



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

APLICACIÓN DEL  $Li_2CuO_2$  EN DIFERENTES PROCESOS  
ENERGÉTICO-AMBIENTALES

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES

P R E S E N T A :

M. en C. HUGO ALBERTO LARA GARCÍA

TUTOR: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR: DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR: DR. SERGIO ANTONIO GÓMEZ TORRES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## 0.1. Agradecimientos oficiales

El presente trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo de los proyectos SENER-CONACYT (251801) y PAPIIT-UNAM (IN-101916). Además, agradezco el apoyo económico brindado por la beca CONACYT.

Finalmente, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de Adriana Tejeda, Josue Romero y Omar Novelo en el empleo de distintas técnicas de caracterización

# Índice general

0.1. Agradecimientos oficiales . . . . .	2
0.2. Resumen . . . . .	3
<b>1. Marco Teórico y Antecedentes</b>	<b>5</b>
1.1. Introducción . . . . .	5
1.2. Antecedentes . . . . .	7
1.2.1. Problema ambiental: efecto invernadero y calentamiento global. . . . .	7
1.2.2. Captura y almacenamiento de $CO_2$ . . . . .	9
1.2.2.1. Sorción en materiales . . . . .	10
1.2.3. Cerámicos Alcalinos . . . . .	11
1.2.4. Sorción a temperaturas de moderadas a altas (200 °C a 700 °C en cerámicos alcalinos	11
1.2.5. Estrategias para mejorar la captura de $CO_2$ en los cerámicos alcalinos . . . . .	13
1.2.5.1. Efecto de los cambios microestructurales en los cerámicos alcalinos . . . . .	13
1.2.5.2. Efecto de la incorporación de carbonatos . . . . .	13
1.2.5.3. Efecto de las soluciones solidas . . . . .	14
1.2.5.4. Efecto de las presión moderada (hasta 4.5 MPa) en la captura de $CO_2$ . . . . .	14
1.2.5.5. Efecto de las presión parcial de $CO_2$ . . . . .	15
1.2.5.6. Efecto de la humedad en la captura de $CO_2$ . . . . .	15
1.2.5.7. Efecto de la adición de oxígeno . . . . .	16
1.2.6. Oxidación y captura de $CO$ . . . . .	16
1.2.7. Cuprato de Litio $Li_2CuO_2$ . . . . .	17
<b>2. Justificación</b>	<b>19</b>
<b>3. Objetivos</b>	<b>21</b>
<b>4. Metodología Experimental</b>	<b>23</b>
4.1. Síntesis . . . . .	23
4.2. Caracterización . . . . .	23

4.3. Captura de $CO_2$ . . . . .	24
4.3.1. Captura de $CO_2$ en presencia de humedad . . . . .	24
4.3.2. Captura de $CO_2$ a presiones moderadas (hasta 2.5 MPa) . . . . .	25
4.3.3. Captura de $CO_2$ en atmósfera saturada a altas temperaturas (hasta 800 °C) . . . . .	25
4.3.4. Efecto de la presión parcial del $CO_2$ ( $P_{CO_2}$ ) y de la adición de $O_2$ ( $P_{O_2}$ ) en la captura a altas temperaturas . . . . .	26
4.3.5. Ciclabilidad . . . . .	26
4.3.6. Oxidación-captura de $CO$ . . . . .	27
<b>5. Análisis y Discusión de Resultados</b>	<b>29</b>
5.1. Síntesis y caracterización . . . . .	29
5.2. Captura de $CO_2$ . . . . .	34
5.2.1. Captura de $CO_2$ en el cuprato de litio. . . . .	34
5.2.2. Captura de $CO_2$ en presencia de humedad . . . . .	37
5.2.3. Captura de $CO_2$ a presiones moderadas (hasta 2.5 MPa). . . . .	48
5.2.4. Captura de $CO_2$ en atmósfera saturada a altas temperaturas (hasta 800 °C). . . . .	53
5.2.5. Efecto de la presión parcial del $CO_2$ y de la adición de $O_2$ en la captura de $CO_2$ a altas temperaturas. . . . .	58
5.2.6. Ciclabilidad . . . . .	68
5.2.7. Oxidación-captura de $CO$ . . . . .	72
<b>6. Conclusiones</b>	<b>87</b>
<b>7. Producción científica generada</b>	<b>89</b>
7.1. Estancia de investigación . . . . .	89
7.2. Artículos producto del trabajo de tesis . . . . .	89
7.3. Artículos generados como colaboración dentro del grupo . . . . .	90
7.4. Congresos . . . . .	90
<b>8. Apéndice</b>	<b>93</b>
8.1. Cálculos termodinámicos . . . . .	93

## 0.2. Resumen

La captura de dióxido de carbono en materiales sólidos es considerada una de las opciones más viables para mitigar el calentamiento global ocasionado por el efecto invernadero. En este sentido diversos cerámicos alcalinos como zirconato de litio y sodio, silicato de litio, aluminato de litio entre otros han sido reportados como buenos candidatos para la adsorción del  $CO_2$ . El presente trabajo consistió en estudiar el cuprato de litio  $Li_2CuO_2$  en la captura de  $CO_2$  bajo diferentes condiciones fisicoquímicas y en un proceso bifuncional donde es capaz de promover la oxidación del monóxido de carbono y posteriormente capturar el dióxido de carbono producido.

El cuprato de litio fue sintetizado por reacción en estado sólido y posteriormente procesado en una molienda mecánica en un molino de bolas durante diferentes tiempos. La fase del cuprato de litio obtenida por estado sólido se preserva después de la molienda. Sin embargo, este proceso induce cambios microestructurales en la muestra, siendo el más importante un aumento en el área superficial de un orden de magnitud. Estos cambios microestructurales modifican completamente la captura del  $CO_2$ .

