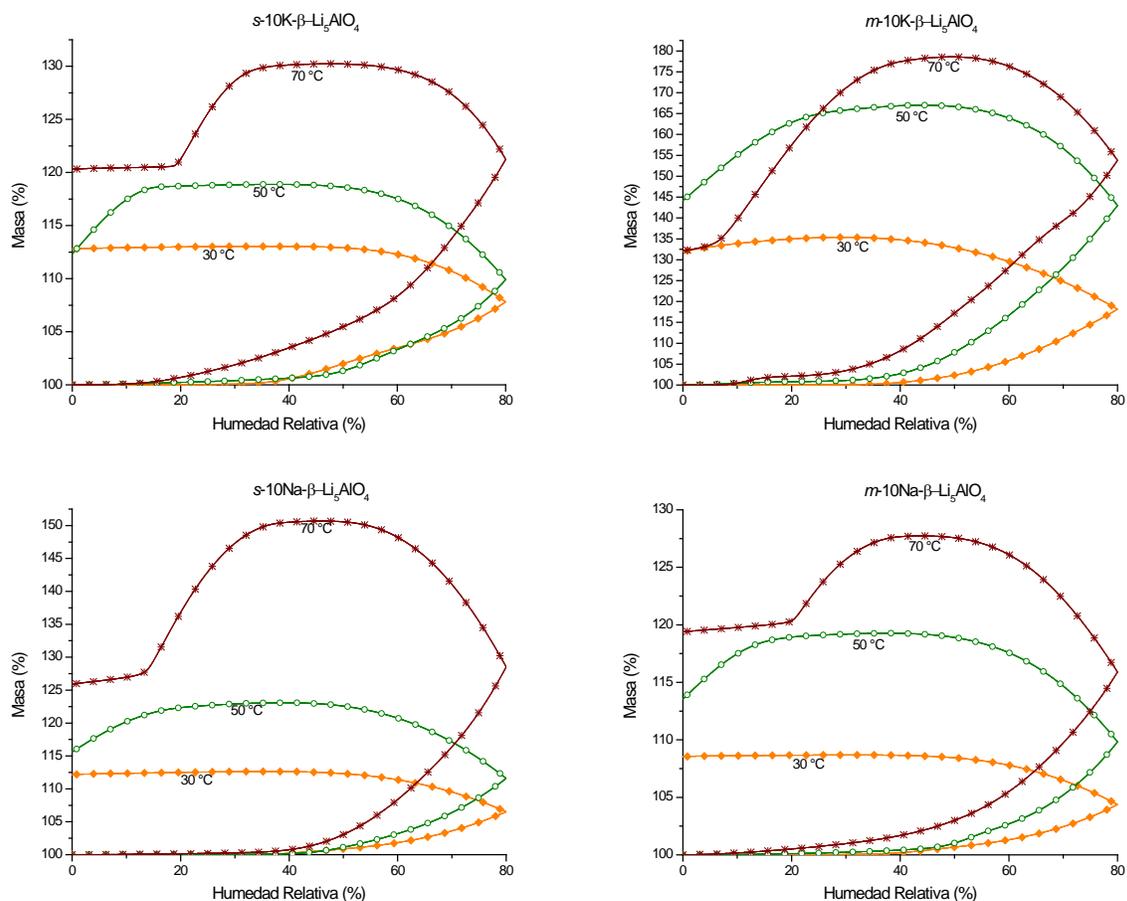


Figura 4.47. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> con 10% en masa de Na o K; obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre.

En la tabla 4.8, se resumen los porcentajes de masa alcanzados durante los procesos de sorción y desorción para cada una de las temperaturas a las que el polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, puro y con carbonato de sodio o potasio, fue tratado en presencia de vapor de agua, utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre. En ella se observa que el incremento de porcentaje en masa en las curvas de sorción, va en función de la temperatura, al igual que la máxima ganancia de porcentaje en masa alcanzada para cada temperatura. Adicionalmente, se observa (en negritas) que la ganancia en masa fue mayor en las muestras a las cuales el carbonato de potasio fue añadido al  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> mediante molienda; esto puede explicarse tomando en cuenta la naturaleza altamente higroscópica del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, lo que ayuda a promover una mayor capacidad de sorción de H<sub>2</sub>O presente en el sistema.<sup>[94]</sup> Favoreciendo que el vapor de agua interaccione más fácilmente con la superficie del cerámico y con ello, se vuelva más reactiva ante la presencia de las moléculas de CO<sub>2</sub>. También es

posible observar que la sorción de vapor de agua incrementa con la cantidad de carbonato añadido, aunque no de manera proporcional.

**Tabla 4.8.** Ganancia de porcentaje en masa, obtenidas durante el ciclo sorción/desorción de vapor de agua, utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre, en las muestras del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con K o Na.

Muestra	% en masa al final de la isoterma de sorción			% en masa al final de la isoterma de desorción			Ganancia máxima de porcentaje en masa		
	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C
<i>temperatura de tratamiento</i>									
$\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	6.5	12.3	19.4	11.4	13.2	15.9	11.5	19.0	30.2
s-3K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	7.6	11.8	23.7	14.2	14.1	13.9	14.6	21.0	34.3
m-3K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	<b>15.2</b>	<b>26.5</b>	<b>38.2</b>	<b>25.1</b>	<b>32.9</b>	<b>18.9</b>	<b>27.1</b>	<b>44.2</b>	<b>55.9</b>
s-3Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	6.7	14.2	28.3	13.1	18.7	20.3	13.4	26.2	41.3
m-3Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	7.1	11.4	17.1	12.5	12.7	10.8	12.9	19.2	26.0
s-10K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	6.9	20.6	26.3	11.5	22.0	16.7	12.0	37.4	44.2
m-10K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	<b>19.9</b>	<b>38.2</b>	<b>56.0</b>	<b>32.8</b>	<b>41.0</b>	<b>24.9</b>	<b>35.9</b>	<b>61.3</b>	<b>74.1</b>
s-10Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	5.8	13.5	23.4	10.6	12.7	15.2	11.0	25.0	39.4
m-10Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	5.3	10.9	18.1	9.6	12.8	15.0	19.8	19.3	30.5

La tabla 4.9 resume los porcentajes de masa obtenidos durante el ciclo de sorción/desorción para cada temperatura a la que el polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con potasio o sodio, fue tratado en presencia de vapor de agua, utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre. Donde se observa que el incremento en las curvas de sorción, va en función de la temperatura; al igual que la máxima ganancia de porcentaje en masa alcanzada para cada una de ellas. Además, es posible observar (en negritas) que las muestras donde el carbonato de potasio fue añadido al  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, mediante mezcla mecánica, la ganancia en masa fue mayor, lo cual puede atribuirse al hecho de que el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es higroscópico, y por tanto promueve una mayor capacidad de sorción de H<sub>2</sub>O presente en el sistema.<sup>[94]</sup>

**Tabla 4.9.** Ganancia de porcentaje en masa, obtenidas durante el ciclo sorción/desorción de vapor de agua, utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre, en las muestras del polimorfo β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con K o Na.

Muestra	% en masa al final de la isoterma de sorción			% en masa al final de la isoterma de desorción			Ganancia máxima de porcentaje en masa		
	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C
<i>temperatura de tratamiento</i>									
β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>5</sub>	5.3	10.1	18.4	9.5	10.3	18.3	9.6	16.1	29.3
s-3K-β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	5.2	6.8	15.7	9.6	6.3	14.9	9.8	11.3	26.4
m-3K-β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	<b>14.8</b>	<b>34.6</b>	<b>42.4</b>	<b>26.5</b>	<b>40.7</b>	<b>29.5</b>	<b>28.2</b>	<b>56.9</b>	<b>67.2</b>
s-3Na-β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	5.4	8.2	21.1	9.5	11.3	19.3	9.6	16.7	35.9
m-3Na-β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	6.3	11.2	17.8	12.6	15.6	18.5	12.8	21.5	29.8
s-10K-β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	7.8	9.9	21.2	12.8	12.4	20.3	13.0	18.9	30.2
m-10K-β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	<b>18.2</b>	<b>43.0</b>	<b>53.9</b>	<b>32.1</b>	<b>44.2</b>	<b>32.2</b>	<b>35.4</b>	<b>67.0</b>	<b>78.6</b>
s-10Na-β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	6.5	11.6	28.5	12.1	15.6	25.9	12.6	23.1	50.7
m-10Na-β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	4.4	9.8	15.9	8.6	13.6	19.4	8.7	19.3	27.7

Cabe mencionar que las curvas de desorción, presentan un comportamiento peculiar, primero alcanzan un máximo en la ganancia en masa, aún cuando la humedad relativa está disminuyendo, posteriormente se observa la pérdida de masa conforme disminuye la humedad relativa. Este comportamiento puede atribuirse a que la atmósfera está saturada de vapor de H<sub>2</sub>O lo que permite la presencia de moléculas de agua adheridas a la superficie del cerámico, en cuanto la humedad relativa disminuye de forma que la atmósfera se desatura, el equilibrio se desplaza de manera que solo permanece el H<sub>2</sub>O que reaccionó químicamente sobre la superficie del material.

#### 4.3.2 Análisis termogravimétrico con rampa de humedad relativa, sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Adicionalmente, se realizaron los análisis termogravimétricos para conocer el efecto de la presencia de vapor de agua, en el proceso de quimisorción del dióxido de carbono, utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre.

Las isotermas de sorción/desorción obtenidas a 30, 50 y 70 °C, se muestran en las figuras 4.48 a 4.54 para el polimorfo α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con K o Na. Las isotermas de sorción, pueden clasificarse según la IUPAC,<sup>[109,110,118]</sup> como de tipo III, como en el caso de las observadas en el sistema N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. También se caracterizan por tener ciclos de histéresis que al final del proceso de sorción/desorción no cierran, por lo que el proceso no es reversible completamente. Sin embargo, las variaciones del porcentaje en masa al utilizar CO<sub>2</sub> como gas de arrastre, son mayores para el

polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro que cuando utilizó N<sub>2</sub>, mientras que para las muestras que contienen sodio o potasio ocurre lo contrario, siendo considerablemente menores. Al término la desorción, puede observarse que la reactividad de la superficie de las partículas de las muestras de la fase  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> aumenta en función de la temperatura, debido a la formación de carbonato de litio, especies hidroxiladas y agua adsorbida, como se ha informado en la literatura para este polimorfo.<sup>[80]</sup>

La figura 4.48 muestra las isothermas obtenidas para el polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro. La isoterma realizada a 30 °C presentan un aumento en masa a partir de 20 % de humedad relativa y hasta 80 %, donde alcanza una ganancia en masa de 10.8 %. En la curva de desorción, al inicio de la disminución del porcentaje de humedad relativa la masa todavía sigue aumentando, hasta llegar a 38 % de humedad relativa alcanzando el máximo de 20.6 % en masa, manteniéndose así hasta llegar a 0 % de humedad relativa. La isoterma a 50 °C muestra que la curva de sorción comienza a incrementar su masa a partir de 10 % de humedad relativa, al llegar a 80 % de humedad relativa alcanza una ganancia en masa de 20.2 %. En la curva de desorción, al disminuir el porcentaje de humedad relativa la masa sigue aumentando hasta llegar a 33.7 % en masa a 31 % de humedad relativa; donde se mantiene estable hasta llegar a 0 % de humedad relativa. En la isoterma de sorción a 70 °C se observa un aumento constante en el porcentaje de masa desde 5 % hasta llegar a 80 % de humedad relativa donde la masa es de 31.2 %. Posteriormente, en la curva de desorción sigue aumentando la masa aún cuando la humedad relativa ya está disminuyendo, el máximo se alcanza en 40 % de humedad relativa, con una 40.8 % en masa, para llegar al término de la desorción lentamente, en 40.5% en masa.

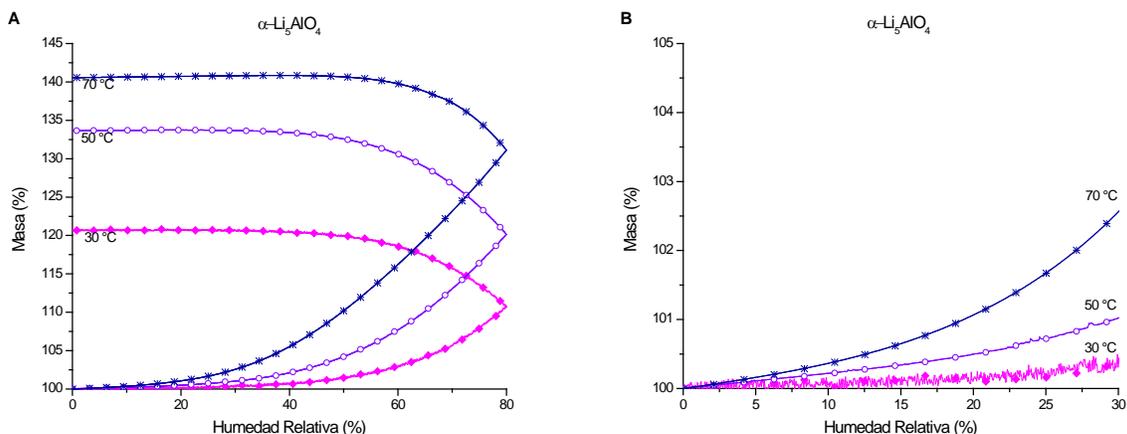


Figura 4.48. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas, en el intervalo de 0 a 30 % de humedad relativa (B).

En la figura 4.49, se muestran las isotermas obtenidas para  $s\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  donde se observa en la isoterma a 30 °C que la curva de sorción comienza a incrementar su masa a partir de 3% de humedad relativa, alcanzando una ganancia en masa de 8.6% al llegar a 80% de humedad relativa. Al inicio de la curva de desorción, cuando comienza la disminución del porcentaje de humedad relativa la masa todavía sigue aumentando, hasta llegar a 41% de humedad relativa alcanzando el máximo de 16.9% en masa; a partir de ahí se estabiliza hasta llegar a 0% de humedad relativa. La isoterma a 50 °C permite ver que la curva de sorción comienza a incrementar lentamente su masa a partir de 3% de humedad relativa hasta llegar a 80% de humedad relativa donde alcanza una ganancia en masa de 18.1%. En la curva de desorción, al disminuir el porcentaje de humedad relativa la masa aún sigue aumentando hasta 30.8% en masa a 41% de humedad relativa; donde se mantiene estable hasta llegar al término de la isoterma. En la isoterma de sorción a 70 °C se observa un aumento constante en el porcentaje de masa hasta llegar a 80% de humedad relativa donde la masa es de 23.6%. Posteriormente, en la curva de desorción sigue aumentando la masa aún cuando la humedad relativa ya está disminuyendo, el máximo se alcanza en 45% de humedad relativa, con un 32.5% en masa, para llegar a 0% de humedad relativa con 32.2% en masa.

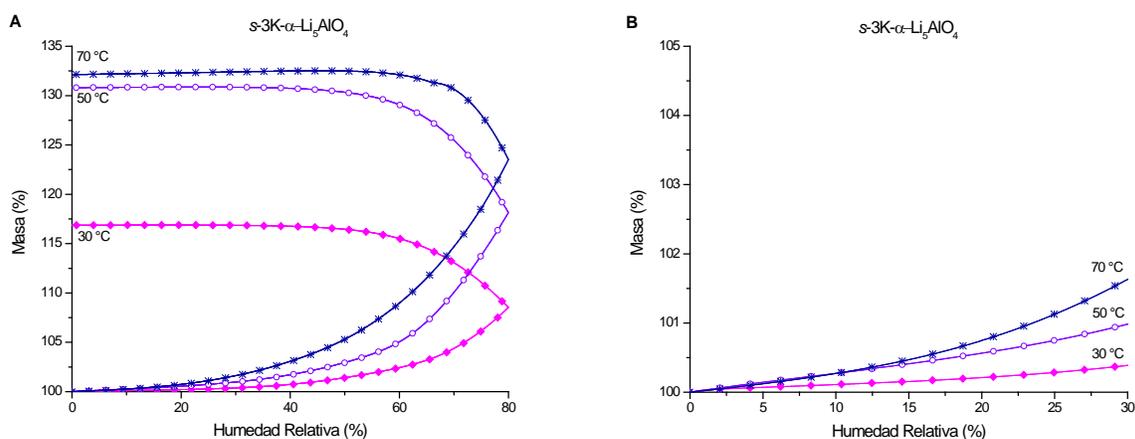


Figura 4.49. Isotermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $s\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isotermas, en el intervalo de 0 a 30 % de humedad relativa (B).

La figura 4.50 muestra las curvas de sorción/desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  obtenidas a diferentes temperaturas para  $m\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . Puede observarse a 30 °C, que la curva de sorción comienza a aumentar su masa a partir de 3 % de humedad relativa, en ~40 % de humedad relativa se observa un pequeño brinco de 1.8% en masa, y vuelve a incrementar su masa hasta llegar a 80 % de humedad relativa donde alcanza una ganancia de 8.5 %. En la curva de desorción, al inicio del

decremento del porcentaje de humedad relativa la masa aún sigue aumentando, hasta llegar a 30 % de humedad relativa alcanzando 13.9 % en masa; a partir de ahí se estabiliza, llegando a 0 % de humedad relativa. La isoterma a 50 °C muestra que la curva de sorción comienza a incrementar lentamente su masa a partir de 3 % de humedad relativa hasta llegar a 80 % de humedad relativa alcanzando una ganancia en masa de 15.5 %. En la curva de desorción, al disminuir el porcentaje de humedad relativa la masa aún sigue aumentando hasta 25.4 % en masa a 35 % de humedad relativa; donde estabiliza hasta llegar al término de la isoterma. En la isoterma de sorción a 70 °C se observa un aumento constante en el porcentaje de masa hasta llegar a 80 % de humedad relativa donde la masa es de 23.7 %. Posteriormente, en la curva de desorción sigue aumentando la masa aún cuando la humedad relativa ya está disminuyendo, el máximo se alcanza en 40 % de humedad relativa, con un 32.3 % en masa, para llegar al término de la desorción lentamente hasta 32.0 % en masa.

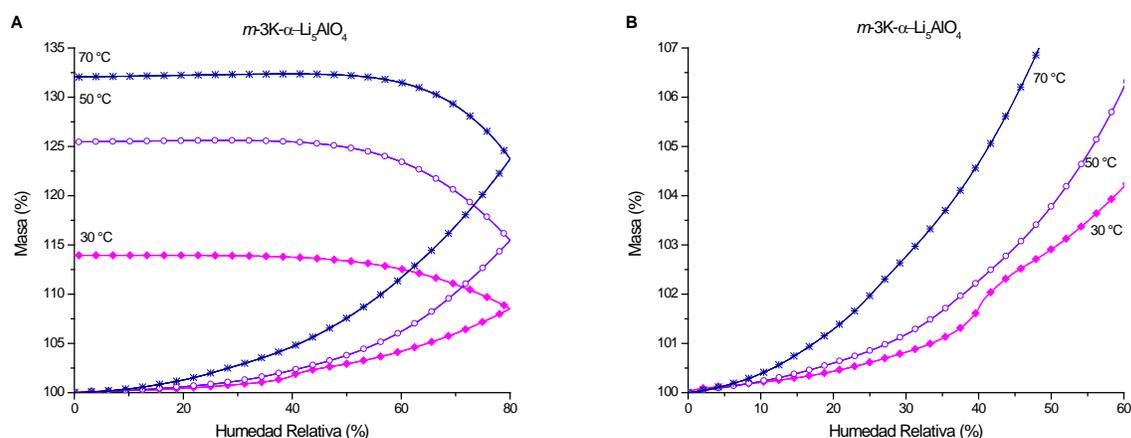


Figura 4.50. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $m\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas, en el intervalo de 0 a 60 % de humedad relativa (B).