El aumento en el área superficial mejora la captura a temperaturas menores a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . En este intervalo de temperaturas la captura se estudió bajo dos condiciones fisicoquímicas diferentes: en presencia de vapor de agua en un intervalo de temperaturas entre  $30$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y a presiones moderadas (hasta  $2.5\text{ MPa}$ ) en un intervalo de temperaturas entre  $30$  y  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . En todas las condiciones de temperatura y humedad relativa la muestra con mayor área captura más  $CO_2$  que la muestra por estado sólido, siendo la máxima captura a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y  $80\%$  de humedad relativa y corresponde a  $7\text{ mmolCO}_2/g$ . Esta captura es comparable con cerámicos alcalinos con mayor contenido de litio como el  $Li_8SiO_6$  y el  $Li_5AlO_4$ , los cuales tienen una capacidad teórica de captura mayor. A presiones moderadas, también se observó un incremento en la captura debido al área superficial, la muestra por estado sólido captura  $1.8\text{ mmolCO}_2/g$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  mientras que la muestra de molienda capturó a esta temperatura  $5.7\text{ mmolCO}_2/g$ .

Además, se estudió la captura de dióxido de carbono en un ambiente de reacción anhídrico y en un intervalo de temperaturas entre  $30$  y  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Estos experimentos se realizaron bajo diferentes presiones parciales de  $CO_2$  y estudiando la adición de oxígeno al gas entrante. En esta parte se obtuvieron dos de los resultados más relevantes de la tesis. Se encontró que la captura de  $CO_2$  no disminuye de manera considerable con una presión parcial de  $CO_2$  igual a  $0.2$  y  $0.1$ , en comparación con una atmósfera saturada, estas condiciones son más reales a las necesitadas por la industria. Por otro lado, la adición de oxígeno en el flujo de gas mejoró de muchas formas la captura de dióxido de carbono en el cuprato de litio. Primero, la captura fue observada a temperaturas más bajas en ambos procesos cuando el oxígeno se añadió. Segundo, al hacer el análisis cinético se encontró que la adición de oxígeno mejoraba la velocidad de reacción, además de que la entalpía de activación es ligeramente menor en presencia de oxígeno lo que significa a que baja la dependencia

de la reacción con respecto a la temperatura. Por último, el cuprato de litio es capaz de realizar ciclos de quimisorción/desorción cuando estos se realizaron en presencia de oxígeno.

Finalmente, se demostró mediante diversos experimentos que el cuprato de litio es capaz de capturar monóxido de carbono a través de un doble proceso: 1) la oxidación del monóxido de carbono y 2) la captura del dióxido de carbono producido. Esta captura se da en un intervalo amplio de temperaturas (entre 400 y 750 °C) y tiene eficiencias comparables con la captura de dióxido de carbono. La captura de monóxido de carbono se da incluso en ausencia de oxígeno. Mediante la recaracterización de los productos se pudo determinar el mecanismo de reacción. La oxidación de monóxido de carbono sigue el mecanismo propuesto por Mars-van Krevelen y la captura sigue el mismo mecanismo que se ha descrito extensamente para los cerámicos alcalinos.

# Capítulo 1

## Marco Teórico y Antecedentes

### 1.1. Introducción

La contaminación ambiental tiene efectos a nivel local, regional y global. Varios países como Japón, China y México enfrentan, desde hace tiempo, problemas de calidad del aire en sus principales zonas metropolitanas; en el caso particular de México destaca el Valle de México como el más conocido y documentado. Además de los efectos locales asociados a la mala calidad del aire en la salud de las personas, también se presentan efectos a nivel regional, como la afectación de los bosques y ecosistemas acuáticos debido a la lluvia ácida o, incluso, a nivel mundial, como el cambio climático y la reducción del espesor de la capa de ozono estratosférico (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA, 2002)[1].

El problema más preocupante que provoca la contaminación del aire es el incremento de la temperatura en el planeta (calentamiento global), este aumento se debe al efecto invernadero[1]. Los gases que producen el efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, óxidos nitrosos, compuestos fluorocarbonados, hexafluoruro de azufre, etc), provocan que la emisión de energía en la superficie terrestre generada por la radiación solar se retenga en la atmósfera del planeta [2].

Los gases de efecto invernadero (GEI), responsables del calentamiento del planeta, son emitidos tanto por procesos naturales como por actividades humanas. Estados Unidos es el país que más contribuye con la emisión de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) (periodo 1900-1999: 30.3% y 2003: 23%), siendo sus emisiones incluso mayores que las de Europa (periodo 1900-1999: 27.7% y 2003: 21%, sin considerar a la antigua Unión Soviética). México contribuye con poco menos del 2% de las emisiones totales (Figura 1.1). El inventario nacional de GEI, en México, indica que las emisiones de  $CO_2$  generadas por la quema de combustibles fueron de alrededor de 350 millones de toneladas en 1998, de las cuales el transporte y la industria emitieron al menos 30% cada uno [2].



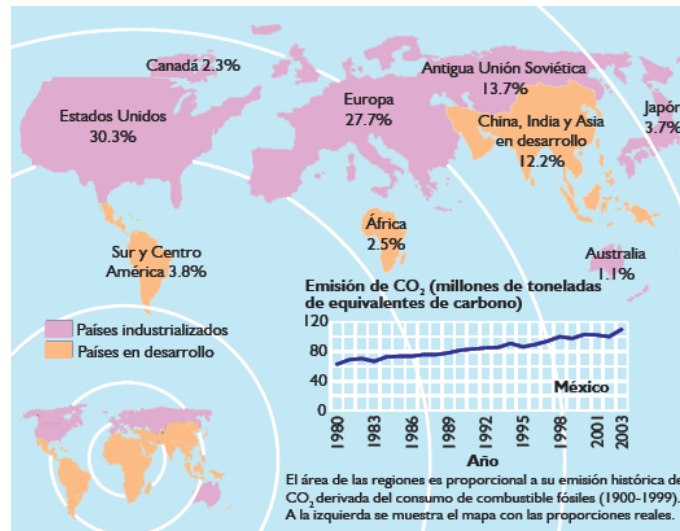


Figura 1.1: Emisión mundial de CO<sub>2</sub>. [2]

Se estima que el dióxido de carbono ocasiona aproximadamente el 80 % del calentamiento global[1], esto es debido a la cantidad de emisiones de dióxido de carbono al ambiente generado por la quema de combustibles fósiles y su largo tiempo de vida media en el ambiente. Las emisiones de CO<sub>2</sub> han ido aumentando, datos del 2012 dicen que México emite aproximadamente 453.8 millones de toneladas métricas, las emisiones en el país han aumentado casi el doble en los últimos treinta años (Figura 1.2) [3];