La figura 4.51, muestra las isothermas obtenidas para  $s\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , donde es posible observar en la isoterma a 30 °C que la curva de sorción comienza a incrementar su masa, alcanzando una ganancia en masa de 4.3 % al llegar a 80 % de humedad relativa. Cuando inicia la curva de desorción, al comenzar la disminución del porcentaje de humedad relativa la masa aún sigue incrementando, hasta alcanzar el máximo de 7.6 % en masa al llegar a 29 % de humedad relativa; a partir de ahí se estabiliza hasta llegar a 0 % de humedad relativa. La isoterma a 50 °C muestra que la curva de sorción comienza a incrementar su masa hasta llegar a 80 % de humedad relativa donde alcanza una ganancia en masa de 8.3 %. En la curva de desorción, al disminuir el porcentaje

de humedad relativa la masa aún sigue aumentando hasta 14.7 % en masa a 23 % de humedad relativa; donde permanece estable hasta llegar al término de la isoterma. En la isoterma de sorción a 70 °C se observa un aumento constante en el porcentaje de masa hasta llegar a 80 % de humedad relativa donde la masa es de 18.5 %. Posteriormente, en la curva de desorción sigue aumentando la masa aún cuando la humedad relativa ya está disminuyendo, el máximo se alcanza en 42 % de humedad relativa, con un 26.6 % en masa, para llegar lentamente a 0% de humedad relativa con 26.3 % en masa.

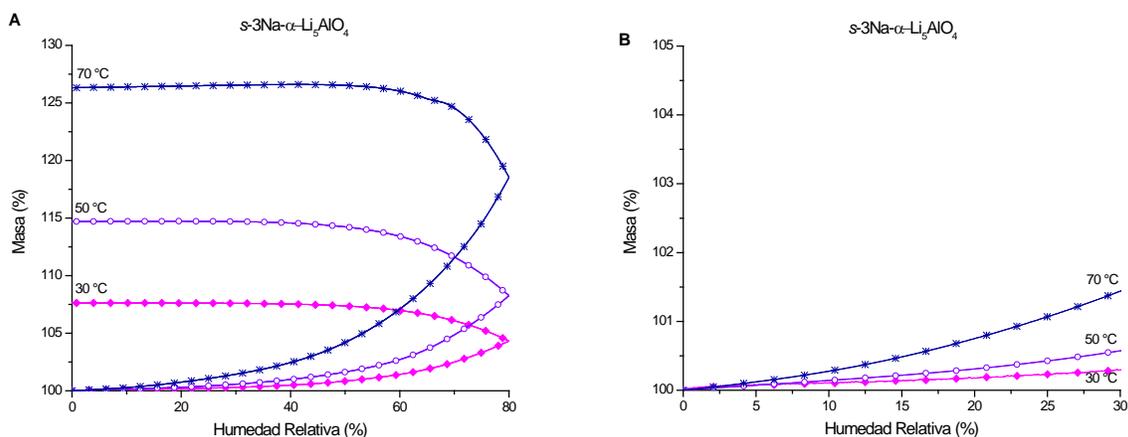


Figura 4.51. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $s\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas, en el intervalo de 0 a 30 % de humedad relativa.

Las isothermas obtenidas para  $m\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se presentan en la figura 4.52, donde la isoterma obtenida a 30 °C muestra que la curva de sorción comienza a incrementar su masa alcanzando una ganancia en masa de 7.1 % al llegar a 80 % de humedad relativa. Al inicio de la curva de desorción, cuando la disminución del porcentaje de humedad relativa comienza, la masa sigue aumentando, hasta llegar a 28 % de humedad relativa alcanzando el máximo de 13.2 % en masa; a partir de ahí se estabiliza hasta llegar a 0 % de humedad relativa. La isoterma a 50 °C exhibe que la curva de sorción comienza a incrementar hasta llegar a 80 % de humedad relativa donde alcanza una ganancia en masa de 12.3 %. En la curva de desorción, al disminuir el porcentaje de humedad relativa la masa aún sigue aumentando hasta 20.7 % en masa a 26 % de humedad relativa; donde se mantiene estable hasta llegar al término de la isoterma. En la isoterma de sorción a 70 °C se observa un aumento constante en el porcentaje de masa hasta llegar a 80 % de humedad relativa donde la masa es de 27.1 %. Posteriormente, en la curva de desorción sigue aumentando la masa aún cuando la humedad relativa ya está disminuyendo, el máximo se alcanza en 32 % de humedad relativa, con un 31.4 % en masa, para llegar a 0% de humedad relativa con 31.2 % en masa.

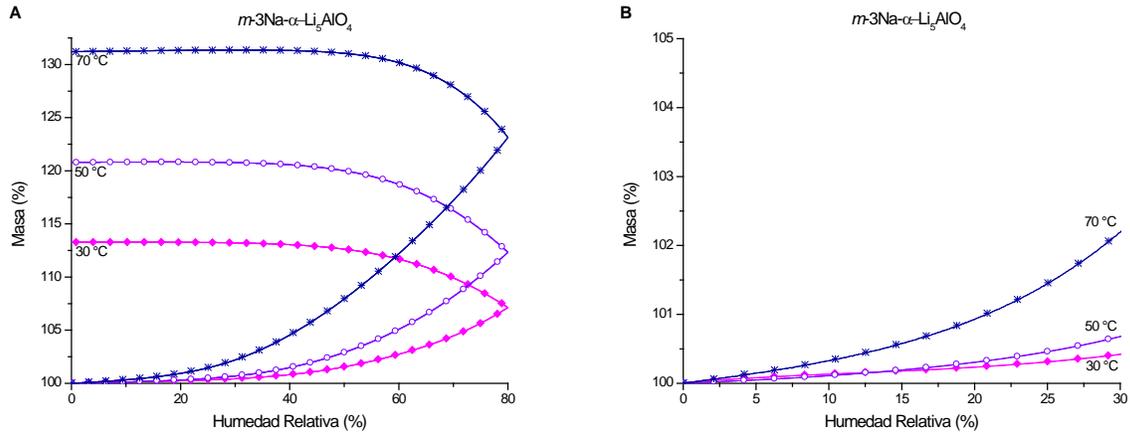


Figura 4.52. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $m\text{-}3\text{Na-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isothermas, en el intervalo de 0 a 30 % de humedad relativa (B).

La figura 4.53 muestra las curvas de sorción/desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  obtenidas a 30, 50 y 70 °C en el polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con 10 % en masa de K o Na. Las isothermas presentan claramente un comportamiento semejante al mostrado por las muestras que contienen 3% en masa de sodio o potasio, sin embargo, el incremento en el porcentaje en masa es menor en las muestras con el 10% en masa de K o Na. Lo que puede atribuirse al hecho de que la presencia de los  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , inhiben la quimisorción de  $\text{CO}_2$ , ya que al ser higroscópicos, entran en competencia con el Li del aluminato por atrapar  $\text{H}_2\text{O}$ ; y entre mayor sea la cantidad de carbonato de potasio o sodio presente, mayor será esta competencia.

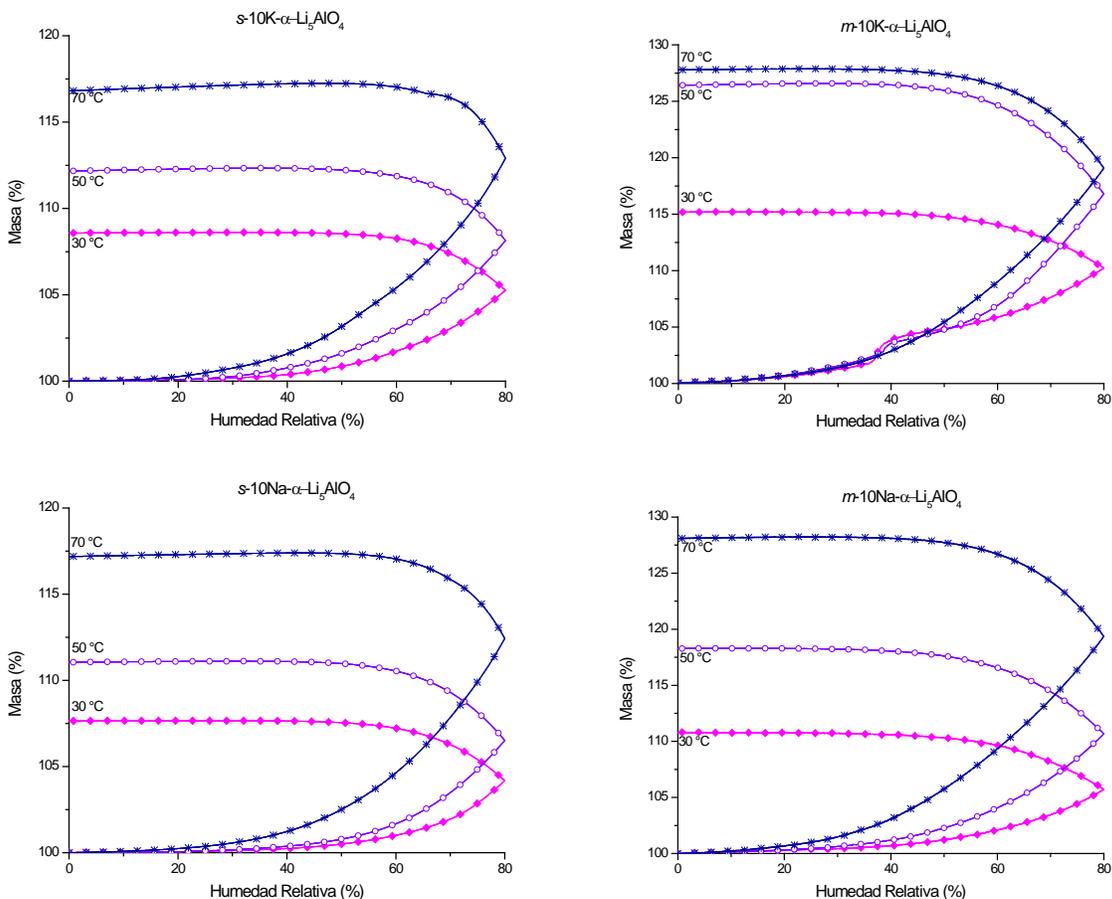


Figura 4.53. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> con 10% en masa de Na o K; obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre.

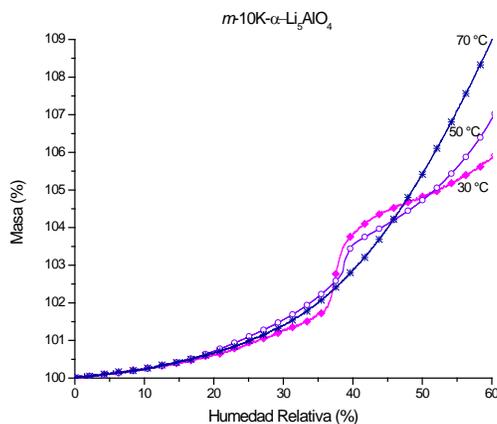


Figura 4.54. Acercamiento a las isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en m-10K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, obtenidas a diferentes temperaturas utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre; en el intervalo de 0 a 60 % de humedad relativa.

Es notable que en el caso de la muestra m-10K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (Figura 4.54), presenta un comportamiento atípico similar al observado en la isoterma realizada a 30 °C, en ~40 % de

humedad relativa en la muestra  $m\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , no obstante, en  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  se observa también en la isoterma a 50 °C.

Las figuras 4.55 a 4.58 muestran las curvas de sorción/desorción de H<sub>2</sub>O obtenidas a 30, 50 y 70 °C en el polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  puro y con K o Na. Donde las isotermas de sorción pueden clasificarse como de tipo III, según la IUPAC,<sup>[109,110,118]</sup> del mismo modo que para  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . Además, todas las isotermas obtenidas se caracterizan por presentar ciclos de histéresis que al final del proceso de sorción/desorción no cierran, por lo que este proceso no es del todo reversible. Se ha informado para otros cerámicos alcalinos, que la ganancia del porcentaje en masa al final de la isoterma, puede ser atribuida a H<sub>2</sub>O atrapada física o químicamente.<sup>[80,90-94]</sup>

De manera similar que para la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , durante el proceso de sorción se observa un incremento del porcentaje en masa como función de la temperatura. De igual forma ocurre luego, cuando se presenta el proceso de desorción, debido a la formación de carbonato de litio, especies hidroxiladas y agua adsorbida.<sup>[80]</sup>

Es importante hacer notar, que para el caso de las muestras  $m\text{-}3\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , al hacer un acercamiento al comienzo de la sorción (figura 4.57), desde 0 % y hasta el 60 % de humedad relativa, se observa un comportamiento similar al observado para  $m\text{-}3\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , lo que se puede atribuir a la presencia del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> añadido al aluminato por mezcla mecánica. Como ocurre en la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , en la muestra  $m\text{-}3\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  se observa solo en la isoterma obtenida a 30 °C, mientras que en  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , se observa a 30 °C y 50 °C.

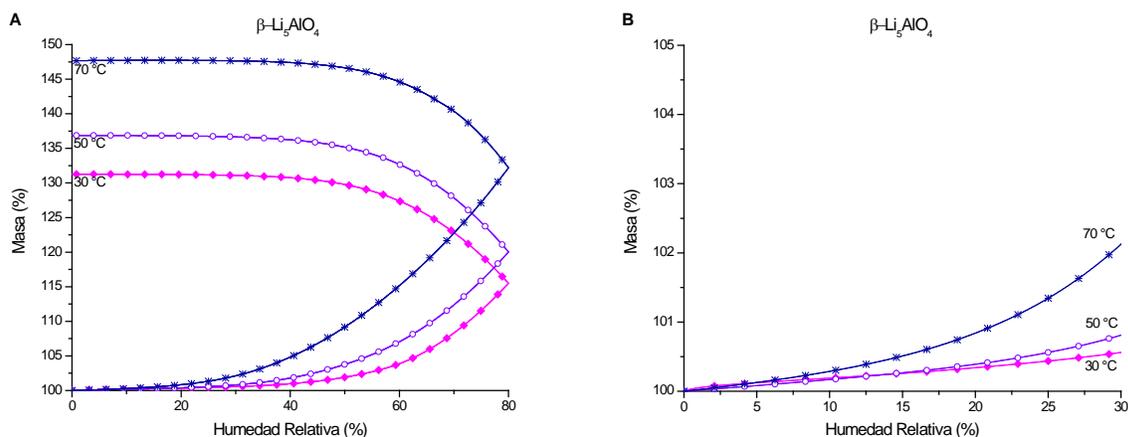


Figura 4.55. Isotermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre (A). Acercamiento a las isotermas, en el intervalo de 0 a 30 % de humedad relativa (B).

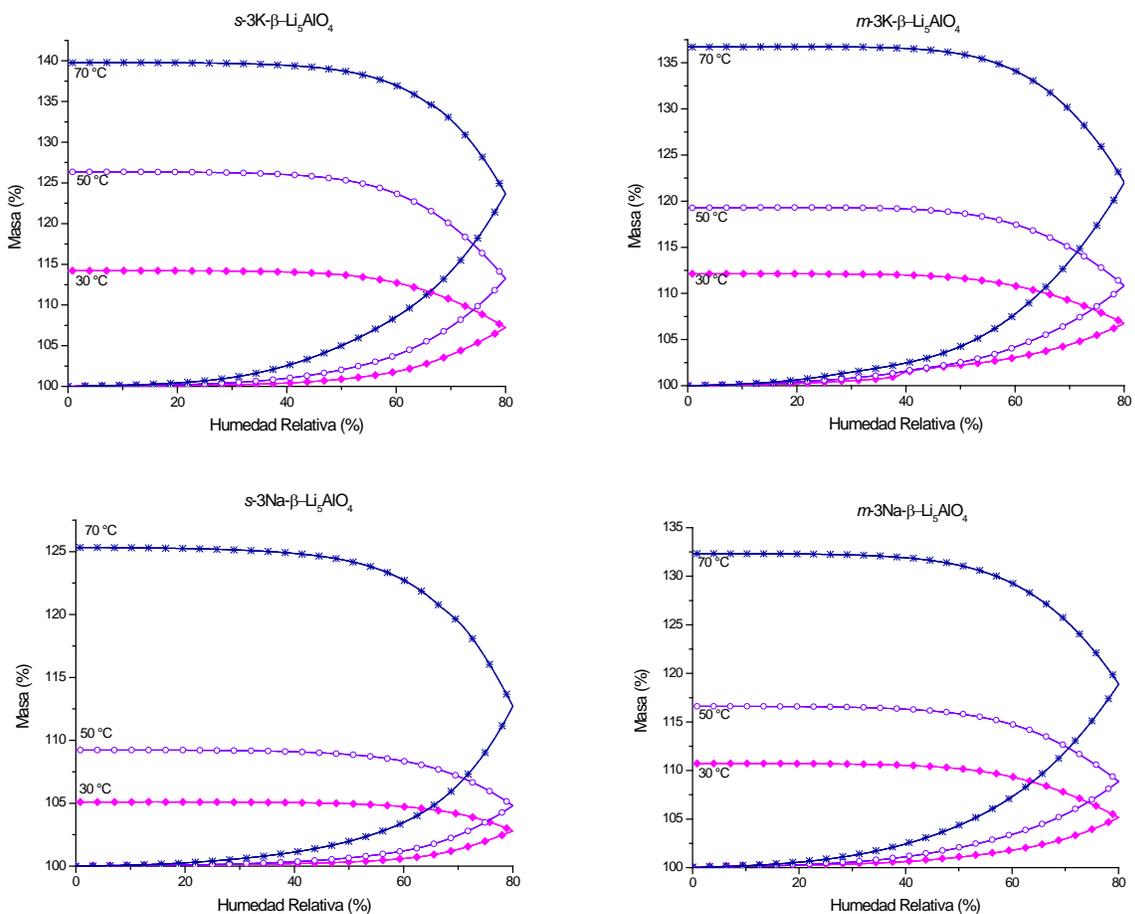


Figura 4.56. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con 3% en masa de Na o K; obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre.

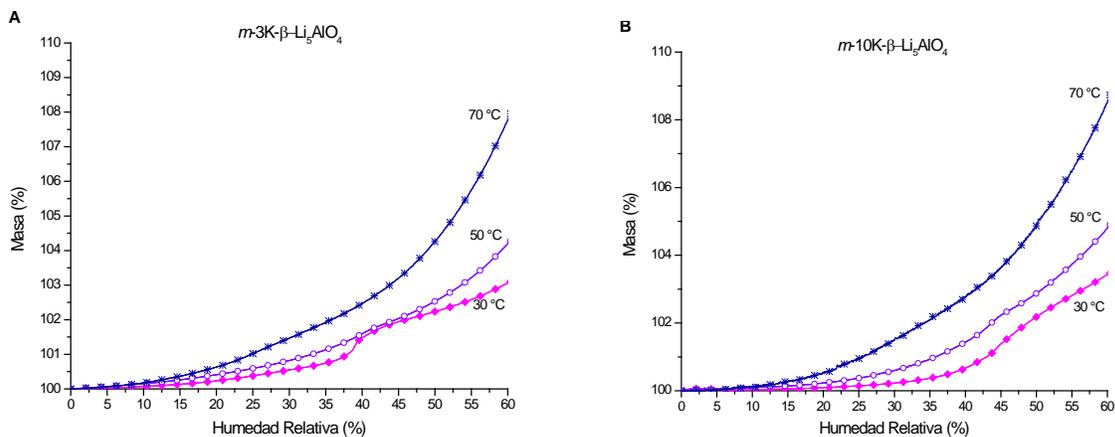


Figura 4.57. Acercamiento a las isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $m\text{-}3\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  (A) y  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  (B), obtenidas a diferentes temperaturas utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre; en el intervalo de 0 a 60 % de humedad relativa.

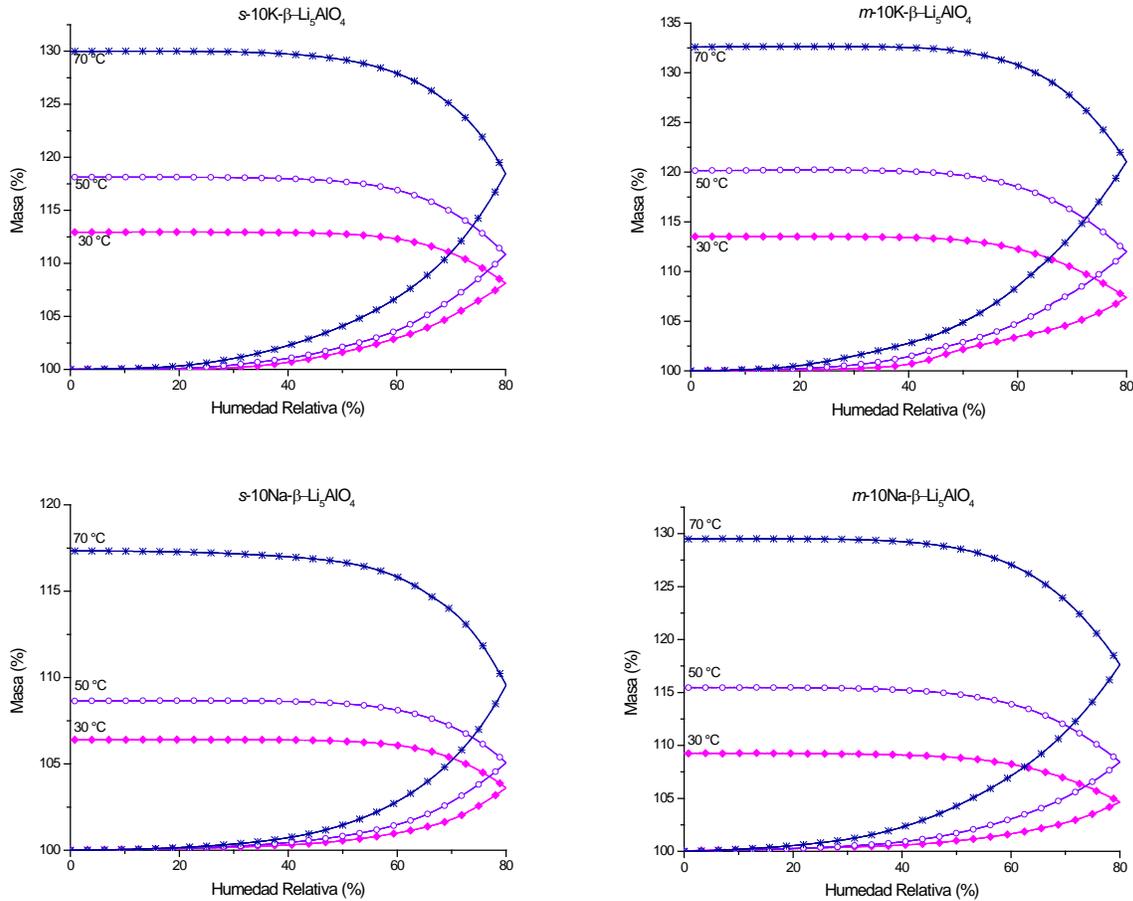


Figura 4.58. Isothermas de sorción/desorción de vapor de agua en las muestras de  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  con 10% en masa de Na o K; obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre.

En la tabla 4.10, se resumen los porcentajes de masa alcanzados durante los procesos de sorción y desorción para cada una de las temperaturas a las que el polimorfo  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , puro y conteniendo carbonato de sodio o potasio, fue tratado en presencia de vapor de agua, utilizando  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre. En la tabla, se observa que el incremento de porcentaje en masa en las curvas de sorción y de desorción, incrementa en función de la temperatura. No obstante, se observa que la ganancia en masa fue menor en las muestras que contienen sodio o potasio, y que en éstas disminuye conforme se incrementa la cantidad de carbonato, esto puede deberse a que al haber presente vapor de agua y  $\text{CO}_2$ , el carbonato entra en competencia por capturar agua, inhibiendo la hidratación superficial del aluminato, por lo que esto provoca que disminuya la reactividad del mismo, limitando la quimisorción de  $\text{CO}_2$ .

**Tabla 4.10.** Ganancia de porcentaje en masa, obtenidas durante el ciclo sorción/desorción de vapor de agua, utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre, en las muestras del polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con K o Na.

Muestra	% en masa al final					
	isoterma de sorción			isoterma de desorción		
<i>temperatura de tratamiento</i>	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C
$\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	10.8	20.2	31.2	20.6	33.7	40.5
s-3K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	8.6	18.1	23.6	16.9	30.8	32.2
m-3K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	8.5	15.5	23.7	13.9	25.4	32.0
s-3Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	4.3	8.3	18.5	7.6	14.7	26.3
m-3Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	7.1	12.3	27.1	13.2	20.7	31.2
s-10K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	5.3	8.2	12.9	8.6	12.2	16.8
m-10K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	10.2	16.8	19.0	15.1	26.4	27.7
s-10Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	4.2	6.5	12.4	7.6	11.1	17.2
m-10Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	5.7	10.7	19.4	10.7	18.3	28.1

La tabla 4.11 concentra los porcentajes de masa obtenidos durante el ciclo de sorción/desorción para cada temperatura a la que el polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con potasio o sodio, fue tratado en presencia de vapor de agua, utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre. En ella, es posible observar que el incremento de porcentaje en masa en las curvas de sorción y de desorción, se da en función de la temperatura. Sin embargo, se observa que la ganancia en masa es menor en las muestras dopadas que en  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro, como lo observado con la fase  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. A pesar de esto, en general, el polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> presenta una ganancia en masa mayor a la mostrada por el polimorfo  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.

**Tabla 4.11.** Ganancia de porcentaje en masa, obtenidas durante el ciclo sorción/desorción de vapor de agua, utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre, en las muestras del polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro y con K o Na.

Muestra	% en masa al final de la isoterma de sorción			% en masa al final de la isoterma de desorción		
	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C
$\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	15.5	20.1	32.2	31.3	37.9	47.7
s-3K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	7.2	13.2	23.6	14.2	26.4	39.7
m-3K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	6.8	10.8	22.0	12.1	19.2	36.7
s-3Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	2.8	4.8	12.7	5.1	9.3	25.3
m-3Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	5.1	8.8	18.9	10.7	16.5	32.3
s-10K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	8.1	10.9	18.5	12.9	18.1	30.0
m-10K- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	7.3	12.0	21.1	13.5	20.2	32.5
s-10Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	3.6	5.1	9.6	6.4	8.6	17.3
m-10Na- $\beta$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	4.7	8.4	17.6	9.3	15.5	29.5

#### 4.3.2.1 Análisis de descomposición térmica

De acuerdo a lo anterior, fue necesario analizar los productos obtenidos en las isotermas de sorción/desorción de humedad relativa, para de esta forma corroborar, la formación de carbonato de litio, especies hidroxiladas y agua adsorbida, de los polimorfos de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puros y conteniendo  $\text{K}(\text{K}_2\text{CO}_3)$  o  $\text{Na}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ , durante el proceso de hidratación. Para ello se realizaron análisis termogravimétricos en atmósfera seca saturada de  $\text{N}_2$  (60 mL/min), desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Este análisis se realizó para los polimorfos  $\alpha$ - y  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puros y dopados. La figura 4.59 presenta un ejemplo de los procesos de descomposición térmica, mostrando los resultados de las curvas de análisis termogravimétrico (TG) y de las derivadas de las curvas TG (DTG), para  $s$ -10K- $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Para las muestras hidratadas con vapor de agua utilizando como gas de arrastre  $\text{CO}_2$ , tratadas a 30, 50 y 70°C, se observan entre 60 y 120 °C pérdidas de masa correspondientes a la evaporación de agua adsorbida de 1.5, 2.4 y 0.3 %, respectivamente; en el intervalo de temperaturas de 350 a 470 °C se observan pérdidas de masa de 4.2, 5.3 y 6.7%, correspondiente al proceso de deshidroxilación, para las muestras tratadas a 30, 50 y 70 °C, respectivamente. Finalmente, a temperaturas superiores a 600 °C se presenta el proceso de descarbonatación, con pérdidas de masa de 10.3, 11.7 y 19.2 %, en las muestras tratadas a 30, 50 y 70 °C, respectivamente.

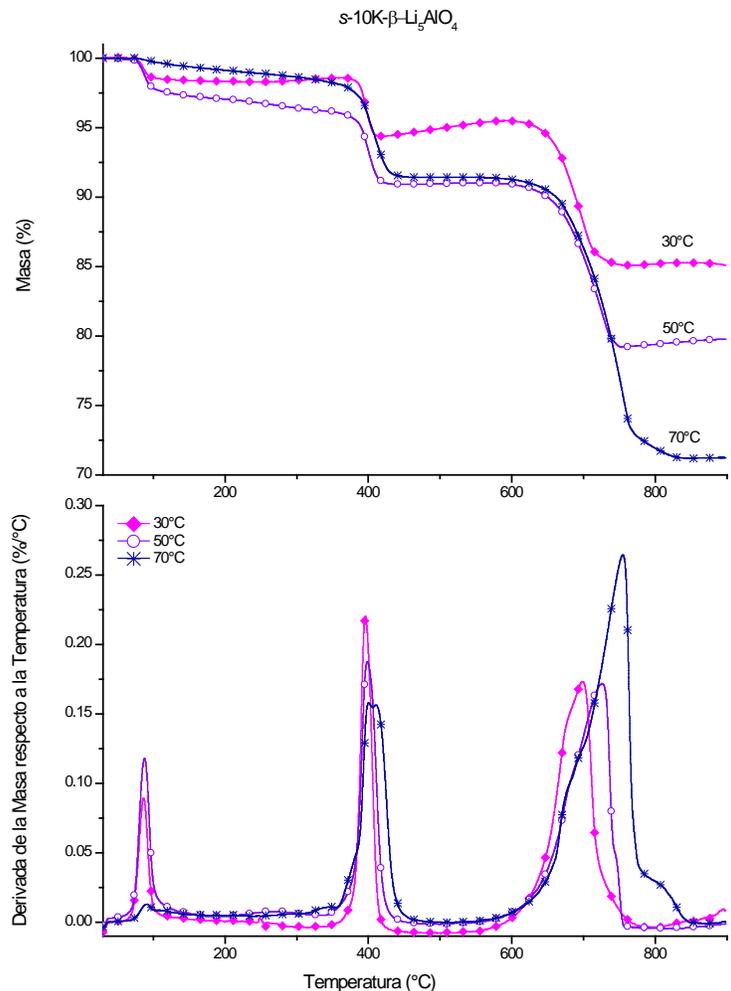


Figura 4.59. Curvas de TG y DTG obtenidas para la muestra s-10K-β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> previamente tratada en un sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

Con base en los análisis anteriores, a manera de comparación, en la figura 4.60 se muestran las pérdidas de porcentaje en masa debidas a los procesos de evaporación, deshidroxilación y descarbonatación para s-10K-β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. Se observa que la pérdida de masa correspondiente al agua adsorbida en la superficie del cerámico s-10K-β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, es mayor en 50 °C, lo que puede deberse a que, en el experimento realizado a 30 °C no hay mucho vapor de agua, por lo que no entra en contacto tan fácilmente con el cerámico y no queda atrapada en él, a 70 °C ya comienza a presentarse cierta evaporación del agua, por lo que es menos factible la adsorción de agua en el cerámico; siendo a 50 °C donde es más fácil atrapar agua física o químicamente. Se observa que las pérdidas de masa atribuidas al proceso de deshidroxilación aumentan conforme incrementa la temperatura de análisis termogravimétrico; observándose un comportamiento similar en el proceso de descarbonatación, donde la pérdida de masa aumenta conforme se incrementa la

temperatura de hidratación. Lo anterior se puede deber a que la formación inicial de especies hidroxiladas en la superficie del material favorece la reacción del  $\text{CO}_2$  con el material, formando carbonato de litio. Se graficaron los porcentajes correspondientes al  $\text{CO}_2$  quimisorbido. Se observa que la cantidad de éste aumenta en función de la temperatura de análisis y que la captura máxima alcanzada es de 4.5 mmol de  $\text{CO}_2$  por cada gramo de cerámico.

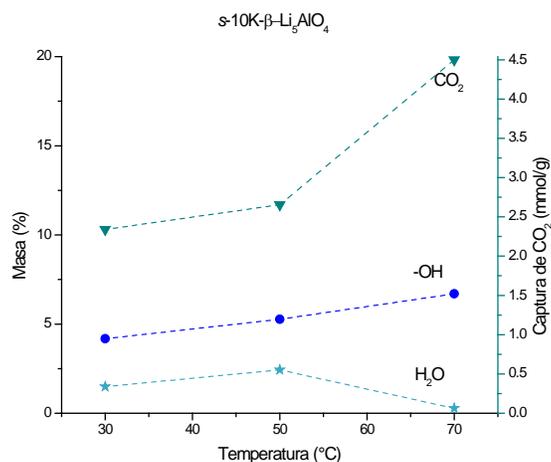


Figura 4.60. Evolución de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  atrapada física o químicamente en s-10K- $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  a diferentes temperaturas.

En la figura 4.61 se muestran las curvas de tendencia de porcentaje en masa perdido de  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  puros previamente tratadas en un sistema  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  obtenidas a diferentes temperaturas. Es posible observar que las pérdidas de masa correspondientes al agua adsorbida en la superficie del cerámico disminuye conforme incrementa la temperatura de análisis termogravimétrico, esto debido a que la evaporación del agua aumenta con el incremento de la temperatura, siendo este comportamiento más pronunciado para el polimorfo  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  que para el  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ; se observa para ambas fases que las pérdidas de masa atribuidas al proceso de deshidroxilación son muy semejantes a cualquier temperatura, aunque a 50 °C es ligeramente superior en el polimorfo  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ; en el proceso de descarbonatación, se observa que las pérdidas de masa aumentan en función la temperatura de hidratación. De tal forma que el proceso de descarbonatación, se puede relacionar directamente con la capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$ , para lo cual se graficaron los porcentajes correspondientes al  $\text{CO}_2$  quimisorbido en el eje y de la extrema derecha de cada gráfico. Se observa la máxima captura alcanzada es de ~6.5 mmol de  $\text{CO}_2$  por cada gramo cerámico, independientemente de la fase del polimorfo puro.

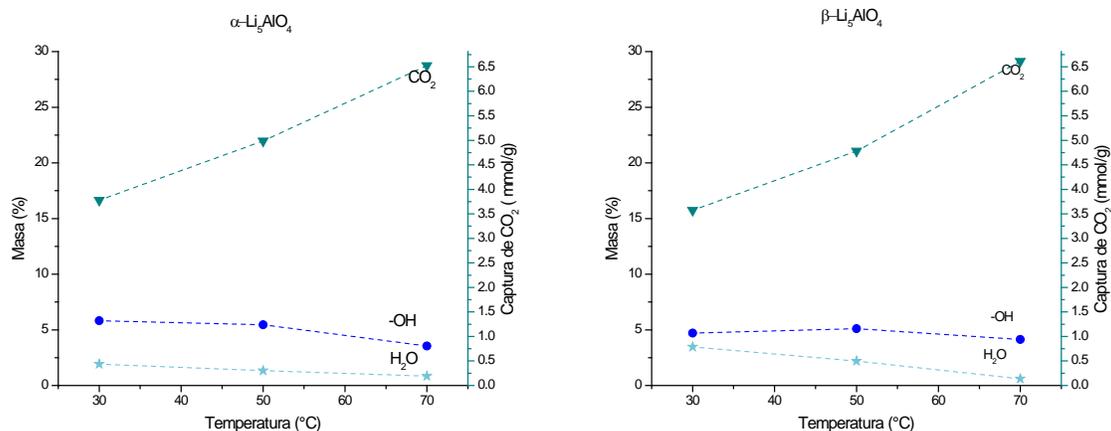


Figura 4.61. Evolución de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O atrapada física o químicamente en α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puros, a diferentes temperaturas.

De los resultados anteriores, y con base en lo informado en la literatura para el polimorfo α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, se observa que inicialmente el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> reacciona con el vapor de agua, activando la superficie del cerámico, formando especies hidroxiladas capaces de reaccionar con CO<sub>2</sub>, produciendo Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ecuación 3.9).



En la figura 4.62 se muestran las curvas de tendencia de porcentaje en masa perdido de α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> que contiene K o Na, previamente tratadas en el sistema H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> obtenidas a diferentes temperaturas. En general, exhiben un comportamiento similar al observado para el polimorfo α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro, no obstante, al observar los valores en el proceso de descarbonatación, es notable que son menores en las muestras con sodio o potasio y que disminuyen aún más al incrementar el porcentaje en masa de K o Na agregado.

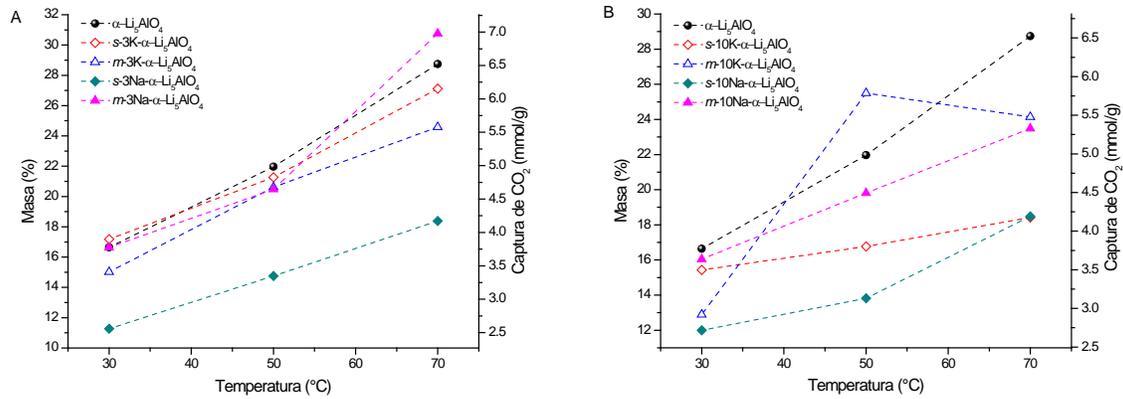


Figura 4.62. Evolución de CO<sub>2</sub> en las muestras de  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> con 3% (A) y 10% (B) en masa de Na o K ; obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre.