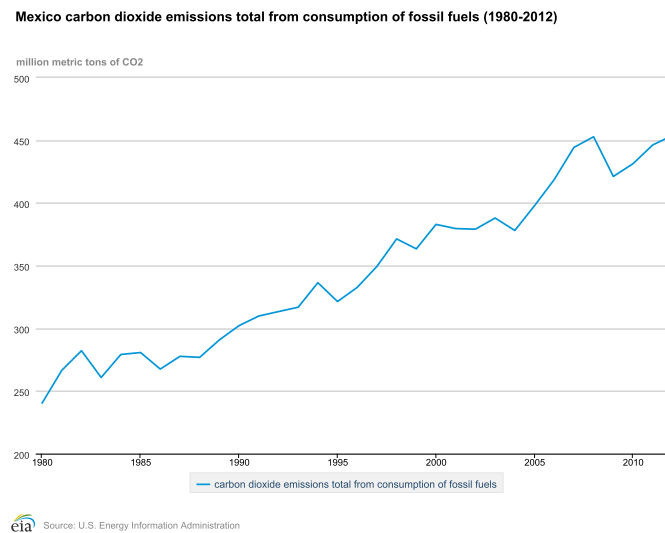


Figura 1.2: Incremento en la emisión de CO<sub>2</sub> en México en los últimos 30 años. [3]

En ese contexto dos de las alternativas para reducir el dióxido de carbono son: encontrar nuevas fuentes de energía (energía limpia o que no provenga de combustibles fósiles) y la captura o separación selectiva en

diferentes procesos industriales para su posterior uso de manera controlada o secuestro.

## 1.2. Antecedentes

### 1.2.1. Problema ambiental: efecto invernadero y calentamiento global.

El calentamiento global es referido a un aumento en la temperatura en la Tierra, que ha dado lugar a la problemática actual del cambio climático. El calentamiento global es un fenómeno multifactorial, sin embargo es fuertemente influenciado por actividades de origen antropogénico, específicamente, la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera[4].

El efecto invernadero es un proceso natural en el cual los gases que se encuentran presentes en la atmósfera "no dejan salir" la radiación que la Tierra reemite al espacio. En la Figura 1.3 se muestra la representación esquemática del fenómeno de efecto invernadero. La superficie terrestre absorbe la energía proveniente del Sol durante el día y por la noche ésta energía es reemitida en forma de radiación infrarroja, una parte de esta radiación logra atravesar la atmósfera terrestre, pero la otra parte es retenida momentáneamente por algunos gases como el vapor de agua, el dióxido de carbono, el metano, óxidos nitrosos, compuestos fluorocarbonados, hexafluoruro de azufre, entre otros. Los gases que tienen esta propiedad se les denomina Gases de Efecto Invernadero (GEI)[5,6,7].



Fuente: UNEP –GRID-Arendal.

Figura 1.3: Representación esquemática de el Efecto Invernadero. [5]

No todos los componentes de la atmósfera contribuyen al efecto invernadero. Las moléculas de los GEI son capaces de absorber los fotones infrarrojos convirtiendo esta energía a un estado excitado de la molécula, el exceso de energía es transferido a otras moléculas por colisiones, por lo cual aumenta la energía cinética del aire y por lo tanto su temperatura. Estos cambios en los estados de las moléculas requieren cambios en el momento dipolar de éstas, por lo cual las moléculas que carecen de momento dipolar intrínseco no absorben este tipo de energía; este es el caso de el nitrógeno y oxígeno que son los principales componentes del aire.

Si bien el efecto invernadero en la atmósfera es un proceso natural y su presencia es indispensable para el equilibrio térmico de la atmósfera y de la Tierra (sin estos la temperatura media de la Tierra sería aproximadamente de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), el exceso en la concentración de estos gases produce un desequilibrio que se compensa con el aumento en la temperatura de la tropósfera y la superficie terrestre. Por lo tanto, el aumento en la concentración de los GEI es considerado causa y al mismo tiempo prueba de el cambio climático. La Organización Meteorológica Mundial (OMM) indicó que los 13 años más calurosos desde que existen registros de temperatura se concentraron en los últimos 15 años (OMM, 2011). De acuerdo con el Panel Intergubernamental de Cambio Climático de las Naciones Unidas (IPCC por sus siglas en ingles), el incremento de temperatura del periodo 2001-2005 fue de  $0.76\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los registros de temperatura global, en los últimos diez años, indican que la variación promedio fue cerca de  $0.55\text{ }^{\circ}\text{C}$  por arriba de la media del periodo 1951-1980; siendo 2010 el año en que se registró la mayor desviación. En este mismo reporte se calcula que la temperatura promedio de la Tierra en el presente siglo podría incrementarse alrededor de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , provocando impactos importantes en los ecosistemas marinos y terrestres del planeta[2]. Por lo tanto, como una medida que ha establecido el IPCC para mitigar las emisiones de  $\text{CO}_2$  (el gas de efecto invernadero que mayor impacto tiene en el calentamiento global) son:

- 1) Reducción del consumo mundial de energía.
- 2) Desarrollo de nuevas fuentes de energía de baja y nula concentración de carbono
- 3) Captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  a través del desarrollo de nueva tecnologías y materiales.

Aunque se propone el uso de fuentes de energía alternativas como uno de los principales cambios para la reducción de las emisiones de gases contaminantes, los altos costos de implementación de energías renovables asociados con la disponibilidad y abundancia los combustibles fósiles, están retrasando el uso de fuentes de energía amigables al medio ambiente.

Por lo cual la captura, almacenamiento y la conversión catalítica de los GEI a productos con valor agregado son las opciones más viables para reducir las emisiones de este gas a la atmósfera. Es por eso que en los últimos años en la ciencia de materiales se ha estudiado a fondo los mecanismos de captura y conversión

catalítica de los GEI, y principalmente  $CO_2$ .

### 1.2.2. Captura y almacenamiento de $CO_2$

La captura y almacenamiento de  $CO_2$  es quizá la forma mas viable a corto plazo de mitigar la emisión de este gas a la atmósfera; es por esto que en los últimos años diversos materiales han sido utilizados o propuestos con el fin de capturar y separar el  $CO_2$  para su posterior uso en diversos procesos industriales o simplemente para su almacenamiento y aislamiento de la atmósfera a largo plazo [7,8,9].

Los materiales para capturar  $CO_2$  deben satisfacer ciertos criterios para ser viables económica y operativamente. Estos criterios son:

- 1) Alta capacidad de captura de  $CO_2$ : La capacidad de captura al equilibrio se representa por la isoterma de adsorción del material. Ésta determina la cantidad de material necesario y por tanto el volumen del sistema de captura.
- 2) Selectividad: La pureza del  $CO_2$  capturado tiene un alto impacto en los procesos posteriores de almacenaje y de re-uso del mismo. Los efluentes gaseosos de combustión son mezclas de gases, el material debe ser selectivo y capturar  $CO_2$  en mucho mayor medida que otros gases.
- 3) Cinética de captura: Es esencial que la cinética de captura en el material sea rápida, es decir la capacidad total del material debe alcanzarse en tiempos cortos. La cinética de sorción depende de diversos factores como son la reacción química entre el  $CO_2$  y el material (si es que la hay, ya que la sorción puede ser solamente física), la porosidad del material y la difusión de  $CO_2$  u otras especies, involucradas en el proceso, a través del material.
- 4) Estabilidad química: En casos en que la captura sea física, los materiales deben ser estables químicamente para evitar su degradación.
- 5) Estabilidad térmica: El material debe ser térmicamente estable en las condiciones de captura.
- 6) Reciclable: El material debe ser capaz de liberar el  $CO_2$  capturado, para que pueda ser reutilizado en otro ciclo de captura, además de que debe mantener su capacidad de captura durante varios ciclos [10].

En los últimos, se han probado una variedad considerable de materiales para la captura de  $CO_2$ , zeolitas, híbridos orgánicos-inorgánicos, carbón activado, óxidos y cerámicos alcalinos y alcalinoterrios, entre otros (Figura 1.4).

Sin embargo, estos materiales presentan diferentes problemas o situaciones que no son favorables para con-

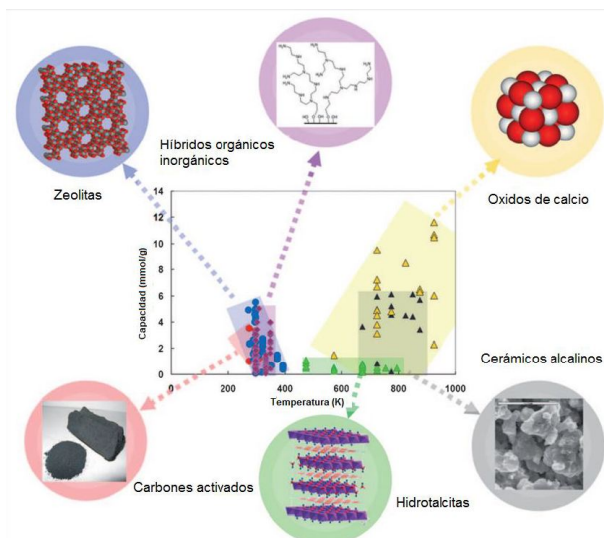


Figura 1.4: Materiales probados para captura de  $CO_2$ , el intervalo de temperaturas donde son capaces de capturar el  $CO_2$  y su capacidad de captura en mmoles/g. [10]

siderarlos buenos captadores. Por ejemplo, los carbones activados, zeolitas e híbridos orgánicos-inorgánicos presentan buenas capacidades de captura (hasta 84 mmol/g) pero el intervalo de temperatura donde funcionan es limitado, son incapaces de capturar a temperaturas mayores a 500 °C. Las hidrotalcitas poseen un intervalo más amplio pero su captura es pobre ( 2 mmol/g). Otro ejemplo, las aminas y membranas poliméricas son excelentes captadores y separadores de  $CO_2$ , aunque en ambos casos los gases de combustión tienen que ser enfriados a 200 °C ó temperaturas más bajas; de lo contrario, estos materiales se descomponen. El óxido de calcio ( $CaO$ ) es un compuesto que captura  $CO_2$  por medio de una reacción química y captura hasta 12 mmol/g, además de que tiene un intervalo de temperatura amplio (200 – 900 °C); su desventaja es que no puede hacer captura cíclica, es decir no se puede regenerar el material para volverlo a utilizar. Finalmente, los materiales cerámicos alcalinos presentan un buen intervalo de temperatura de captura (300-700 °C) y una buena capacidad de sorción, además algunos cerámicos presentan ciclabilidad.

### 1.2.2.1. Sorción en materiales

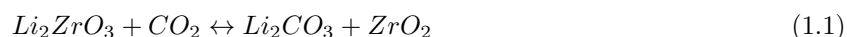
Todos los materiales capturan el  $CO_2$  mediante uno de dos procesos o la combinación de ambos: fisisorción y quimisorción [11]. La fisisorción es el proceso que corresponde a una interacción puramente electrostática entre átomos superficiales del sólido y las moléculas del  $CO_2$ . En este tipo de sorción no se forma ningún enlace químico y generalmente es un proceso reversible. Por su parte la quimisorción es el proceso en el que las moléculas de  $CO_2$  pueden integrarse químicamente a la superficie de algunos materiales formando nuevos enlaces químicos, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene, la misma estructura química y electrónica que antes de ser capturado o quimisorbido.

Características de la quimisorción:

1. Hay especificidad, es decir sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un enlace químico.

### 1.2.3. Cerámicos Alcalinos

Como ya se mencionó, los cerámicos alcalinos parecen cubrir con las propiedades ideales de un captor de  $CO_2$ . El primer reporte que se tiene en la literatura de estos tipos de materiales data del año 1998, donde Nakagawa y Ohashi presentaron un nuevo método de captura de  $CO_2$  empleando el compuesto metazirconato de litio ( $Li_2ZrO_3$ ) [12]. En este trabajo se demostró que el  $Li_2ZrO_3$  tiene la capacidad de capturar  $CO_2$  a temperaturas relativamente altas entre 400 y 600 °C (lo cual trae la ventaja de no tener que enfriar los gases de combustión), además que el material es capaz de regenerarse a temperaturas mayores a 700 °C ya que la reacción con el  $CO_2$  es reversible, tal y como se muestra en la reacción 1.1.



La reacción que se lleva a cabo es una reacción del tipo ácido-base según la teoría de Lux-Flood, donde los ácidos son aceptores de iones óxido  $O^{-2}$ , mientras que las bases son donadoras [12]. Por lo tanto en esta reacción  $CO_2$ , es una molécula ácida, que reacciona con el litio, un elemento básico, para formar carbonato de litio ( $Li_2CO_3$ ) y un óxido residual, en este caso óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ). Además, la reacción entre el  $CO_2$  y el  $Li_2ZrO_3$  es selectiva y reversible [13-15].