La figura 4.63 muestra las curvas de tendencia de porcentaje en masa perdido de  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> que contiene K o Na, previamente tratadas en el sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> obtenidas a diferentes temperaturas. De manera general presentan un comportamiento semejante al observado para el polimorfo  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> puro, sin embargo, al observar los valores del proceso de descarbonatación, se observa claramente que son menores en las muestras con sodio o potasio y que disminuyen todavía más al aumentar el porcentaje en masa de K o Na añadido.

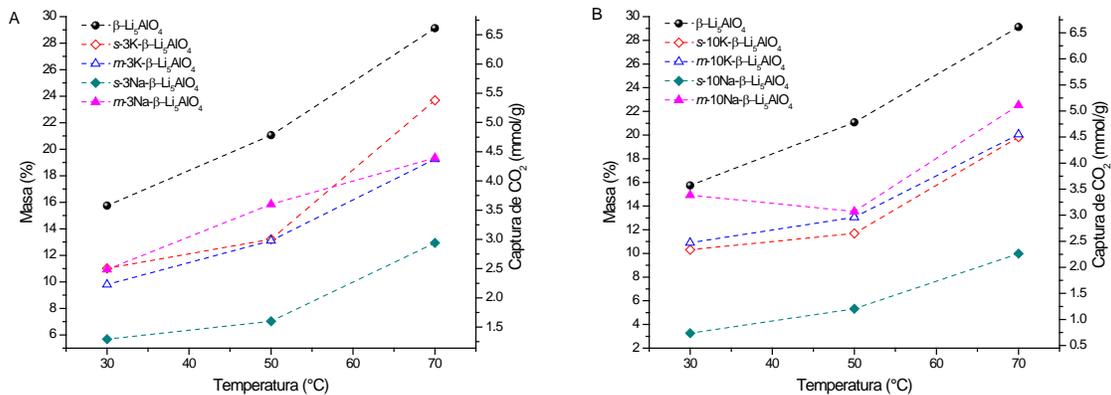


Figura 4.63. Evolución de CO<sub>2</sub> en las muestras de  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> con 3% (A) y 10% (B) en masa de Na o K ; obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre.

Con base en los resultados anteriores, es posible decir que si bien conviene realizar la quimisorción en presencia de vapor de agua puesto que se ve favorecida a bajas temperaturas (30–70 °C), no es conveniente agregar carbonato de sodio o potasio pues la captura de CO<sub>2</sub> disminuye.

#### 4.3.2.2 Análisis de la quimisorción de $\text{CO}_2$ a $70^\circ\text{C}$ con rampa de humedad relativa, sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Para corroborar la formación de especies carbonatadas se obtuvieron los espectros de IR de los productos de las isotermas a  $70^\circ\text{C}$  con rampa de humedad relativa, se eligieron para este análisis las muestras con 10% en masa de K o Na, cuando el carbonato fue mezclado mecánicamente con el polimorfo puro. En la figura 4.64, se observa que en la región  $1550\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ , se observan tres picos en  $864$ ,  $1445$  y  $1490\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , para todas las muestras que han estado bajo hidratación térmica. Lo que es consistente con la captura de  $\text{CO}_2$  por parte del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

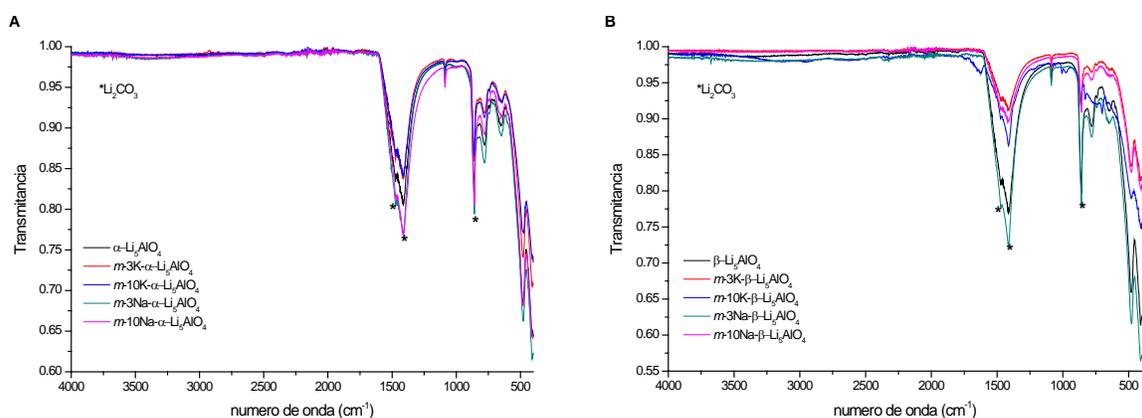


Figura 4.64. Espectro de IR de los polimorfos en  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  (A) y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  (B) puros y con 10% en masa de K o Na; obtenidos de los productos de las isotermas a  $70^\circ\text{C}$ .

En la figura 4.65, se ha realizado un acercamiento a la zona del espectro ubicada entre  $1800$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , para el polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . En el caso de la muestra que contiene 10% en masa K, se observan tres picos en  $705$ ,  $833$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a  $\text{KHCO}_3$ ; sin embargo estos picos no se observan en la muestra con 3% en masa de K. Esta diferencia puede ser atribuida a la cantidad de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  presente originalmente en el cerámico. Para el caso de la muestra que contiene Na, no se observan picos característicos de  $\text{NaHCO}_3$ . Lo que quizá pueda deberse al hecho de que el carbonato de sodio es menos higroscópico que el de potasio. Para el caso del polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  se observan espectros de infrarrojo semejantes.

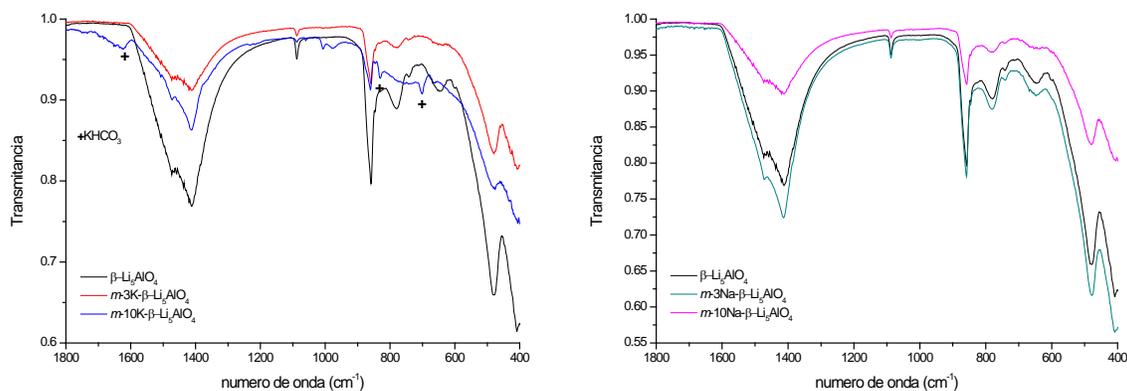


Figura 4.65. Acercamiento de la zona comprendida entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , del espectro IR de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  puros y dopados con 10% en masa de K o Na.

Con el objetivo de conocer cómo evolucionaron microestructuralmente los aluminatos de litio conteniendo 10% en masa de K o Na, después de ser tratados térmicamente a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , en presencia de vapor de agua, utilizando  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre; se tomaron las siguientes micrografías electrónicas de barrido.

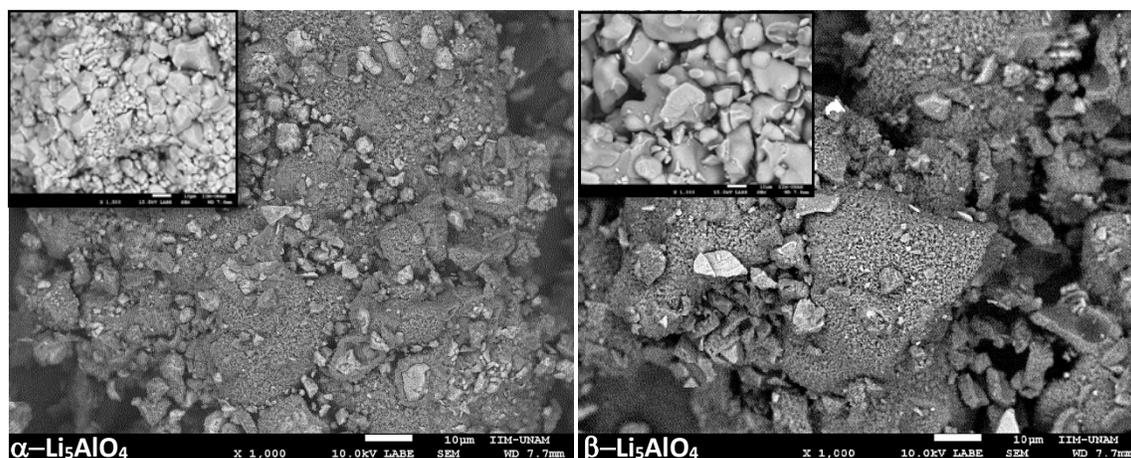


Figura 4.66. Micrografías electrónicas de barrido de las fases  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , productos de las isoterms a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de humedad relativa de 0 a 80 % y de 80 a 0%. La imagen sobrepuesta corresponde a la muestra sin tratamiento térmico en presencia de vapor de agua.

En la figura 4.66 puede observarse para los polimorfos  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  puros, que microestructuralmente sufrieron un cambio importante al término del tratamiento térmico en presencia de vapor de agua, usando  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre, en comparación las muestras

iniciales (imagen sobrepuesta arriba a la izquierda). Las partículas ya no son lisas, ahora se observan como agregados cubiertos por una capa de partículas muy pequeñas, cuyo tamaño es de aproximadamente  $1.0 \mu\text{m}$ . Lo observado puede atribuirse a que la presencia de agua en la superficie de las partículas del cerámico, la vuelve más reactiva, favoreciendo la interacción entre las especies, por lo que se aparecen pequeñas partículas menos densas como producto de la quimisorción.

La figura 4.67 muestra las micrográficas obtenidas para las muestras s-10K- $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , s-10Na- $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , s-10K- $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , y s-10Na- $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , donde al comparar su morfología con las muestras iniciales (imagen sobrepuesta arriba a la derecha), es posible observar cambios, ya no se aprecian las partículas ni los agregados lisos, ahora se observan partículas menos densas sobre la superficie del cerámico. Incluso se puede notar que para las muestras que contienen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se observa la formación de filamentos sobre la superficie del cerámico, de largo aproximado de  $6.0 \mu\text{m}$ ; mientras que para las muestras que contienen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , se observa sobre la superficie del cerámico, partículas poliédricas muy pequeñas de tamaño promedio de  $0.7 \mu\text{m}$ . Este cambio en la morfología, se puede atribuir a que la superficie de las partículas del cerámico, se activaron gracias a la presencia de vapor de agua, lo que favoreció la interacción entre las especies.

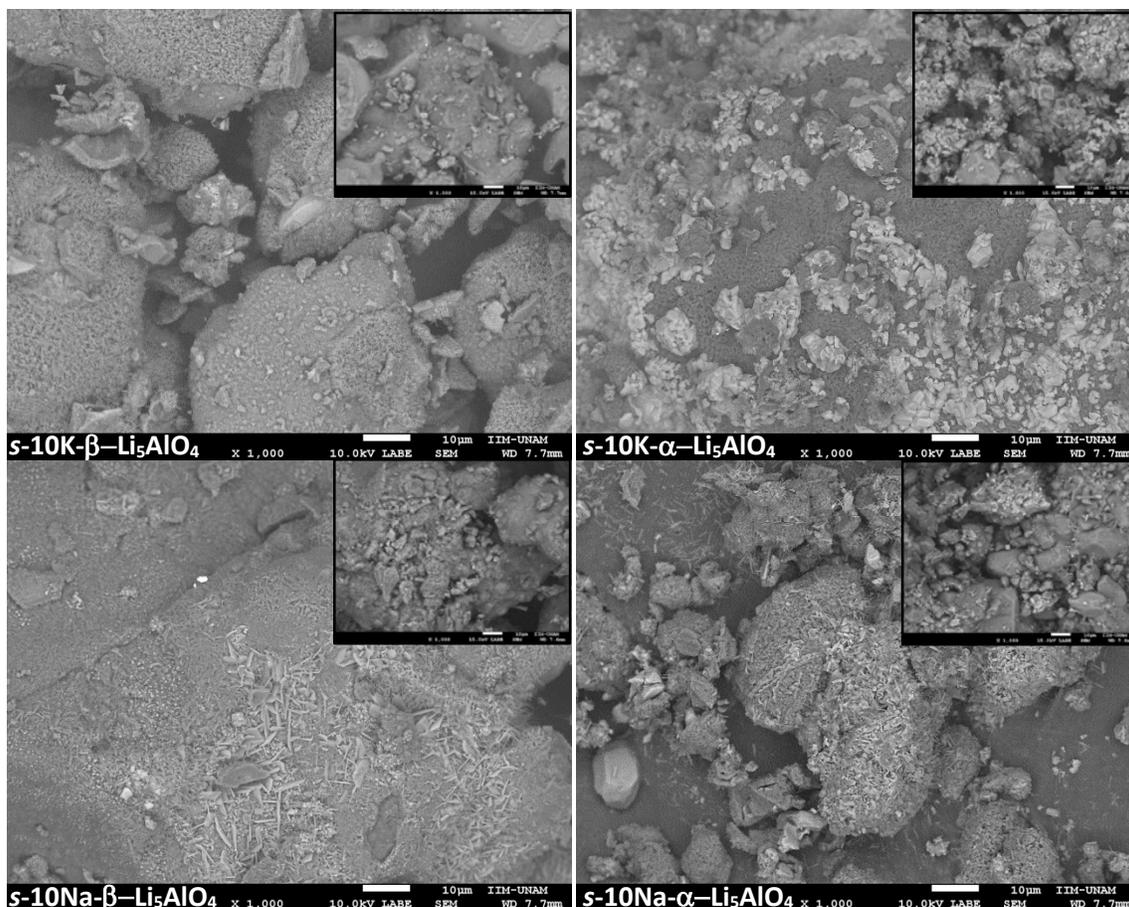


Figura 4.67. Micrografías electrónicas de barrido de las muestras  $s-10K-\alpha$ -,  $s-10Na-\alpha$ -,  $s-10K-\beta$ -, y  $s-10Na-\beta$ - $Li_5AlO_4$ , productos de las isoterms a 70 °C con una rampa de humedad relativa de 0 a 80 % y de 80 a 0%. La imagen incrustada corresponde a la muestra tratamiento térmico en presencia de vapor de agua.

#### 4.3.3 Análisis termogravimétrico isotérmico a porcentajes de humedad relativa fijas, sistema $CO_2-H_2O$ .

Para tratar de entender el comportamiento de  $m-10K-\alpha-Li_5AlO_4$  y  $m-10K-\beta-Li_5AlO_4$  observado en las isoterms obtenidas a 30 y 50 °C, con rampa de humedad relativa, usando  $CO_2$  como gas de arrastre (figuras 4.50, 4.54 y 4.57), se realizaron experimentos isotérmicos con diferentes humedades relativas fijas. En la figura 4.68 se observa para  $m-10K-\alpha-Li_5AlO_4$ , que las isoterms presentan un comportamiento exponencial, que se puede atribuir a los procesos de hidratación, hidroxilación y carbonatación de la muestra. Las isoterms presentaron un incremento en masa como función del porcentaje de humedad relativa. Es notable, que las muestras tratadas a 30 °C con 30, 35, 40 y 45 % de humedad relativa, mostraron un incremento en masa de 2.4, 3.6, 5.4 y

6.4 %, respectivamente; mientras que las muestras tratadas a 50 °C, mostraron un incremento en masa de 3.7, 5.0, 7.6 y 10.8 %, respectivamente. Siendo evidente que las muestras tratadas a 50 °C, presentan una mayor ganancia en masa que las muestras tratadas a 30 °C.

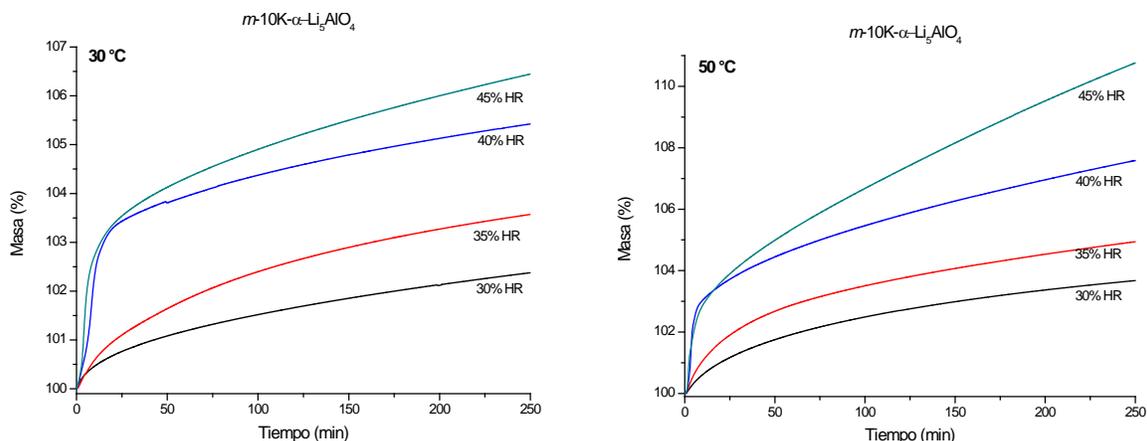


Figura 4.68. Isothermas de las muestras  $m-10K-\alpha-Li_5AlO_4$  a 30 °C y 50 °C tratadas en un sistema a diferentes porcentajes de humedad relativa (30 a 45 %HR).

La figura 4.69 presenta las isothermas para  $m-10K-\beta-Li_5AlO_4$ , donde muestran un comportamiento exponencial (aunque no del todo a 30 °C), que se puede atribuir a los procesos de hidratación, hidroxilación y carbonatación de la muestra. Donde las isothermas presentaron un aumento en masa en función del porcentaje de humedad relativa. Se observa, que las muestras tratadas con una humedad relativa de 35, 40, 45, 50 y 55 % a 30 °C, exhiben una incremento en masa de 3.5, 5.6, 16.1, 29.2 y 37.7 %, respectivamente; mientras que las muestras tratadas a 50 °C, mostraron una incremento en masa de 2.9, 5.0, 20.9, 49.3 y 70.0 %, respectivamente. Siendo evidente que las muestras tratadas a 30 °C, presentan una mucha menor ganancia en masa que las muestras tratadas a 50 °C, especialmente a 50 y 55 % de humedad relativa.