Desde entonces, diversos grupos de investigación han estudiado una cantidad considerable de cerámicos alcalinos como posibles captosres de  $CO_2$ , entre los que destacan son los zirconatos de litio ( $Li_2ZrO_3$  y  $Li_6Zr_2O_7$  y  $Li_8ZrO_7$ ) [16-22], los silicatos de litio y sodio ( $Li_4SiO_4$ ,  $Li_2SiO_3$ ,  $Li_8SiO_6$  y  $Na_2SiO_3$ ) [23,28], el metazirconato de sodio ( $Na_2ZrO_3$ ) [29,33], el cuprato de litio ( $Li_2CuO_2$ ) [34-37], y el aluminato de litio ( $Li_5AlO_4$  [38-40], entre otros. La mayoría de estos cerámicos tienen las mismas ventajas mostradas por el zirconato de litio, cambiando el intervalo de temperaturas, la capacidad de sorción, la cinética, la ciclabilidad, etc.

### 1.2.4. Sorción a temperaturas de moderadas a altas (200 °C a 700 °C en cerámicos alcalinos)

La captura de  $CO_2$  en los cerámicos alcalinos ocurre químicamente, a través de una reacción ácido-base; el dióxido de carbono es una molécula ácida, mientras que el metal alcalino tiene propiedades básicas. Se

han propuesto diferentes mecanismos que explican la captura de  $CO_2$  en los cerámicos alcalinos. Lin [16] propone un mecanismo en el cual se forma una doble capa. Primero las moléculas de  $CO_2$  reaccionan con la superficie del material formando una capa externa de carbonato de litio y una capa intermedia de óxido de zirconio. Después la quimisorción se lleva a cabo por la difusión de  $CO_2$  a través de la capa de carbonato y la difusión del  $Li^{1+}$  y  $O^{2+}$  a través de la capa del óxido de zirconio. Lin concluye que la quimisorción del dióxido de carbono está limitada por la difusión de este gas a través de la capa de carbonato de litio debido a que es más lenta que la difusión del litio y oxígeno. Posteriormente, Kato [23] propone un modelo de reacción de dos pasos. Primero el  $CO_2$  es quimisorbido en la superficie produciendo una capa externa de carbonato de litio. Una vez que esta capa se ha formado, el litio difunde hacia la superficie del material para continuar con la reacción. Cuando la reacción concluye, Kato propone la formación de una estructura núcleo-capa que consiste en el carbonato de litio como capa exterior y el núcleo de un óxido residual. Finalmente, Pfeiffer [41] propone un mecanismo de quimisorción de  $CO_2$  donde después de que se da la reacción superficial y la formación de la capa externa, la quimisorción en el volumen se ve influenciada por la difusión de los iones de litio y oxígeno a través de esta capa externa, por lo tanto la composición de la capa externa juega un papel primordial en la captura de dióxido de carbono.

En la actualidad es bien aceptado que el mecanismo de captura de  $CO_2$  en los cerámicos alcalinos se da de la siguiente manera:

1. Inicialmente, las partículas del cerámico alcalino reaccionan con  $CO_2$  en la superficie. Esta reacción implica la formación de una capa externa del carbonato de litio o sodio y del óxido metálico o alguna otra fase secundaria.

2. Después los átomos de sodio o litio y oxígeno del elemento alcalino difunden hacia la capa externa formada en el material, así como la difusión del  $CO_2$  por los poros del material son los procesos responsables de que la captura continúe [42].

Esto se encuentra soportado por datos teóricos que muestran los coeficientes de difusión del elemento alcalino se incrementan considerablemente a las temperaturas en las que los procesos de quimisorción de  $CO_2$  ocurren [42]. Esta difusión puede ocurrir a través de vacancias sobre el carbonato generadas por las altas temperaturas, donde este mecanismo de vacancias solo requiere un átomo de sodio o litio y una vacancia a la cual moverse. Entonces, estos átomos pueden difundir y salir a la superficie de la partícula para continuar con la captura, incrementando la capa externa del carbonato y el óxido. Es importante notar que no sólo los átomos del elemento alcalino difunden en el proceso, sino que en orden de completar la reacción, los átomos de oxígeno presentes en el cristal del cerámico alcalino llegan a ser parte del carbonato en muchas de las reacciones [43]. En otras palabras, los átomos de oxígeno también están involucrados en el mecanismo de reacción, de otra manera no podría llevarse a cabo. Este mecanismo funciona para explicar muchos de los

cerámicos alcalinos, pero no se tiene evidencia de que todo material capture de esta manera.

### 1.2.5. Estrategias para mejorar la captura de $CO_2$ en los cerámicos alcalinos

Se ha demostrado que la captura de  $CO_2$  en los cerámicos alcalinos, se puede optimizar modificando algunas características físicas y/o químicas de los cerámicos, o modificando las condiciones de captura. Algunas de las propiedades o condiciones que se modifican para mejorar la captua son:

- 1.- El incremento en el área superficial del material [26,44-51].
- 2.- Dopaje o impregnación de elementos o compuestos químicos en el cerámico alcalino como carbonatos [25,46,52].
- 3.- Efecto del flujo de  $CO_2$  [26].
- 4.- Composición y concentración de diferentes gases y vapores [26-28,33,38,53-56]

Por supuesto, también se ha estudiado la combinación de dos o mas de estas modificaciones.

#### 1.2.5.1. Efecto de los cambios microestructurales en los cerámicos alcalinos

Los cerámicos alcalinos generalmente presentan áreas superficiales bajas ( $\leq 1m^2/g$ ), lo cual puede limitar la quimisorción de  $CO_2$ . Con el proposito de mejorar las propiedades microestructurales, algunos cerámicos alcalinos han sido sintetizados por diferentes métodos [27,46,47-51]. Por ejemplo, el ortosilicato de litio ( $Li_4SiO_4$ ) [50] y metasilicato de litio ( $Li_2SiO_3$ ) [27], han sido sintetizados por molienda mecánica y síntesis hidrotermal, respectivamente. En ambos casos, el área superficial se incrementó a 4.9 y 69  $m^2/g$ , respectivamente. Este incremento del área mejoró la captura de  $CO_2$  en presencia de vapor de agua a bajas temperaturas, en el caso del  $Li_2SiO_3$ , esta captura de  $CO_2$  se incremento al doble.

En un trabajo diferente, el ortosilicato de litio fue sintetizado por síntesis de estado sólido usando como reactivos el hidróxido de litio ( $LiOH$ ) y sílice ahumado. Esta síntesis generó un material macroporoso el cual tiene un área superficial de 15  $m^2/g$ , y este cambio en la microestructura del material provocó una mejora en la cinética y eficiencia de captura de  $CO_2$  [57].

#### 1.2.5.2. Efecto de la incorporación de carbonatos

Otra modificación a los cerámicos alcalinos que se ha estudiado ampliamente es la incorporación de carbonatos tales como  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ , entre otros [14,25,47-51]. La adición de estos carbonatos mejora considerablemente la capacidad de captura de  $CO_2$  en comparación con los cerámicos alcalinos



puros. Por ejemplo, la captura de  $CO_2$  en el  $Li_4SiO_4$  cuando no se ha modificado es de aproximadamente 2.5 mmol por gramo de cerámico, y cuando se le incorpora  $Na_2CO_3$  es casi el doble, 4.4 mmoles por gramo, respectivamente [25]. Nakagawa demostró una mejora en el proceso de captura del  $Li_2ZrO_3$  cuando se le añadió carbonato de potasio debido a que el  $CO_2$  difunde más rápido en la mezcla fundida de los carbonatos de litio y potasio [14].

La mejora en la captura de  $CO_2$  debido a la adición de carbonatos se debe a que a altas temperaturas el carbonato de litio o sodio formado en la capa exterior forma una fase eutéctica con el carbonato añadido. Esto provoca que el carbonato de litio o sodio funda parcialmente en la capa externa y favorezca los procesos difusivos del  $CO_2$  a través de los carbonatos [52].

### 1.2.5.3. Efecto de las soluciones solidas

Por último, una de las modificaciones que se han estudiado en este tipo de materiales son la formación de soluciones sólidas. Una solución sólida es una fase cristalina que puede presentar una composición variable. Existen dos tipos de soluciones solidas; sustitucionales, donde el átomo o ion introducido ocupa lugares de otro átomo de la red o intersticiaes, donde el átomo o ion ocupa lugares que normalmente estarían vacíos en la red. En ambos casos la estructura cristalina se conserva.

Un ejemplo que ilustra bien el efecto de las soluciones sólidas es el que reporta Ortíz-Landeros [41]. En este estudio se sintetizaron las soluciones solidas  $Li_{4.2}(Si_{0.8}Al_{0.2})O_4$  y  $Li_{3.8}(Si_{0.8}V_{0.2})O_4$ . La incorporación del Al o V modifica significativamente la captura de  $CO_2$  en el  $Li_4SiO_4$ . En el caso de  $Li_{3.8}(Si_{0.8}V_{0.2})O_4$  la captura a temperaturas menores a 300 °C es similar, sin embargo a temperaturas mayores, cuando la quimisorción es controlada por los procesos difusivos, la captura de  $CO_2$  decrece completamente. Por el contrario, la adición de Al mejora considerablemente la quimisorción de  $CO_2$ . A 450 °C la solución sólida captura cerca del 2% en peso mientras que el silicato de litio sólo captura 0.3%. Cuando los procesos difusivos estan activos, la solución sólida con aluminio captura el doble de  $CO_2$ . Esta variación en la captura de  $CO_2$  está relaciona con la formación de las diversas fases secundarias. En el caso del vanadio una de las fases secundarias es el  $Li_3VO_4$ , está fase limita la difusión del litio. Mientras que en el caso del aluminio la fase secundaria ( $LiAlO_2$ ) la mejora el proceso de captura al tener el  $LiAlO_2$  un mejor coeficiente de difusión de Li que el  $Li_2SiO_3$  (fase secundaria formada en la carbonatación del  $Li_4SiO_4$ ).

### 1.2.5.4. Efecto de las presión moderada (hasta 4.5 MPa) en la captura de $CO_2$

Algunos cerámicos alcalinos son capaces de sorber a temperaturas moderadas (menos de 350 °C) en atmósfera seca, sin embargo, estos procesos de captura son cinéticamente limitados, debido a que la captura y la eficiencia esta limitada debido a que los procesos difusivos de los iones de litio y oxígeno a estas temperaturas no están activos, por lo cual a estas temperaturas la captura es solo debido al proceso superficial.

Hasta la fecha existe un solo precedente del efecto de la presión en un cerámico de litio [58]. En este trabajo se estudió el oxosilicato de litio ( $Li_8SiO_6$ ) en un intervalo de temperaturas de 30 °C a 350 °C y presiones desde atmosférica y hasta 1 MPa de  $CO_2$ . En este trabajo se concluye que el dióxido de carbono es quimisorbido por el material a estas temperaturas, y que a mayor temperatura quimisorbe más  $CO_2$ , entre la temperatura ambiente y 250 °C el silicato sorbe un máximo de 2.5mmol/g, pero a 350 °C la sorción aumenta y sorbe 6.88 mmol/g. Esto claramente es un efecto de la presión pues a presión atmosférica a la misma temperatura el material sorbe menos de 1 mmol/g.

#### 1.2.5.5. Efecto de la presión parcial de $CO_2$

La mayoría de los trabajos que utilizan a los cerámicos alcalinos como materiales captoreadores de  $CO_2$ , hacen el estudio de la sorción bajo una atmósfera saturada de este gas. Sin embargo, las dos tecnologías donde estos materiales pudieran aplicarse en la industria (pos-combustión y pre-combustión), tienen bajas concentraciones de  $CO_2$ , en particular la concentración de este gas después de un proceso de combustión es menor al 20 % [59-62].