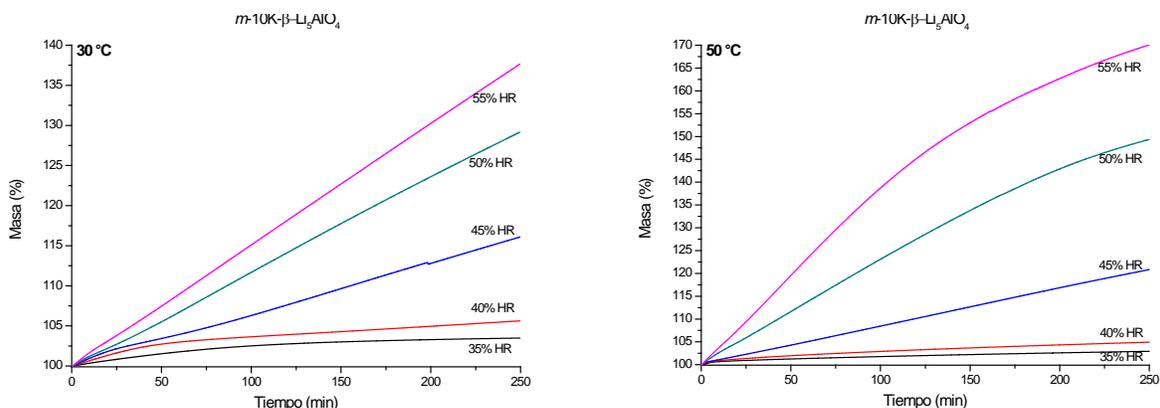


Figura 4.69. Isothermas de las muestras  $m-10K-\beta-Li_5AlO_4$  a 30 °C y 50 °C tratadas en un sistema a diferentes porcentajes de humedad relativa (35 a 55 %HR).

De los resultados anteriores, es posible decir que la humedad relativa es una variable significativa en la sorción, debido a que mientras mayor humedad relativa se tenga en el sistema, mayor será la ganancia en masa alcanzada por el aluminato de litio, comprobando así que la presencia de vapor de agua mejora considerablemente el proceso de quimisorción a bajas temperaturas.

Para comprobar la formación de especies carbonatadas se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los productos de las isoterma anteriores. En la figura 4.70 se presentan los espectros obtenidos para las muestras  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  tratadas a 50 °C; en ellas se observa en la región de 1550 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , los tres picos en 864, 1445 y 1490  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , también es posible observar tres picos en 705, 833 y 1630  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a  $\text{KHCO}_3$ . Asimismo, en la muestra  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  también se observa la banda correspondiente a la humedad presente en el material ( $\sim 3560 \text{ cm}^{-1}$ ), donde además es posible observar que esta banda aumenta conforme incrementa la humedad relativa del experimento isotérmico. Lo que sugiere que la muestra  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  es más higroscópica que la muestra  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ .

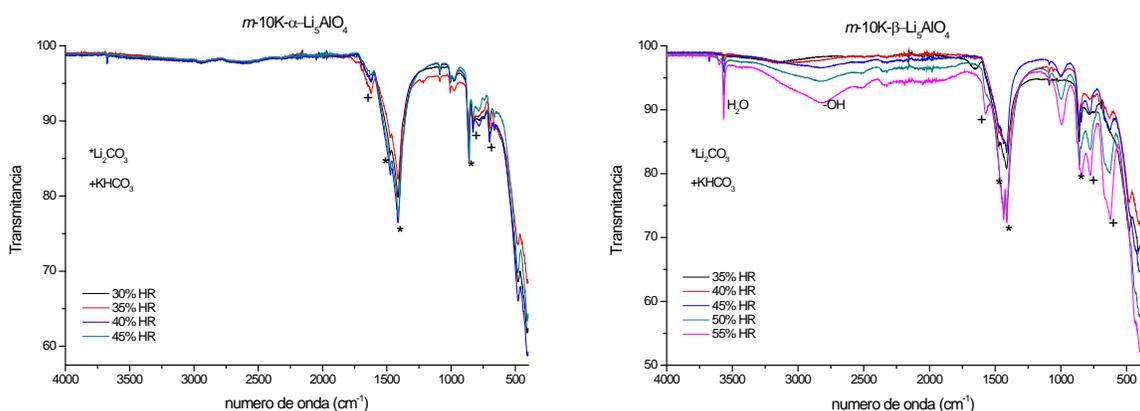


Figura 4.70. Espectro de IR de  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ; obtenidos de los experimentos isotérmicos a 50 °C.

Los espectros de IR obtenidos para las muestras  $m\text{-}10\text{K-}\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $m\text{-}10\text{K-}\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  tratadas a térmicamente a 30 °C, presentan un comportamiento similar al mostrado en la figura 4.70 (muestras tratadas a 50 °C), pero ligeramente atenuado.

## Capítulo 5: CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observó que de ambos polimorfos de aluminato litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) sintetizados vía reacción en estado sólido, la fase  $\beta$  se obtiene pura dentro de los límites de detección de los rayos X, mientras que la fase  $\alpha$  presenta algunas reflexiones de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ya que se carbonata ligeramente en condiciones ambientales. En ambos polimorfos fue posible observar que aunque morfológicamente se ven cambios considerables en las micrografías electrónicas de barrido, el área superficial determinada por adsorción volumétrica de  $\text{N}_2$ , prácticamente no cambia y es muy pequeña ( $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

De los aluminatos de litio conteniendo 3 % y 10 % en masa de sodio o potasio, donde la adición de dichos elementos en forma de carbonatos fue al momento de la síntesis, el análisis por difracción de rayos X confirmó la obtención de las fases de interés  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , pero no se observan reflexiones correspondientes al carbonato de potasio o de sodio añadidos, al menos dentro del límite de detección de los rayos X. Puede observarse a través de las micrografías electrónicas de barrido una diferencia morfológica entre ambas fases, además de aumentar considerablemente su tamaño respecto a las muestras puras. Este incremento es más evidente en la formación de agregados de la fase  $\beta$ , debido a que se produjo un alto grado de sinterización. A pesar del incremento notable en el tamaño de partícula, las propiedades texturales en el caso de la fase  $\alpha$ , prácticamente no varían; caso contrario para la fase  $\beta$ , donde se presenta una ligera disminución en el área superficial, atribuida a la sinterización de los materiales y en consecuencia, a la formación de agregados. De acuerdo con el método de síntesis y el tratamiento térmico utilizado, los resultados de la caracterización del cerámico obtenidos en microscopía electrónica de barrido y el área superficial determinada por adsorción volumétrica de  $\text{N}_2$ , fueron los esperados. De manera conjunta, la caracterización de las muestras indica que la adición del carbonato de potasio o sodio, en principio, no modifica la estructura de los aluminatos de litio,  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , ni la morfología de los mismos.

La quimisorción de  $\text{CO}_2$  de las muestras de  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  con Na o K, se analizó a altas temperaturas. Donde los mejores resultados se observaron para las muestras en las que los carbonatos fueron añadidos mediante mezcla mecánica posterior a la síntesis de las fases puras. En el intervalo de temperaturas comprendido de 660 a 700 °C, la adición de los carbonatos de sodio o potasio, mejora el proceso de captura de  $\text{CO}_2$ . Lo anterior se atribuye a la formación de

fundidos parciales sobre la superficie del cerámico, debido a las mezclas eutécticas formadas por el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  producido durante la quimisorción y el carbonato de sodio o potasio añadido, lo que favorece la captura de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, las fases puras parece ser mejor a altas temperaturas (700–760 °C).

Para los análisis cinéticos, las isothermas fueron ajustadas a los modelos basados en la reacción de primer orden sobre la superficie del cerámico (tiempos cortos), y de quimisorción controlada por el movimiento de la interface desde la superficie hacia el interior del cerámico (tiempos largos). De los cuales, los valores de las constantes cinéticas obtenidas, fueron ajustadas al modelo de Eyring para así obtener los valores de las entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ). De estos valores se deduce que en los procesos de quimisorción directa de  $\text{CO}_2$ , las muestras con carbonato de potasio presentan mayor dependencia de la temperatura que las muestras que contienen carbonato de sodio. En contraste, la quimisorción controlada por procesos de difusión, las muestras con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  exhiben una mayor dependencia de la temperatura que las muestras que contienen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

El análisis de ciclabilidad mostró que los aluminatos de litio conteniendo sodio o potasio, presentan una dramática disminución después del primer ciclo. Sin embargo, para las muestras del polimorfo  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , la quimisorción de  $\text{CO}_2$  comienza a aumentar poco a poco, hasta que alcanza una estabilidad después de diez ciclos. Para el caso de las muestras del polimorfo  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , después de siete ciclos se mejora y estabiliza su capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, la muestras puras de los aluminatos de litio, reducen gradualmente su capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$  durante los procesos de multiciclo, por lo que es evidente que la capacidad de quimisorción en las muestras que contienen Na o K, para ambas fases, son más estables que las muestra puras después de veinte ciclos; por lo que presentan un comportamiento cíclico de quimisorción/desorción de  $\text{CO}_2$  estable después de varios ciclos. Por lo tanto, estos materiales podrían ser considerados como buenos candidatos para los procesos multiciclo en la quimisorción de  $\text{CO}_2$ .

Se sabe que los aluminatos de litio  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , no son capaces de capturar  $\text{CO}_2$  a bajas temperaturas en condiciones secas, no obstante, en condiciones de humedad, reaccionan con el vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  formando especies hidroxiladas capaces de reaccionar con  $\text{CO}_2$ , formando  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y propiciando de esta manera la captura de  $\text{CO}_2$  a bajas temperaturas (30 °C a 70 °C). Cuando se realizó el estudio del proceso de hidratación en las muestra dopadas, utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre, se

observó que la sorción de  $\text{H}_2\text{O}$  mejoró considerablemente; haciendo evidente que al estar presente el  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , debido a su naturaleza higroscópica, promueve una mayor capacidad de sorción de  $\text{H}_2\text{O}$  presente en el sistema. Sin embargo, cuando estos experimentos se realizaron en atmósfera de  $\text{CO}_2$ , en presencia de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ , la quimisorción fue buena, aunque no superior a las presentadas por las fases puras.

Finamente, se puede decir que la posible aplicación de cada muestra puede depender de la temperatura en la cual se requiera su estudio, pues en general las muestras dopadas son buenos candidatos para la captura de  $\text{CO}_2$  en un amplio intervalo de temperaturas.

## Capítulo 6: REFERENCIAS

- [1] Espino, G. *Fundamento de Evaluación de Impacto Ambiental*. Banco Interamericano de desarrollo- BID. Centro de estudios para el desarrollo- CED. Ed. Virginia Alzina y Guillermo Espinoza. Chile, **2001**.
- [2] Manahan, S. E. *Introducción a la química ambiental*. Universidad Nacional Autónoma de México. Ed. Reverté, México, **2007**.
- [3] Pfeiffer, H. Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization. In: ACS Symposium Series, Hu, Y. H. Ed., American Chemical Society: Washington, DC. **2010**, 1056, 233–253.
- [4] Grover, M., Maheswaria, M., Desai, S., Gopinath, K.A. Elevated CO<sub>2</sub>: Plant associated microorganisms and carbon sequestration. *Applied Soil Ecology* **2015**, 95, 73–85.
- [5] <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends> consultada el 7 de agosto de 2015.
- [6] Pera-Titus, M. Porous Inorganic Membranes for CO<sub>2</sub> Capture: Present and Prospects. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 1413–1492.
- [7] Leung, D. Y. C., Caramanna, G., Maroto-Valer, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable Sustainable Energy Rev* **2014**, 39, 426–443.
- [8] Qiang, W.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A.; CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 42–55.
- [9] Pires, J. C. M., Martins, F. G., Alvim-Ferraz, M. C. M., Simoes, M. Recent Developments on Carbon Capture and Storage: An Overview. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, 89, 1446–1460.
- [10] *Protocolo de Kioto* de la Convención Marco de la Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. **1997** (en vigor a partir de 2005)
- [11] Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W.; Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem* **2009**, 2, 796–854.
- [12] D’Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R.; Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2–27.
- [13] Spigarelli, B. P., Kawatra, S.K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2013**, 1, 69–87.

- [14] Gargiulo, N., Pepe, F. and Caputo, D. CO<sub>2</sub> Adsorption by Functionalized Nanoporous Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 1–12.
- [15] Moliner, M., Martínez, C., Corma, A. Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2–22.
- [16] Bell, D. A., Towler, B. F., Fan, M. Coal Gasification and Its Applications. Elsevier Inc. Oxford. **2011**.
- [17] Wang, J., Huang, L., Yang, R., Zhang, A., Wu, J., Gao, Y., Wang, Q., O'Hare, D., Zhong, Z. Recent Advances in Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture and New Development Trends. *Energy & Env. Sci.* **2014**, *7*, 3478–3518.
- [18] Cheung, O. and Hedin, N. Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO<sub>2</sub> separation from flue gas. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 14480–14494.
- [19] Chen, Z., Deng, S., Wei, H., Wang, B., Huang, J. and Yu, G. Activated carbons and amine-modified materials for carbon dioxide capture – a review. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2013**, *7*, 326–340.
- [20] Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P. Poston, J. A. Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon. *Energy & Fuels*, **2001**, *15*, 279–284.
- [21] Miyata, S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-I: The systems Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup> and Zn<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup> *Clays and Clay Minerals* **1975**, *23*, 369–375.
- [22] Miguel, C.V., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Ferreira, A.F.P., Rodrigues, A.E., Mendes, A., Madeira, L.M. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *127*, 202–211.
- [23] Martunus, Othman, M.R., Fernando, W. J. N. Elevated temperature carbon dioxide capture via reinforced metal hydrotalcite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *138*, 110–117.
- [24] Martunus, Helwani, Z., Wihebb, A. D., Kim, J., Othman, M.R., Improved carbon dioxide capture using metal reinforced hydrotalcite under wet conditions. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* **2012**, *7*, 127–136.
- [25] Yong, Z., Rodrigues, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Convers. Manage.* **2002**, *43*, 1865–1876.
- [26] Kenarsari, S.D., Yang, D., Jiang, G., Zhang, S., Wang, J., Russell, A.G., Wie, Q., Fan, M. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 22739–22773.

- [27] Sabouni, R., Kazemian, H., Rohani, S. Carbon dioxide capturing technologies: a review focusing on metal organic framework materials (MOFs). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 5427–5449.
- [28] Zhou, H.-C., Long, J. R., Yaghi, O.M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–674.
- [29] Li, J.-R., Sculley, J., Zhou, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- [30] Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T.-H., Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.
- [31] Li, J. R., Mab, Y., McCarthy, M. C., Sculley, R., Yu, J., Jeong, H.-K., Balbuena, P. B., Zhou, H.-C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1791–1823.
- [32] Rochelle, G.T. Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture. *Science* **2009**, *325*, 1652–1654.
- [33] Kumar, S., Saxena, S. K. A comparative study of CO<sub>2</sub> sorption properties for different oxides. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **2014**, *3*, 30–44.
- [34] Nakagawa K., Ohashi T., A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1344–1346.
- [35] Venegas, M. J., Fregoso-Israel E.; Escamilla, R.; Pfeiffer, H.; Kinetic and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the Particle Size Effect. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2407–2412.
- [36] Pfeiffer, H., Bosch, P. Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate (Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1704–1710.
- [37] Tabaris, F. L. Lithium Technology, Performance and Safety. Nova Science Publishers. New York. **2013**.
- [38] Xiong, R., Ida, J., Lin, Y. S. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4377–4385.
- [39] Ida, J., Lin, Y. S. Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate. *Environ. Sci. Tech.* **2003**, *37*, 1999–2004.
- [40] Ida, J., Xiong, R., Lin, Y. S. Synthesis and CO<sub>2</sub> sorption properties of pure and modified lithium zirconate. *Separ. Purif. Tech.* **2004**, *36*, 41–51.

- [41] Nakagawa, K., Ohashi, T. A Reversible Change between Lithium Zirconate and Zirconia in Molten Carbonate. *Electrochem.* **1999**, *67*, 618–621.
- [42] Fauth, D. J., Frommell, A., Hoffman, J. S., Reasbeck, R. P., Pennline, H. W. Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Processing Tech.* **2005**, *86*, 1503–1521.
- [43] Hwang, K. S., Lee, Y. H., Hwangbo, S. Preparation of lithium zirconate nanopowder prepared by electrostatic spraying for CO<sub>2</sub> sorbent. *Mater. Sci. Poland* **2007**, *25*, 969–975.
- [44] Nair, B. N., Yamaguchi, T., Kawamura, H. Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 68–74.
- [45] Yi, K. B.; Eriksen, D. Ø. Low Temperature Liquid State Synthesis of Lithium Zirconate and its Characteristics as a CO<sub>2</sub> Sorbent. *Separ. Sci. Tech.* **2006**, *41*, 283–296.
- [46] Ochoa-Fernández, E., Rusten, H. K., Jakobsen, H. A., Rønning, M., Holmen, A, Chen, D. Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation. *Catal. Today* **2005**, *106*,41–46.
- [47] Ochoa-Fernández, E., Rønning, M., Grande, T., Chen, D. Nanocrystalline Lithium Zirconate with Improved Kinetics for High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1383–1385.
- [48] Ochoa-Fernández, E., Rønning, M., Grande, T., Chen, D. Synthesis and CO<sub>2</sub> Capture Properties of Nanocrystalline Lithium Zirconate *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6037–6046.
- [49] Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M., Yu, X., Grande, T., Chen, D. Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO<sub>2</sub> Capture Properties *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 434–442.
- [50] Nair, B. N.; Burwood, R. P., Goh V. J., Nakagawa, K., Yamaguchi, T. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation *Prog. Mater. Sci.*, **2009**, *54*, 511–541.
- [51] Yin, X. S., Zhang Q. H., Yu, J. G. Three-Step Calcination Synthesis of High-Purity Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> with CO<sub>2</sub> Absorption Properties. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2844–2850
- [52] Okumura, T., Enomoto, K., Togashi, N., Oh-Ishi, K. CO<sub>2</sub> Absorption Reaction of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> studied by the Rate Theory using Thermogravimetry. *J. Ceram. Soc. Japan* **2007**, *115*, 491–497.
- [53] Escobedo-Bretado, M., Guzmán-Velderrain, V., Lardizabal-Gutierrez, D. A new synthesis route to Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> as CO<sub>2</sub> catalytic/sorbent. *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 863–867.