Existen algunos reportes donde se usan cerámicos alcalinos como materiales captoreadores bajo una atmósfera no saturada de  $CO_2$ . Los zirconatos de litio y sodio ( $Na_2ZrO_3$  y  $Li_2ZrO_3$ ) [46,58,63,64], los silicatos de litio ( $Li_2SiO_3$  y  $Li_4SiO_4$ ) [65-67] y el cuprato de litio ( $Li_2CuO_2$ ) [37]. La mayoría de estos reportes mencionan que la quimisorción de dióxido de carbono disminuye cuando la presión parcial ( $P_{CO_2}$ ) del gas baja. No obstante, la capacidad de quimisorción del cuprato de litio no parece presentar una variación importante incluso cuando la  $P_{CO_2}$  es igual a 0.05. Cabe mencionar que este trabajo solo hizo un estudio dinámico por lo cual hace falta un estudio más profundo para poder llegar a una conclusión.

#### 1.2.5.6. Efecto de la humedad en la captura de $CO_2$

El efecto de la adición de vapor de agua al proceso de sorción de  $CO_2$  ya ha sido estudiado en algunos cerámicos alcalinos [22,27,33,38,55-56]. Estos estudios demuestran que la adición de humedad relativa mejora la captura de dióxido de carbono a temperaturas bajas (entre 30 y 80 °C). Esto es relevante porque la composición química promedio de los gases post-combustión es: 65-75 % de  $N_2$ , 7-15 % de  $CO_2$ , 2-12 % de  $O_2$  y 5-15 % de  $H_2O$ .

La mayoría de estos reportes mencionan que la captura de  $CO_2$  mejora con la presencia del vapor de agua, debido a que éste reacciona con la superficie de cerámico para producir diferentes especies hidroxiladas ( $Li-OH$ ,  $Na-OH$  y  $Zr-OH$  o  $Si-OH$  entre otros), las cuales reaccionan a su vez más activamente con el  $CO_2$ . Además, en algunos casos, la presencia de vapor de agua aumenta la difusión de los iones de litio ( $Li^{1+}$ ) y la reactividad entre el cerámico alcalino y el dióxido de carbono. Por ejemplo, Martínez-dlCruz [22] demostró que el  $Li_2ZrO_3$  es capaz de quimisorber  $CO_2$  en un intervalo de temperaturas de 30 a 80

°C en presencia de vapor de agua, antes de este estudio la captura de dióxido de carbono en este material empezaba a aproximadamente 350 °C.

#### 1.2.5.7. Efecto de la adición de oxígeno

Como ya se ha mencionado, en este tipo de materiales la quimisorción se lleva a cabo en dos pasos: 1) la quimisorción en superficial y 2) la quimisorción en bulto. Inicialmente el  $CO_2$  reacciona con el cerámico en la superficie del sólido lo que forma una capa externa, que en el caso del cuprato litio está formada de  $Li_2CO_3$  y  $CuO$  [34-37]. Después de este proceso, la captura está controlada por la difusión de ciertos iones, en específico,  $Li^{1+}$  y  $O^{2-}$  tienen que difundir a través de la capa formada para que el proceso de carbonatación continúe [56], donde muchas veces la difusión de estos iones limitan la reacción. Por lo tanto, si el oxígeno es añadido al flujo de entrada y se puede disociar en la superficie es probable que la difusión de este átomo no limite el proceso debido a que esta es disponible en el afluente.

En este sentido, sólo existe un reporte en el que se estudie el efecto que el oxígeno tiene sobre la captura de  $CO_2$  en el  $Li_2ZrO_3$  [22]. Se encontró que la adición de oxígeno en el gas de entrada ayuda de alguna forma en la captura del  $CO_2$  reduciendo la entalpía de activación de la quimisorción en volumen.

#### 1.2.6. Oxidación y captura de $CO$

Una de las estrategias para controlar el calentamiento global es el desarrollo de nuevas fuentes de energía limpias. Es por esta razón que varias fuentes de energía han sido propuestos y el hidrógeno es presentado como uno de los combustibles más prometedores para el futuro. Actualmente, el hidrógeno se produce principalmente a partir del gas de síntesis a través de diversas reacciones catalíticas como el reformado seco y húmedo de metano, entre otras [68,69]. Sin embargo, en el gas de síntesis, el hidrógeno siempre viene acompañado de monóxido de carbono [70]. Con el objetivo de obtener alta pureza de hidrógeno en estas reacciones, éste debe ser separado del monóxido de carbono.

En este sentido, una alta pureza de hidrógeno se puede obtener mediante el reformado catalítico de metano mejorado con la sorción (SERS por sus siglas en inglés), el cual es un proceso que involucra el reformado de metano y la captura del monóxido de carbono o dióxido de carbono en el sitio por un material captor. Este proceso tiene muchas ventajas como la producción de alta pureza de hidrógeno reduciendo la cantidad de los óxidos de carbono en el gas afluente a partes por millón y la reducción de reacciones laterales no favorables, entre otras [71,72].

En este contexto, los zirconatos de litio y sodio y el cobaltato de sodio han sido estudiados como posibles captadores de  $CO$  a través de un doble proceso: 1) realizando la oxidación catalítica de monóxido de carbono y 2) quimisorbiendo el  $CO_2$  producido [73-75]. Estos reportes muestran dichos materiales son capaces de

llevar a cabo el doble proceso en un intervalo amplio de temperaturas. De hecho, es el mismo intervalo de temperaturas a las cuales estos materiales capturan  $CO_2$  en una atmósfera seca. Además, la cinética y la captura del  $CO$  son comparables con las del  $CO_2$ . Estos resultados abren la posibilidad de producir hidrógeno con un alto grado de pureza a partir del gas de síntesis.

### 1.2.7. Cuprato de Litio $Li_2CuO_2$

La determinación de la estructura cristalina del cuprato de litio ( $Li_2CuO_2$ ) fue realizada por Hoppe y Riek en 1970 [76]. La estructura del  $Li_2CuO_2$  esta construida por cadenas unidimensionales de unidades planares cuadradas de  $CuO_4$  unidas por los bordes [77,78] (Figura 1.5). Los iones de litio están localizados entre las cadenas, y dada la gran cantidad de átomos de litio puede facilitar la capacidad de intercalación. El cuprato de litio presenta una fase ortorrómbica con los siguientes parámetros de red  $a = 3.655\text{Å}$ ,  $b = 2.860\text{Å}$ ,  $c = 9.377\text{Å}$  y  $Z = 2$ .