- [54] Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. Three-Step Calcination Synthesis of High-Purity  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  with  $\text{CO}_2$  Absorption Properties *J. Chem. Eng. Japan* **2004**, *37*, 772–777.
- [55] Khomane, R. B., Sharma, B., Saha, S., Kulkarni, B. D. Reverse microemulsion mediated sol–gel synthesis of lithium silicate nanoparticles under ambient conditions: Scope for  $\text{CO}_2$  sequestration *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 3415–3418.
- [56] Kato, M.; Nakagawa, K. New series of lithium containing complex oxides, lithium silicates, for application as a high temperature  $\text{CO}_2$  absorbent. *J. Ceram. Soc. Japan* **2001**, *109*, 911–914.
- [57] Kato, M., Nakagawa, K., Essaki, K., Maezawa, Y., Takeda, S., Kogo, R., Hagiwara, Y. Novel  $\text{CO}_2$  Absorbents Using Lithium-Containing Oxide *Inter. J. Appl. Ceram. Tech.* **2005**, *2*, 467–475.
- [58] Kato, M.; Maezawa, Y., Takeda, S., Hagiwara, Y., Kogo, R., Semba, K., Hamamura, M. Pre-combustion  $\text{CO}_2$  Capture Using Ceramic Absorbent And Methane Steam Reforming. *Key Eng. Mater.* **2006**, *317–318*, 81–84.
- [59] Kato, M., Yoshikawa, S., Nakagawa, K. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *J. Mater., Sci. Lett.* **2002**, *21*, 485–487.
- [60] Tsumura, N., Kuramoto, A., Shimamoto, Y., Aono, H. Sadaoka, Y. Thermal Stability of Sodium Aluminum Silicates with and without Alkali Carboantes. *J. Ceram. Soc. Japan* **2005**, *113*, 269–274.
- [61] Gauer, C.; Heschel, W. Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 2405–2409.
- [62] Rodríguez, M. T.; Pfeiffer, H. Sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ): A thermo-kinetic analysis of its  $\text{CO}_2$  chemical sorption *Thermochimica Acta* **2008**, *473*, 92–95.
- [63] Yamaguchi, T., Niitsuma, T., Nair, B. N., Nakagawa, K. Lithium silicate based membranes for high temperature  $\text{CO}_2$  separation. *J. Mem. Sci.* **2007**, *294*, 16–21.
- [64] Kalinkin, A. M., Kalinkina, E. V., Zalkind, O. A., Makarova, T. I. Mechanochemical interaction of alkali metal metasilicates with carbon dioxide: 1. Absorption of  $\text{CO}_2$  and phase formation. *Colloid J.* **2008**, *70*, 33–41.
- [65] Kalinkin, A. M., Kalinkina, E. V., Zalkind, O. A. Mechanochemical interaction of alkali metal metasilicates with carbon dioxide: 2. The influence of thermal treatment on the properties of activated samples. *Colloid J.* **2008** *70*, 42–47.

- [66] Mejía-Trejo, V. L., Fregoso-Israel, E., Pfeiffer, H. Textural, Structural, and CO<sub>2</sub> Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium (Li<sub>4-x</sub>Na<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>) *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7171–7176.
- [67] Qi, Z., Daying, H., Yang, L., Qian, Y., Zibin, Z. Analysis of CO<sub>2</sub> Sorption/Desorption Kinetic Behaviors and Reaction Mechanisms on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. *AIChE Journal* **2013**, *59*, 901–911.
- [68] Durán-Muñoz, F., Romero-Ibarra, I.C., Pfeiffer, H. Analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption reaction mechanism in lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>): a new option for high temperature CO<sub>2</sub> capture. *J Mater Chem A* **2013**, *1*, 3919–3925.
- [69] López-Ortiz, A., Perez-Rivera, N. G., Reyes, A., Lardizabal-Gutierrez, D. Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides. *Separ. Sci. Tech.* **2005**, *39*, 3559–3572.
- [70] Alcérreca-Corte, I., Fregoso-Israel, E., Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> Absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6520–6525.
- [71] Zhao, T., Ochoa-Fernández, E., Rønning, M., Chen, D. Preparation and High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture Properties of Nanocrystalline Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3294–3301.
- [72] Palacios-Romero, L. M., Pfeifer, H. Lithium Cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>): A New Possible Ceramic Material for CO<sub>2</sub> Chemisorption. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 862–863.
- [73] Palacios-Romero, L. M., Lima, E., Pfeifer, H. Structural Analysis and CO<sub>2</sub> Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates (Li<sub>2+x</sub>CuO<sub>2+x/2</sub>) *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 193–198.
- [74] Matsukura, Y., Okumura, T., Kobayashi, R., Oh-ishi, K. Synthesis and CO<sub>2</sub> Absorption Properties of Single-phase Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> as a CO<sub>2</sub> Absorbent. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 966–967.
- [75] Kato, M., Essaki, K., Nakagawa, K., Suyama, Y., Terasaka, K. CO<sub>2</sub> Absorption Properties of Lithium Ferrite for Application as a High-Temperature CO<sub>2</sub> Absorbent. *J. Ceram. Soc. Japan* **2005**, *113*, 684–686.
- [76] Yanase, I., Kameyama, A., Kobayashi, H. CO<sub>2</sub> absorption and structural phase transition of α-LiFeO<sub>2</sub>. *J. Ceram. Soc. Japan* **2010**, *118*, 48–51.
- [77] Togashi, N., Okumura, T., Oh-ishi, K. Synthesis and CO<sub>2</sub> Absorption Property of Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> as a Novel CO<sub>2</sub> Absorbent. *J. Ceram. Soc. Japan* **2007**, *115*, 324–328.
- [78] Ueda, S., Inoue, R., Sasaki, K., Wakuta, K., Ariyama, T. CO<sub>2</sub> Absorption and Desorption Abilities of LiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Compounds. *ISIJ Inter.* **2011**, *51*, 530–537.

- [79] Ávalos-Rendón, T., Casa-Madrid, J., Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates ( $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ): A New Option for the  $\text{CO}_2$ . Absorption *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6919–6923.
- [80] Ávalos-Rendón, T., Pfeiffer, H. High  $\text{CO}_2$  Chemisorption in  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  at Low Temperatures (30–80 °C): Effect of the Water Vapor Addition. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 3110–3114.
- [81] Ávalos-Rendón, T., Lara, V. H., Pfeiffer, H.  $\text{CO}_2$  Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs ( $\alpha\text{-}$  and  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ). *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51* (6), 2622–2630.
- [82] Ávalos-Rendón, T. L.; Pfeiffer, H. Evidence of  $\text{CO}_2$  Chemisorption at High Temperature in Lithium Gallate ( $\text{Li}_5\text{GaO}_4$ ). *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 504–505.
- [83] Roman-Tejeda, A., Pfeiffer, H.  $\alpha \rightarrow \gamma$  Lithium borate phase transition produced during the  $\text{CO}_2$  chemisorption process. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *110*, 807–811.
- [84] Yin, X.S., Song, M., Zhang, Q.H., Yu, J.G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6593–6598.
- [85] Mosqueda, H. A., Vazquez, C., Bosch, P., Pfeiffer, H. Chemical Sorption of Carbon Dioxide ( $\text{CO}_2$ ) on Lithium Oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ). *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2307–2310.
- [86] Martínez-dlCruz, L., Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* Effect of Oxygen Addition on the Thermokinetic Properties of  $\text{CO}_2$  Chemisorption on  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9038–9042.
- [87] Ortiz-Landeros, J., Ávalos-Rendón, TL., Gómez-Yáñez, C., Pfeiffer, H. Analysis and perspectives concerning  $\text{CO}_2$  chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108*, 647–655.
- [88] Mosqueda-Rodríguez, R., Pfeiffer, H. Thermokinetic Analysis of the  $\text{CO}_2$  Chemisorption on  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, *114*, 4535–4541.
- [89] Xiao, Q., Liu, Y., Zhong, Y., Zhu, W. A citrate sol–gel method to synthesize  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  nanocrystals with improved  $\text{CO}_2$  capture properties. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3838–3842.
- [90] Ortiz-Landeros, J., Martínez-dlCruz, L., Gómez-Yáñez, G., Pfeiffer, H. Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) *Thermochimica Acta* **2011**, *515*, 73–78.
- [91] Santillan-Reyes, G., Pfeiffer, H. Analysis of the  $\text{CO}_2$  capture in sodium zirconate ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ). Effect of the water vapor addition. *Inter. J. Greenhouse Gas Control.* **2011**, *5*, 1624–1629.

- [92] Rodríguez-Mosqueda, R., Pfeiffer, H. High CO<sub>2</sub> Capture in Sodium Metasilicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) at low Temperatures (30–60 °C) through the CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13452–13461.
- [93] Lara-García, H. A., Alcántar-Vázquez, B., Duan, Y., Pfeiffer, H. Water steam effect during high CO<sub>2</sub> chemisorption in lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) at moderate temperatures: experimental and theoretical evidence *RSC Adv.*, 2015, *5*, 34157–34165.
- [94] Martínez-dlCruz, L., Pfeiffer, H. Toward Understanding the Effect of Water Sorption on Lithium Zirconate (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) during Its Carbonation Process at Low Temperatures *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9453–9458.
- [95] Inoue, R.; Ueda, S., Wakuta, K., Sasaki, K., Ariyama, T. Thermodynamic Consideration on the Absorption Properties of Carbon Dioxide to Basic Oxide. *ISIJ Inter.* **2010**, *11*, 1532–1538.
- [96] Cook, L. P.; Plante, E. R. Phase Diagram of the System Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ceram. Trans.* **1992**, *27*, 193–222.
- [97] Kulkarni, N. S., Besmann, T. M., Spear, K. E. Thermodynamic Optimization of Lithia–Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 4074–4083.
- [98] Follstaedt, D. M.; Biefeld, R. M. Nuclear-magnetic-resonance study of Li<sup>+</sup> motion in lithium aluminates and LiOH. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 5928–5937.
- [99] Raistrick, I. D., Ho, C., Huggins, R. A. *Mat. Res. Bull.* **1976**, *11*, 953–958.
- [100] Stewner, V. F., Hoppe, R. Zur Kristallstruktur von α–Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *380*, 241–243.
- [101] Ávalos-Rendón, T. L. Tesis de Doctorado Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, 2012.
- [102] Stewner, V. F., Hoppe, R. Zur Kristallstruktur von β–Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *381*, 149–160.
- [103] Seggiani, M., Puccini, M., Vitolo, S. High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 741–748.
- [104] Pannocchia, G., Puccini, M., Seggiani, M., Vitolo, S. Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO<sub>2</sub> Using Lithium Zirconate Based Sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 6696–6706.
- [105] Olivares-Marín, M., Drage, T., Maroto-Valer, M. Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2010**, *4*, 623–629.

- [106] Romero-Ibarra, I. C., Durán-Muñoz, F., Pfeiffer, H. Influence of the K-, Na- and K-Na-carbonate additions during the CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>) *Greenhouse Gas Sci. Technol.* **2014**, 4, 145–154.
- [107] Eitel, W., Skalik, W. Some double carbonates of alkali and earth alkali. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, 183, 263–286.
- [108] Pfeiffer, H., Knowles, K. M. Reaction mechanisms and kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 2433–2443.
- [109] McCash, E.M. *Surface Chemistry* Ed. Oxford University Press. Gran Bretaña, **2002**.
- [110] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* Ed. Kluwer Academic Publishers. Holanda, **2004**, 11–49.
- [111] Alcántar-Vázquez B., Díaz, C., Romero-Ibarra, I., Lima, E., Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> Structural and CO<sub>2</sub> Chemisorption Analyses on Na<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 16483–16491.
- [112] Zagorowsky, G.M., Prihod'ko, G.P., Ogenko, V.M., Koval'chuk, G.K. Investigation of Kinetics of Solid-phase Synthesis of Lithium Orthosilicate. *J. Therm. Anal. Calorimetry.* **1999**, 55, 699–705.
- [113] De Bruijn, T.J.W., De Jong, W.A., Van Den Berg, P.J. Kinetic Parameters in Avrami-Erofeev Type Reactions from Isothermal and Non-Isothermal Experiments. *Thermochim. Acta.* **1981**, 45, 315–325.
- [114] Asencio, I., Dorado, F., Sánchez, P., Lobato, J. Calculation of Kinetic Parameters for Crystallization Processes. *Chem. Educator.* **2002**, 7, 19–22.
- [115] Castellan, G. W. *Fisicoquímica*. Pearson Education. México **1987**.
- [116] Atkins, P., De Paula, J. *Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company. New York **2007**.
- [117] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. E.U. A. **2008**.
- [118] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & App. Chem.*, **1985**, 57, 603–619.
- [119] Martínez-dlCruz, L., Pfeiffer, H. Microstructural Thermal Evolution of the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Phase Produced during a Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 9675–9680.

# CO<sub>2</sub> chemisorption and cyclability analyses in $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>: effects of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition

**M. Teresa Flores-Martínez and Heriberto Pfeiffer**, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, México DF, Mexico

**Abstract:** Lithium aluminate ( $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>) was synthesized and mixed with potassium carbonate or sodium carbonate. The addition of these alkaline carbonates was produced during or after the synthesis process. The CO<sub>2</sub> chemisorption was evaluated using dynamic, isothermal, and cyclic thermogravimetric analyses. The presence of the K or Na in  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> changes the sorption properties in a wide temperature range. K- and Na-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples, when the alkaline carbonates were added 10 wt% presented better CO<sub>2</sub> capture properties, capturing 37–39 wt% at 660 °C and ~50 wt% at 710 °C, for doped samples prepared mechanically or synthetically, respectively. The results revealed that the weight gained on  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> mixed with K- or Na-carbonates was attributed to the formation of the eutectic phases. These materials would be suitable for CO<sub>2</sub> capture over a wide temperature range depending on the application process. Nevertheless, the cyclic experiments showed important variations in their respective efficiencies, depending on the temperature. © 2015 Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd

**Keywords:** chemisorption; CO<sub>2</sub> capture; thermal analysis

## Introduction

It is well known that human activities contribute significantly to the increase in the atmospheric concentration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and other greenhouse gases (GHGs), which contributes to further global warming.<sup>1–4</sup> In this way, there are different alternatives such as energy efficiency improvements, substitution of low or non-carbon fuels.<sup>2</sup> Most efforts are focused mainly on reducing the amount of CO<sub>2</sub> emitted to the atmosphere.<sup>4–6</sup> The success of these issues depends on the design and development of new materials with good CO<sub>2</sub> capture properties. In

general, a large sorption capacity, adequate kinetics, cyclability, stability, and a wide thermal operation range could define the ideal perfect capture material.<sup>7</sup> Thus, it different kinds of materials as potential CO<sub>2</sub> captors had been proposed, such as membranes,<sup>8,9</sup> zeolites,<sup>10,11</sup> activated carbons,<sup>9,11–13</sup> hydrotalcites,<sup>14,15</sup> metal–organic frameworks (MOFs),<sup>9</sup> amine-based adsorbents,<sup>9,13</sup> alkaline oxides and earth alkaline oxides,<sup>16,17</sup> among others. However, CO<sub>2</sub> capture capacity in these materials is not good enough, and several of these materials cannot be regenerated.

Among alkaline ceramics, Nakagawa and Ohashi<sup>18</sup> showed that lithium metazirconate (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) was able

Correspondence to: Heriberto Pfeiffer, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, México DF, Mexico. E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx

Received February 4, 2015; revised June 28, 2015; accepted July 7, 2015

Published online at Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI: 10.1002/ghg.1526



to trap CO<sub>2</sub> at high temperatures (400 °C–600 °C), presenting a great advantage because the combustion gas flow does not have to be cooled, and that CO<sub>2</sub> can be removed thermally or chemically regenerating the lithium ceramic. Since then, other lithium and sodium ceramics have been tested as CO<sub>2</sub> captors.<sup>16–50</sup> However, the ceramics most extensively studied are the lithium zirconates,<sup>18,21–29</sup> the lithium silicates<sup>20,28,30–40</sup> and the sodium zirconate.<sup>26,27</sup> Other lithium ceramics tested as possible CO<sub>2</sub> captors are lithium cuprate,<sup>41,42</sup> lithium ferrite,<sup>43,44</sup> lithium titanate,<sup>45,46</sup> and lithium aluminates (LiAlO<sub>2</sub> and Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>).<sup>47,48</sup>

Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> seems to be able to trap CO<sub>2</sub> chemically, in the temperature range from 200 to 700 °C.<sup>47</sup> Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> has two polymorphs, at low and high temperatures,  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, and the  $\alpha$ → $\beta$  structural transition occurs at around 780 °C. Although, Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> has a CO<sub>2</sub> theoretical chemisorption of 15.9 mmol/g, experimentally it has been reported chemisorptions of 15.3 and 12.1 mmol/g for the  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> phases, respectively.<sup>48</sup> Furthermore, when Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> reacts with CO<sub>2</sub>, LiAlO<sub>2</sub> is produced. This secondary phase does not react with CO<sub>2</sub> due to thermodynamic factors. However, when LiAlO<sub>2</sub> is contained in the external shell, it promotes the lithium diffusion into the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-LiAlO<sub>2</sub> external shell at temperatures higher than 600 °C.<sup>51</sup>

Some of the lithium ceramics, previously mentioned, have been doped adding different carbonates such as K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,<sup>2,52</sup> MgCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>.<sup>52</sup> The addition of these carbonates favors the formation of eutectic phases on the carbonate external shell, improving the CO<sub>2</sub> chemisorption kinetics and efficiencies, compared with their respective alkali pure ceramics.<sup>2,19,21,27,45–55</sup> Thus, the aim of the present work was to produce K- or Na-doped Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples, as these mixtures would improve the CO<sub>2</sub> chemisorption rates due to the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eutectic phase formations, resulting in a partial molten shell that facilitates the CO<sub>2</sub> diffusion throughout the external shell.

## Experimental

The  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> phase was synthesized using a solid-state reaction that employs lithium oxide (Li<sub>2</sub>O, Aldrich, St. Louis, MO, USA) and gamma alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Powders were mechanically mixed, pressed into pellets (2.5 tons/cm<sup>2</sup>) and heated under different thermal conditions. The  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> pellets were heated

to 500 °C for 24 h and slowly cooled down to room temperature. After the thermal treatment the  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> pellets were pulverized.<sup>48</sup> To obtain pure  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, 30 mol% excess of lithium was used, as lithium tends to sublime.<sup>56</sup> The formation of  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> phase was confirmed by powder X-ray diffraction (XRD, data not shown). However, very small peaks corresponding to lithium carbonate were found in the  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> sample. After the  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> synthesis, powder was mechanically mixed with 10 wt% of potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aldrich) or sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aldrich, St. Louis, MO, USA). These samples were labeled as *m*-K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and *m*-Na- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. Additionally, Na- and K-doped  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples were synthesized by a solid-state reaction, adding 10 wt% of potassium or sodium carbonates during the synthesis process mentioned above. In these cases, the samples were labeled with an initial *s*- instead of *m*-. Again, the XRD patterns fitted to the  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> phase (data not shown).

After the synthesis and structural characterization all the samples were analyzed by N<sub>2</sub> adsorption-desorption analysis and different thermal analyses. N<sub>2</sub> isotherms were performed using a Minisorp II instrument (BEL-Japan, Osaka, Japan) at 77 K. Samples were previously degassed at room temperature for 24 h in a vacuum. The BET model was used to determine the sample's surface area.<sup>57–59</sup>

Different thermal analyses were performed using TGA and DSC equipments. The thermobalance used was a Q500HR instrument, from TA Instruments. Initially, a set of samples was dynamically heated from room temperature to 900 °C at 5 °C/min, using a saturated CO<sub>2</sub> flow (60 mL/min, Praxair, grade 3.0). Subsequently, the samples were tested isothermally at different temperatures (from 400 to 700 °C) in presence of the same CO<sub>2</sub> flow. For the isothermal experiments, each sample was heated to the corresponding temperature into a N<sub>2</sub> flux (Praxair, grade 4.8). Then, once the temperature was reached, the gas was switched from N<sub>2</sub> to CO<sub>2</sub>. Regenerability tests were conducted under the uptake conditions in a CO<sub>2</sub> atmosphere (700 °C for 20 min, 60 mL/min) and the desorption conditions in a N<sub>2</sub> atmosphere (750 °C for 20 min, 60 mL/min).

Differential scanning calorimetry (DSC) experiments were performed using a DSC equipment from Instruments Specialists Incorporated (Twin Lakes, WI, USA). Different Li-K and Li-Na carbonate mixtures were heated from room temperature to 600 °C at 20 °C/min, into a N<sub>2</sub> atmosphere. Then, the mixture

were cooled down to 200 °C and reheated from 200 °C to 600 °C at the same rate, in order to elucidate the fusion temperature of each eutectic mixture.

## Results and discussion

CO<sub>2</sub> capture preliminary experiments were performed by adding different quantities of potassium or sodium carbonates (3, 10 or 20 wt%). The addition was produced during or after the  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> synthesis processes. Then, these samples were analyzed thermogravimetrically in the presence of a CO<sub>2</sub> flux (data not shown). The dynamic thermograms showed that the best conditions were presented when 10 wt% of the corresponding carbonate was added, in the temperature range of 400 to 700 °C. Based in these results, only the Na- and K-doped  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> results are presented here.

The surface area of the pristine  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> sample was determined using the BET model. The obtained value was 0.8 m<sup>2</sup>/g. Furthermore, in the K- and Na-doped lithium aluminates synthesized cases, the surface areas were 0.8 and 0.6 m<sup>2</sup>/g, respectively. As it can be seen, the surface area of the ceramic tended to decrease by the K and Na addition. It must be mentioned that, in any case, the surface area is considerably low (>1 m<sup>2</sup>/g), so it should not influence the CO<sub>2</sub> capture.

After the textural characterization, the CO<sub>2</sub> capture was evaluated in all these samples. It has been reported that Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> chemisorbs CO<sub>2</sub> according to the following reaction, which is independent of the Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> crystalline phase:



Initially the CO<sub>2</sub> chemisorption capacities of both Na- and K-doped  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples (prepared mechanically or synthetically) were analyzed in the presence of a CO<sub>2</sub> flux. Figure 1 shows the dynamic thermograms of these samples and their comparison with the pristine  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. In the pure  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> case, the dynamic thermogram clearly shows two different processes. First, between 180 and 407 °C, there is an initial weight increment of 8.5 wt%, which corresponds to the superficial CO<sub>2</sub> chemisorption process. Then, at higher temperatures (510–798 °C) occurred the second processes, where the weight increment was equal to 39.8 wt% and it corresponds to CO<sub>2</sub> chemisorption process through the ceramic bulk, which is produced once different diffusion

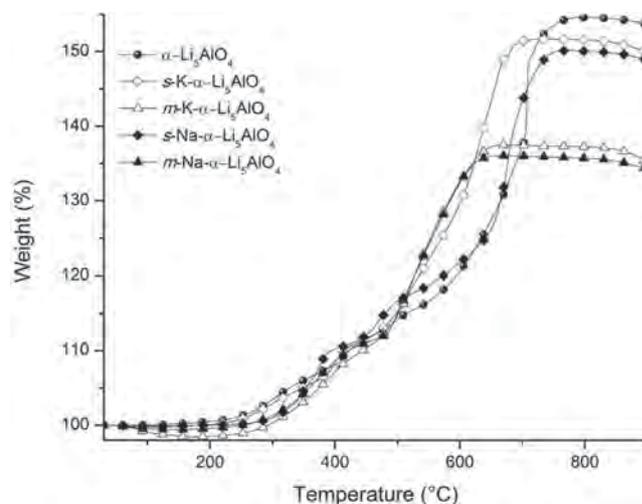


Figure 1. Comparative dynamic thermogravimetric analyses of Na- and K-containing  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples with pure  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> sample into a CO<sub>2</sub> flux.

processes are thermally activated. So, the total weight increase was 54.6 wt%. Similar thermal trends have already been observed for other lithium ceramics.<sup>40,41,45,47,49,60,61</sup>

Then, all the Na- and K-doped  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples lost some weight between 30 and 200 °C, which can be associated to dehydration and dehydroxylation processes, induced by the sodium or potassium carbonates presence. However, in the *s*-K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and *s*-Na- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples, the weight loss is almost imperceptible, while it is more pronounced in the sample where the K and Na were added mechanically. It should be simply explained as a consequence of the K and Na surface availabilities, as in the synthesis cases these two elements may be located into the Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> material.

After the dehydroxylation process, doped samples presented similar CO<sub>2</sub> chemisorption trends with slight temperature variations. Initially, there were superficial CO<sub>2</sub> chemisorption reactions, which were continued at higher temperatures once the diffusion processes were thermally induced. Nevertheless, most of the doped samples presented slight increases at moderate temperatures (380–425 °C, between the superficial and bulk CO<sub>2</sub> chemisorptions). All the temperature variations and the third weight increase at moderate temperatures must be associated to the K- or Na-doping processes. In addition, something else must be pointed out. While the *s*-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples presented similar final weight increments than Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (~50 wt%), the *m*-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples did not

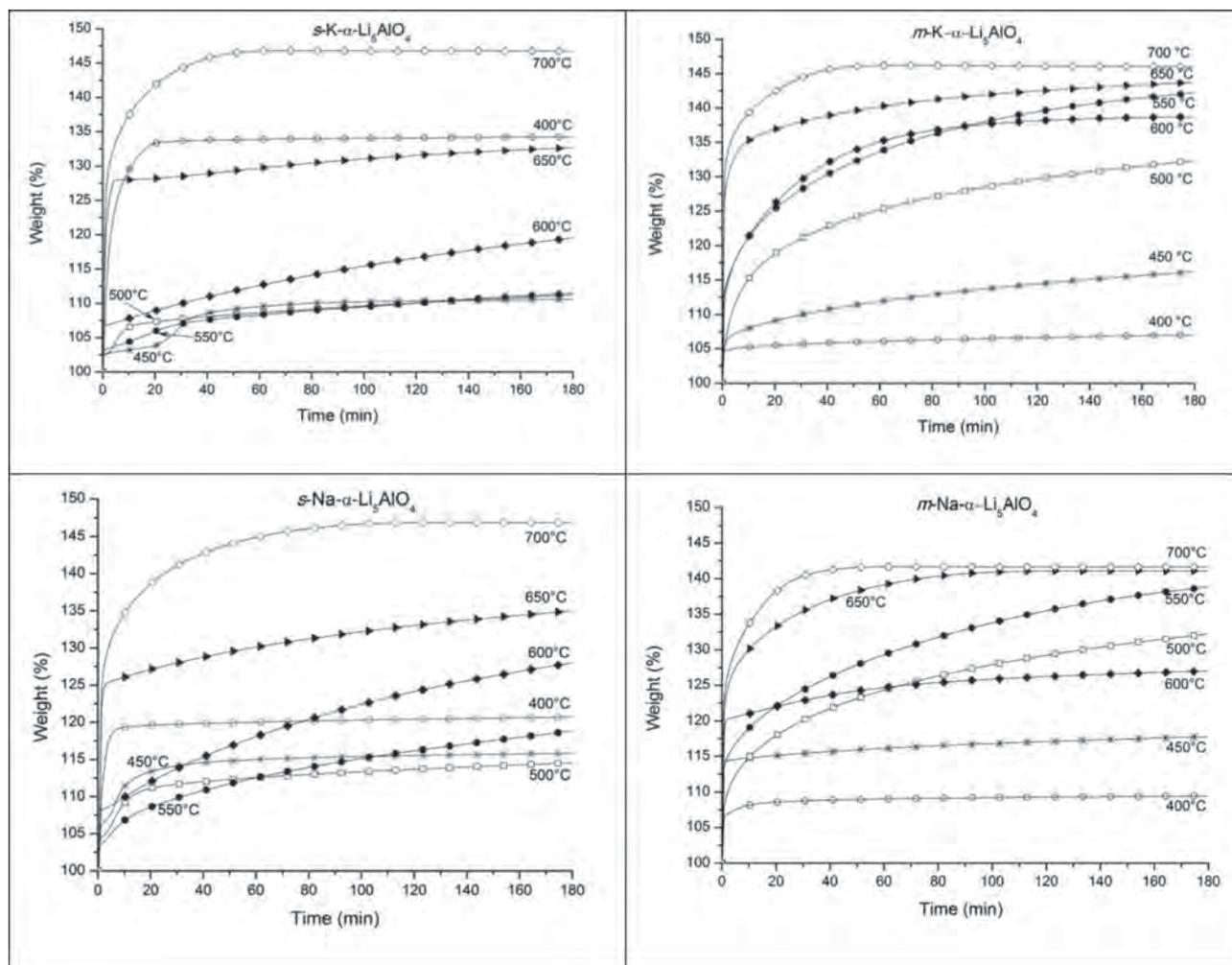


Figure 2. CO<sub>2</sub> isotherms of *s*-K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, *m*-K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, *s*-Na- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and *m*-Na- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples at different temperatures.

reach those weight increments. In those samples, the final weight increased only around 37–39 wt%. It seems that K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, at the Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> surface, reduce the CO<sub>2</sub> chemisorption at high temperatures.

To further analyze and understand the K- and Na-doping effects, mechanically or synthesized, in  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, different and independent kinetic experiments were performed. Figure 2 shows the CO<sub>2</sub> isotherms at different temperatures. *s*-K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> thermally treated at 400 °C showed an exponential weight increase of 34.2 wt%. In this case, the isotherm reached equilibrium after 30 min. However, a totally different behavior was observed at higher temperatures. At 450 °C, *s*-K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> seemed to stay non-reactive during the first 20 minutes, and only after that time, the isotherm showed a slight weight increment of 10.6

wt% after 180 min, without reaching equilibrium. Similar but shorter lag-periods were observed at 500 and 550 °C. At these temperatures, the final weight increases were 11.2 and 11.5 wt%, respectively. A similar isothermal behavior had been already reported on the K-doped Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> in the same temperature range.<sup>55</sup> In that case, the explanation given to the isotherms was as follows. At low temperatures, the CO<sub>2</sub> chemisorption must be mainly limited to the lithium ceramic surface (Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> in the present case), as the diffusion processes have not been activated. Then, between 400 and 550 °C, the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> surface (products of the CO<sub>2</sub> chemisorption) must produce eutectic phases which fuse partially. This liquid phase in addition to the possible presence of mesoporous in the external shell microstructure, as it has been seen for other lithium ceramics in a

similar temperature range,<sup>62</sup> may modify the CO<sub>2</sub> diffusion. At temperatures higher than 550 °C, these isotherms (600, 650, and 700 °C) presented a fast weight increment in the first minutes, which may be associated to the activation of diffusion processes enhanced by the eutectic phase formation.

Conversely, if the potassium was added mechanically, after the Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> synthesis, the isotherms presented a different thermal trend. Between 400 and 550 °C all the isotherms presented exponential growths, which increased as a function of temperature from 7 to 42.2 wt%. Here, it was not evidenced the double increment weight observed on the previous samples. Latter, the isotherm performed at 600 °C slightly decreased the final weight increment (38.7 wt%), although the kinetic behavior shows to be faster than that produced at 550 °C. The decrement observed at this temperature may be related to a sintering ceramic process.<sup>47</sup> Finally, the weight increases at higher temperatures increased to 43.7 and 46.0 wt%, at 650 and 700 °C, respectively.

Identical experiments were performed for the Na-doped Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. The results produced were very similar to those previously described for the K-doped samples. On the contrary, samples, in which sodium or potassium were added mechanically as carbonates, seem to diminish the CO<sub>2</sub> as in the K systems. Figure 3 summarizes the maximum weight increase obtained in the isotherms.

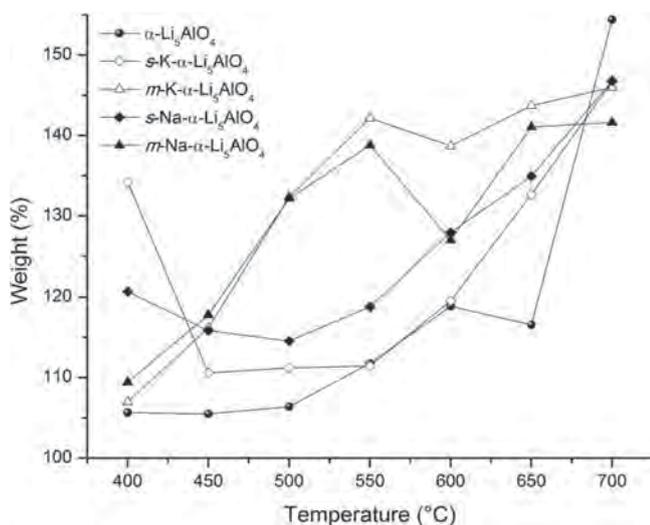


Figure 3. Comparison of maximum weight increment obtained at isotherm analysis of Na- and K-containing  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples with the  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> pure sample.

After the qualitative analysis, the resulted curves were fitted to different kinetic models, as previously reported for the other alkaline ceramics.<sup>20,61,62</sup> In general, for this kind alkaline ceramics, isotherms have been fitted to a double or triple exponential models. But, it was not the case for the Na- and K-doped  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples. Thus, the kinetic data had to be analyzed by a different kind of approximation,<sup>40,60,61</sup> a first-order reaction model with respect to Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (Eqn (2)),

$$\ln[Li_5AlO_4] = -kt \quad (2)$$

Where  $k$  is the reaction rate constant,  $t$  is the time, and  $[Li_5AlO_4]$  is the molar concentration of the ceramic.  $\ln[Li_5AlO_4]$  versus time were plotted in order to fit to the first-order reaction model and obtain  $k$  values (data not shown). The data only followed a straight line at short times, before the external shell was completed. The corresponding  $k$  values versus temperature are plotted in Fig. 4 for all Na- and K-containing  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples.

Once the external shell was completed, diverse diffusion processes must be activated. Thus, it was necessary to employ a diffusion model.<sup>60</sup> If the reaction is controlled by the interface movement from the surface inwards it can be described as:

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

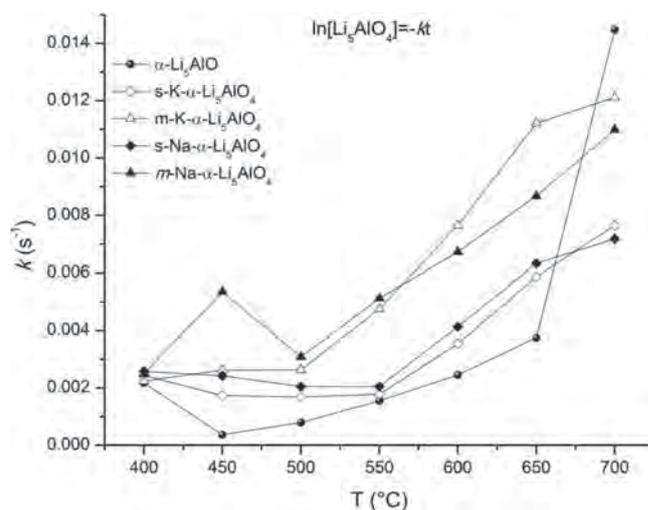


Figure 4. Comparison of plots of  $k$  versus Temperature, for the data obtained at kinetic analysis of Na- and K-containing  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples and the  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> pure sample, assuming a first-order reaction of  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> for short times.

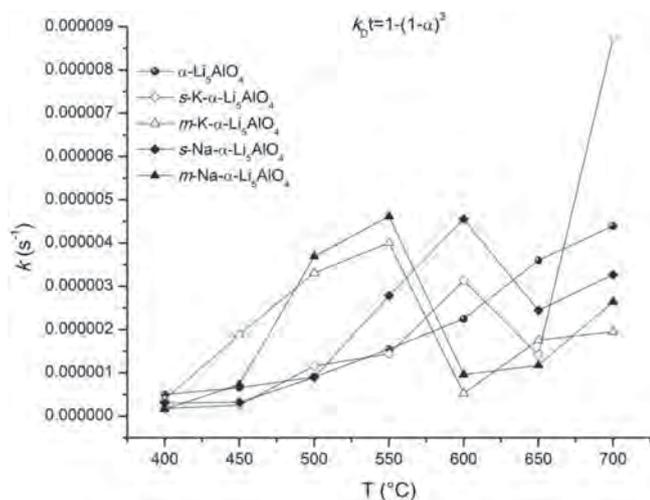


Figure 5. Comparison of plots of  $k$  versus Temperature, for the data obtained at kinetic analysis of Na- and K-containing  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples and the  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> pure sample, assuming a diffusion mechanism controlled by the interface movement from the surface inward for long times.

where  $\alpha$  is the molar fraction of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> produced (Eqn (1)),  $t$  is time and  $k_D$  is a constant which depends on the diffusion coefficient, particle size, and temperature. Assuming a diffusion mechanism controlled by the interface movement from the surface inwards  $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})$  versus time were plotted in order to obtain  $k_D$  values (data not shown). The data only followed a straight line at long times, when the diffusion behavior has started. The corresponding  $k_D$  values versus temperature are plotted in Fig. 5 for all Na- and K-containing  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples. Eyring's model (Eqn (4)), is typically used on heterogeneous reactions and solid-gas system to describe this kind of temperature dependence diffusion processes, then  $k$  and  $k_D$  were to Eyring's model.

$$\ln(k_i/T) = -(\Delta H^\ddagger/R)(1/T) + \ln E + \Delta S^\ddagger/R \quad (4)$$

where  $k_i$  is the rate constant value of the process  $i$ ;  $E$  is the pre-exponential factor, which in Eyring's formulation is equal to the ratio between the Boltzmann and Planck constants;  $R$  ideal gas constant; and  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  are the activation is the enthalpy and entropy, respectively. Data demonstrate that  $\ln(k_i/T)$  versus  $1/T$  plots cannot be described by a linear trend when using Eyring's model (data not shown). Thus, by means of fit the data obtained to a linear model, the activation enthalpies ( $\Delta H^\ddagger$ ) were calculated for both different processes (Tables 1 and 2), for at least two temperature ranges.  $\Delta H^\ddagger$  values for CO<sub>2</sub> direct

Table 1. The activation enthalpies ( $\Delta H^\ddagger$ ) for the CO<sub>2</sub> direct chemisorption in the temperature range from 500 to 700 °C.

Sample	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)
$\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	75.324
$m$ -K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	42.440
$m$ -Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	31.451
$s$ -K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	45.323
$s$ -Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	38.131

chemisorption are lower in K- and Na-containing samples compared to the  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> pure sample. However, these values are higher for the kinetically controlled chemisorption processes. It means that the direct chemisorptions process is less dependent of temperature for doped samples than without doping. In the kinetically controlled chemisorption case it could be observed the opposite behavior. This implies that the direct chemisorption process is more temperature dependent than the chemisorption process kinetically controlled by diffusion processes.

It is also possible to observe that in CO<sub>2</sub> direct chemisorption processes, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-doped samples have less temperature dependence than the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-containing samples. In contrast, the chemisorption controlled by diffusion processes, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-doped samples present higher temperature dependence than that of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-containing samples.

Based on the obtained results and previous papers,<sup>51</sup> it is proposed the following explanation: At temperatures lower than 500 °C the direct chemisorption is limited by the surface of the ceramic, due to the formation of external shell containing an LiAlO<sub>2</sub> secondary phase and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, product of direct reaction between the CO<sub>2</sub> and Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (Eqn (1)).<sup>51</sup> At around 500 °C it should appear the molten points caused by the eutectic phases of potassium or sodium

Table 2. The activation enthalpies ( $\Delta H^\ddagger$ ) for diffusion mechanism controlled by the interface movement from the surface inward in the temperature range from 400 to 550 °C.

Sample	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)
$\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	27.676
$m$ -K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	65.193
$m$ -Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	102.939
$s$ -K- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	65.447
$s$ -Na- $\alpha$ -Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	62.965

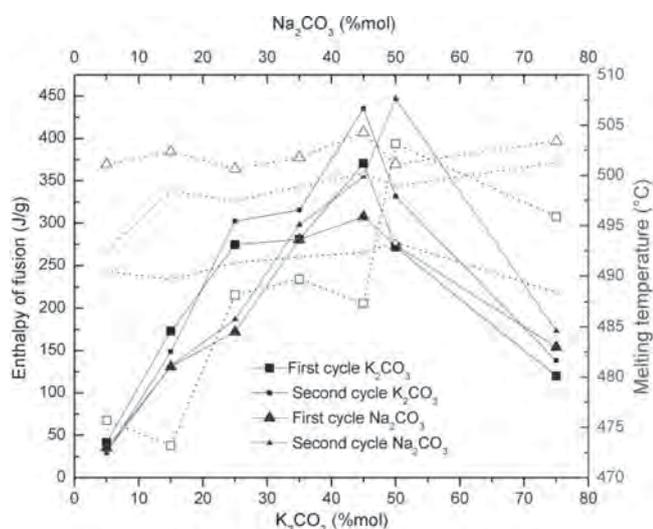


Figure 6. Comparison of temperatures (dotted lines) and enthalpies of fusion (solid lines) of different Li-K (squares) and Li-Na (triangles) carbonate mixtures. They were heated from room temperature to 600 °C at the rate of 20 °C/min, into a N<sub>2</sub> atmosphere. Then, the mixtures were cooled down to 200 °C and again heated from 200 °C to 600 °C at the rate of 20 °C/min.

carbonate added before exposure to CO<sub>2</sub> with lithium carbonate produced. At this temperature range the partial molten generated by eutectic phases should promote diffusion processes. Then, at temperatures higher 500 °C CO<sub>2</sub> chemisorption is controlled by the interphase diffusion mechanism from the surface inwards. Finally, the chemisorption process kinetically controlled by diffusion processes is completely activated at 700 °C.

In order to understand the formation of the partial molten phases due to the presence of Li-Na or Li-K carbonate eutectic phases, different DSC experiments were performed. Initially, the samples were heated from room temperature to 600 °C, and then cooled down to 200 °C. After that, the samples were reheated to 600 °C. Figure 6 shows the different temperatures and enthalpies of fusion for different the mixtures of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. From these data, it is clear that both systems melt at around 500 °C, so it may be possible to find partial molten phases in the ceramics.

Finally, to test the regeneration properties and the thermal stability after several cycles of CO<sub>2</sub> chemisorption/desorption in Na- and K-containing  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples, the samples were analyzed using a multicycle method (data not shown). The result for the *s*-K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> sample indicates that the CO<sub>2</sub>

chemisorption capacity reaches approximately 37.7 wt% for the first cycle, for the second cycle, the CO<sub>2</sub> chemisorption capacity decreases to 9.8 wt% and after 20 cycles, it is observed 17.1 wt%. For the *m*-K- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> sample, the CO<sub>2</sub> chemisorption in the first cycle was 45.9 wt%, but for the second cycle, its capacity decreased dramatically to only 12.5 wt% and after 20 cycles it was stabilized in 18.2 wt%. The result, for the *s*-Na- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> sample, shows that the CO<sub>2</sub> chemisorption capacity reaches around 43.6 wt% for the first cycle, but its capacity was stabilized in 19.9 wt% after 20 cycles. For the *m*-Na- $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> sample, the CO<sub>2</sub> chemisorption in the first cycle was 39.4 wt%, but for the second cycle the CO<sub>2</sub> chemisorption capacity decreases to 11.6 wt%, and after 20 cycles, its capacity is 15.5 wt%.

Making a comparison of the regeneration behavior during each cycle of chemisorption/desorption of CO<sub>2</sub>, it is observed that  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> pure sample presented a CO<sub>2</sub> chemisorption capacity of 9.4 mmol/g, similar capacity Na- and K-containing  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples, and 4.4 mmol/g for the second cycle, much higher than that obtained for the Na- and K-doped samples. However, from the second cycle the CO<sub>2</sub> chemisorption capacity begins to increase gradually for the Na- and K-containing samples, so when the last cycle is analyzed, the obtained values are similar than those observed by the pure sample (3.6–3.9 mmol/g). The different tendencies observed may be related to the different eutectic phases produced, which increase the diffusion processes enhancing the CO<sub>2</sub> chemisorption, but these eutectic phases must decrease the carbonate decomposition processes, enabling the cyclability.

## Conclusions

Na- and K-doped  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples were synthesized using a solid-state reaction and then characterized by XRD and N<sub>2</sub> adsorption. At the same time, pure  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> was mixed mechanically with potassium or sodium carbonates. During the dynamic thermal analyses, the different  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples showed similar trends, exhibiting higher CO<sub>2</sub> chemisorptions than that of  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, at specific temperatures each. Thus, the possible application of each sample may depend on temperature. Isotherms were fitted to the first-order surface chemisorption and diffusional mechanism controlled by the movement of an interface moving from the surface inward. The kinetic constant values were fitted to Eyring's model.

$\Delta H^\ddagger$  values obtained showed that the CO<sub>2</sub> direct chemisorption process is more dependent of temperature for  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> pure sample than for Na- and K-doped  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples. On the contrary, in the kinetically controlled chemisorption processes the opposite behavior was observed.

Finally, the cyclic analysis showed that Na- and K-doped  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples exhibit a dramatic decrease, after one cycle. Then, the CO<sub>2</sub> chemisorption tended to increase gradually, until stability was reached after ten cycles. It is evident that the CO<sub>2</sub> chemisorption capacities in the doped samples are more stable than  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> after 20 cycles. Thus, these materials might be good considered as possible candidates for multicycle CO<sub>2</sub> chemisorption processes.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the projects SENER-CONACYT (150358) and PAPIIT-UNAM (IN102313). M.T. Flores-Martínez thanks PAPIIT for financial support.

## References

1. D'Alessandro DM, Smit B and Long JR, Carbon dioxide capture: prospects for new materials. *Angew Chem Int Ed* **49**:2–27 (2010).
2. Olivares-Marín M and Maroto-Valer M, Development of adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from waste materials: a review. *Greenhouse Gas Sci Tech* **2**:20–35 (2012).
3. Wang J, Huang L, Yang R, Zhang Z, Wu J, Gao Y, Wang Q, O'Hareb D and Zhong Z, Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends. *Energy Environ Sci* **7**:3478–3518 (2014).
4. Wang Q, Luo J, Zhong Z and Borgna A, CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ Sci* **4**:42–55 (2011).
5. Boot-Handford ME, Abanades JC, Anthony EJ, Blunt MJ, Brandani S, Mac Dowell N *et al.*, Carbon capture and storage update. *Energy Environ Sci* **7**:130–189 (2014).
6. Leung DY, Caramanna G and Maroto-Valer MM, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew Sust Energy Rev* **39**:426–443 (2014).
7. Choi S, Drese JH and Jones CW, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* **2**:796–854 (2009).
8. Wilcox J, Haghpanah R, Rupp EC, He J and Lee K, Advancing adsorption and membrane separation processes for the gigaton carbon capture challenge. *Annu Rev Chem Biomol Eng* **5**:479–505 (2014).
9. Spigarelli BP and Kawatra SK, Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *J CO<sub>2</sub> Util* **1**:69–87 (2013).
10. Siriwardane RV, Shen MS and Fisher EP, Adsorption of CO<sub>2</sub> on zeolites at moderate temperatures. *Energy Fuel* **19**:1153–1159 (2005).
11. Cheung O and Hedin N, Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO<sub>2</sub> separation from flue gas. *RSC Adv* **4**:14480–14494 (2014).
12. Sircar S, Golden TC and Rao MB, Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon* **34**:1–12 (1996).
13. Chen Z, Deng S, Wei H, Wang B, Huang J and Yu G, Activated carbons and amine-modified materials for carbon dioxide capture – a review. *Front Environ Sci Eng* **7**:326–340 (2013).
14. Ding Y and Alpay E, Equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chem Eng Sci* **55**:3461–3474 (2000).
15. Sharma BK, Sharma MP, Kumar S, Roy SK, Badrinarayanan S, Sainkar SR *et al.*, Studies on cobalt-based Fischer-Tropsch catalyst and characterization using SEM and XPS techniques. *Appl Catal A* **211**:203–211 (2001).
16. Yong Z, Mata V and Rodrigues AE, Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review. *Sep Purif Technol* **26**:195–205 (2002).
17. Kumar S and Saxena SK, A comparative study of CO<sub>2</sub> sorption properties for different oxides. *Mater Renew Sustain Energy* **3**:30 (2014).
18. Nakagawa K and Ohashi T, A novel method of CO<sub>2</sub> capture from high temperature gases. *J Electrochem Soc* **145**:1344–1346 (1998).
19. Pfeiffer H, *Advances in CO<sub>2</sub> conversion and utilization, in ACS Symposium Series*, ed by HuYH. American Chemical Society, Washington, DC. **1056**:233–253 (2010).
20. Venegas MJ, Fregoso-Israel E, Escamilla R and Pfeiffer H, Kinetic and reaction mechanism of CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the particle size effect. *Ind Eng Chem Res* **46**:2407–2412 (2007).
21. Xiong R, Ida J and Lin YS, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chem Eng Sci* **58**:4377–4385 (2003).
22. Nakagawa K and Ohashi T, Reversible change between lithium zirconate and zirconia in molten carbonate. *Electrochem* **67**:618–621 (1999).
23. Fauth DJ, Frommell A, Hoffman JS, Reasbeck RP and Pennline HW, Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Processing Tech* **86**:1503–1521 (2005).
24. Nair BN, Yamaguchi T, Kawamura H and Nakagawa K, Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: structure and properties of the powders. *J Am Ceram Soc* **87**:68–74 (2004).
25. Yi KB and Eriksen DØ, Low temperature liquid state synthesis of lithium zirconate and its characteristics as a CO<sub>2</sub> sorbent. *Sep Purif Technol* **41**:283–296 (2006).
26. Ochoa-Fernández E, Rønning M, Grande T and Chen D, Synthesis and CO<sub>2</sub> capture properties of nanocrystalline lithium zirconate. *Chem Mater* **18**:6037–6046 (2006).
27. Ochoa-Fernández E, Rønning M, Yu X, Grande T and Chen D, Compositional effects of nanocrystalline lithium zirconate on its CO<sub>2</sub> capture properties. *Ind Eng Chem Res* **47**:434–442 (2008).
28. Nair BN, Burwood RP, Goh VJ, Nakagawa K and Yamaguchi T, Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation. *Prog Mater Sci* **54**:511–541 (2009).
29. Yin XS, Zhang QH and Yu JG, Three-step calcination synthesis of high-purity Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> with CO<sub>2</sub> absorption properties. *Inorg Chem* **50**:2844–2850 (2011).

30. Okumura T, Enomoto K, Togashi N and Oh-Ishi K, CO<sub>2</sub> Absorption reaction of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> studied by the rate theory using thermogravimetry. *J Ceram Soc Japan* **115**:491–497 (2007).
31. Essaki K, Nakagawa K, Kato M and Uemoto H, CO<sub>2</sub> absorption by lithium silicate at room temperature. *J Chem Eng Japan* **37**:772–777 (2004).
32. Khomane RB, Sharma B, Saha S and Kulkarni BD, Reverse microemulsion mediated sol–gel synthesis of lithium silicate nanoparticles under ambient conditions: Scope for CO<sub>2</sub> sequestration. *Chem Eng Sci* **61**:3415–3418 (2006).
33. Kato M and Nakagawa K, New series of lithium containing complex oxides, lithium silicates, for application as a high temperature CO<sub>2</sub> absorbent. *J Ceram Soc Japan* **109**:911–914 (2001).
34. Kato M, Yoshikawa S and Nakagawa K, Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *J Mater Sci Lett* **21**:485–487 (2002).
35. Tsumura N, Kuramoto A, Shimamoto Y, Aono H and Sadaoka Y, Thermal stability of sodium aluminum silicates with and without alkali carbonates. *J Ceram Soc Japan* **113**:269–274 (2005).
36. Rodríguez MT and Pfeiffer H, Sodium metasilicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>): A thermo-kinetic analysis of its CO<sub>2</sub> chemical sorption. *Thermochimica Acta* **473**:92–95 (2008).
37. Yamaguchi T, Niitsuma T, Nair BN and Nakagawa K, Lithium silicate based membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation. *J Mem Sci* **294**:16–21 (2007).
38. Mejía-Trejo VL, Fregoso-Israel E and Pfeiffer H, Textural, structural, and CO<sub>2</sub> chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium (Li<sub>4-x</sub>Na<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>). *Chem Mater* **20**:7171–7176 (2008).
39. Qi Z, Daying H, Yang L, Qian Y and Zibin Z, Analysis of CO<sub>2</sub> sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. *AIChE Journal* **59**:901–911 (2013).
40. Durán-Muñoz F, Romero-Ibarra IC and Pfeiffer H, Analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption reaction mechanism in lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>): a new option for high temperature CO<sub>2</sub> capture. *J Mater Chem A* **1**:3919–3925 (2013).
41. Palacios-Romero LM and Pfeiffer H, Lithium Cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>): A new possible ceramic material for CO<sub>2</sub> chemisorption. *Chem Lett* **37**:862–863 (2008).
42. Matsukura Y, Okumura T, Kobayashi R and Oh-ishi K, Synthesis and CO<sub>2</sub> absorption properties of single-phase Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> as a CO<sub>2</sub> absorbent. *Chem Lett* **39**:966–967 (2010).
43. Kato M, Essaki K, Nakagawa K, Suyama Y and Terasaka K, CO<sub>2</sub> absorption properties of lithium ferrite for application as a high-temperature CO<sub>2</sub> absorbent. *J Ceram Soc Japan* **113**:684–686 (2005).
44. Yanase I, Kameyama A, and Kobayashi H, CO<sub>2</sub> absorption and structural phase transition of  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>. *J Ceram Soc Japan* **118**:48–51 (2010).
45. Togashi N, Okumura T and Oh-ishi K, Synthesis and CO<sub>2</sub> absorption property of Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> as a novel CO<sub>2</sub> absorbent. *J Ceram Soc Japan* **115**:324–328 (2007).
46. Ueda S, Inoue R, Sasaki K, Wakuta K and Ariyama T, CO<sub>2</sub> Absorption and desorption abilities of Li<sub>2</sub>O–TiO<sub>2</sub> compounds. *ISIJ Inter* **51**:530–537 (2011).
47. Ávalos-Rendón T, Casa-Madrid J and Pfeiffer H, Thermo-chemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO<sub>2</sub> and Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>): A new option for the CO<sub>2</sub> absorption. *J Phys Chem A* **113**:6919–6923 (2009).
48. Ávalos-Rendón T, Lara VH and Pfeiffer H, CO<sub>2</sub> chemisorption and cyclability analyses of lithium aluminate polymorphs ( $\alpha$ - and  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>). *Ind Eng Chem Res* **51**:2622–2630 (2012).
49. Ávalos-Rendón TL and Pfeiffer H, Evidence of CO<sub>2</sub> chemisorption at high temperature in lithium gallate (Li<sub>5</sub>GaO<sub>4</sub>). *Chem Lett* **40**:504–505 (2011).
50. Roman-Tejeda A and Pfeiffer H,  $\alpha \rightarrow \gamma$  Lithium borate phase transition produced during the CO<sub>2</sub> chemisorption process. *J Therm Anal Calorim* **110**:807–811 (2012).
51. Ortiz-Landeros J, Ávalos-Rendón TL, Gómez-Yáñez C and Pfeiffer H, Analysis and perspectives concerning CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *J Therm Anal Calorim* **108**:647–655 (2012).
52. Seggiani M, Puccini M and Vitolo S, High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. *Int J Greenhouse Gas Control* **5**:741–748 (2011).
53. Pannocchia G, Puccini M, Seggiani M and Vitolo S, Experimental and modeling studies on high-temperature capture of CO<sub>2</sub> using lithium zirconate based sorbents. *Ind Eng Chem Res* **46**:6696–6706 (2007).
54. Olivares-Marín M, Drage T and Maroto-Valer M, Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures. *Int J Greenhouse Gas Control* **4**:623–629 (2010).
55. Romero-Ibarra IC, Durán-Muñoz F and Pfeiffer H, Influence of the K-, Na- and K-Na-carbonate additions during the CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>). *Greenhouse Gas Sci Tech* **4**:145–154 (2014).
56. Pfeiffer H and Knowles KM, Reaction mechanisms and kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction. *J Eur Ceram Soc* **24**:2433–2443 (2004).
57. McCash EM, *Surface Chemistry*. Oxford University Press, Great Britain, pp.77–79 (2002).
58. Lowell S, Shields JE, Thomas MA and Thommes M, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp.11–14 (2004).
59. Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J and Siemieniewska T, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure & Appl Chem*, **57**:603–619 (1985).
60. Mosqueda HA, Vazquez C, Bosch P and Pfeiffer H, Chemical sorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) on lithium oxide (Li<sub>2</sub>O). *Chem Mater* **18**:2307–2310 (2006).
61. Alcérrecá-Corte I, Fregoso-Israel E and Pfeiffer H, CO<sub>2</sub> Absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes. *J Phys Chem C* **112**:6520–6525 (2008).
62. Martínez-dlCruz L and Pfeiffer H, microstructural thermal evolution of the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> phase produced during a Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub> chemisorption process. *J Phys Chem C* **116**:9675–9680 (2012).



**M. Teresa Flores-Martínez**

M. Teresa Flores-Martínez was graduated as Master in Science at the Universidad Nacional Autónoma de México and is professor of physics in her alma mater. During her doctoral thesis, she has worked on the carbon dioxide capture process, using lithium aluminates as ceramic captors.



**Heriberto Pfeiffer**

Heriberto Pfeiffer works on different sorption processes and heterogeneous catalysis. His research is mainly focused on CO<sub>2</sub> capture and its catalytic conversion to added value products. At the same time, Heriberto works on the CO oxidation-chemisorption process, as a possible syngas (CO+H<sub>2</sub>) separation mechanism. Additionally, Heriberto works in the biodiesel production and have some experience with different thermal, volumetric and gravimetric, techniques.