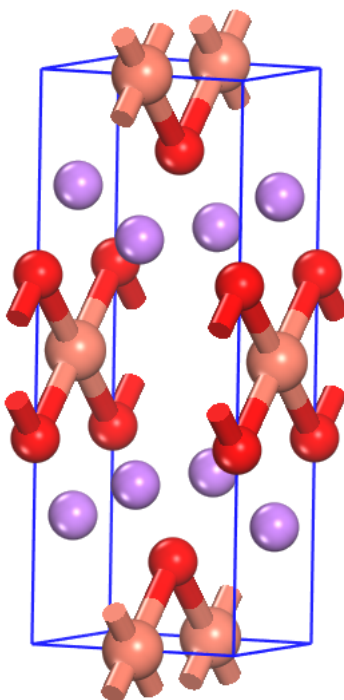
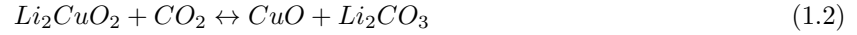


Figura 1.5: Estructura del cuprato de litio. Los átomos de litio estan en color morado, los de cobre en naranja y los de oxígeno en rojo.

Por su estructura y la fácil difusión del litio dentro de ella el cuprato ha sido estudiado como cátodo para baterías de litio. También presenta interesantes propiedades magnéticas y como material superconductor [79-82].



Recientemente, se ha reportado que el cuprato es capaz de capturar  $CO_2$  en un amplio intervalo de temperaturas (200-750C) [34-37]. El primer reporte del cuprato de litio fue presentado por Palacios-Romero en el 2008 [33], en este estudio se hace un análisis termogravimétrico dinámico e isotérmico, en el cual se propone la captura a través de la reacción 1.2. La captura se debe a su estructura y la fácil difusión del litio inter-cristalinamente. La captura teórica máxima del cuprato es de 9.11 mmol por gramo de cerámico ó 0.401g  $CO_2/gLi_2CuO_2$ . Posteriormente, Palacios-Romero [35] reportó la facilidad de introducir cantidades mayores de litio a la estructura cristalina del cuprato de litio, bajo la siguiente fórmula química  $Li_{2+x}CuO_{2+x/2}$ , esto mejora la capacidad y la cinética de captura en el cuprato de litio. A partir de esto, otros grupos de investigación reportaron al cuprato de litio como material captor [36,37]. En estos trabajos también se hace un estudio termogravimétrico de captura. Sobresale el trabajo hecho por Oh-ishi [37], donde se hace un estudio de captura termogravimétrico dinámico bajo diferentes presiones parciales de dióxido de carbono y se compara con la captura en el  $Li_4SiO_4$  (uno de los cerámicos alcalinos más estudiados para la captura química del  $CO_2$ ). La captura de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$  no se ve afectada por la concentración del  $CO_2$  en la atmósfera, mientras que la captura en el  $Li_4SiO_4$  a una presión parcial de 0.05 es prácticamente nula, en el cuprato de litio es del 33.3% en peso.

## Capítulo 2

# Justificación

El problema del calentamiento global, en gran medida, es causado por el efecto invernadero, y a su vez este efecto es causado por los GEI. El gas que más contribuye por su abundancia en la atmósfera y debido principalmente a las grandes emisiones antropogénicas es el dióxido de carbono. La forma más inmediata para mitigar el impacto ambiental que ocasionamos es la captura o transformación del dióxido de carbono a sustancias con valor agregado.

Este trabajo estudia el cuprato de litio ( $Li_2CuO_2$ ); modifica sus propiedades microestructurales y evalúa el impacto que tienen estas modificaciones en la captura de dióxido de carbono bajo diferentes condiciones fisicoquímicas.

Además, se evalúa la bifuncionalidad del material, como promotor en la reacción de oxidación del monóxido de carbono y la subsecuente captura del dióxido producido.



# Capítulo 3

## Objetivos

- 1.- Sintetizar y modificar microestructuralmente el cuprato de litio.
- 2.- Caracterizar estructural y microestructuralmente el cuprato de litio.
- 3.- Evaluar el efecto que tienen las modificaciones microestructurales en la captura de dióxido de carbono en el cuprato de litio, bajo diferentes condiciones fisicoquímicas:
  - A bajas temperaturas (30-80 °C) en presencia de vapor de agua.
  - Bajo presiones moderadas (hasta 2.5 MPa) y a temperaturas moderadas ( $30 \leq T \leq 350^{\circ}\text{C}$ ).
  - A altas temperaturas (hasta 750 °C) en una atmósfera seca y saturada de  $\text{CO}_2$ .
- 4.- Evaluar el efecto de las presiones parciales y la adición de oxígeno en la captura de  $\text{CO}_2$ , en una atmósfera seca y en un intervalo amplio de temperaturas.
- 5.- Evaluar la ciclabilidad en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en el cuprato de litio.
- 6.- Evaluar la captura de monóxido de carbono en el cuprato de litio a través de un doble proceso: 1) oxidación del monóxido de carbono y 2) la captura del dióxido de carbono producido.





## Capítulo 4

# Metodología Experimental

### 4.1. Síntesis

El método de reacción química de estado sólido se utilizó para la síntesis del  $Li_2CuO_2$  utilizando óxido de litio ( $Li_2O$ , Aldrich) y óxido de cobre ( $CuO$ , Across Organics) como precursores. La reacción de síntesis planteada fue la siguiente:



Inicialmente, 0.9828 gramos de  $Li_2O$  y 2.18 gramos de  $CuO$  fueron molidos mecánicamente hasta obtener una mezcla homogénea, para obtener 3 gramos de producto. La mezcla se preparó con un 10 % en peso de exceso de litio, debido a que el litio se sublima durante tratamientos térmicos a alta temperatura [33]. Después, los polvos fueron calcinados a 800 °C durante 6 horas en atmósfera de aire.

Para obtener áreas superficiales mayores parte de la muestra fue sometida a una molienda seca, se utilizó un molino de bolas de alta energía Champlex modelo Spectro MillIII y bolas de alumina de un centímetro de diámetro. El tiempo de molienda de las muestras se varió entre 10 y 60 min.

### 4.2. Caracterización

Para caracterizar estructuralmente la muestra se utilizó un difractómetro Siemens D-5000 con tubo de rayos X de ánodo de cobalto ( $K_\alpha = 1.7879\text{Å}$ ). Los resultados fueron analizados en el software Evaluation mediante comparación con las cartas del Archivo de Difracción de Polvos contenidas en la base de datos del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Adicionalmente, las características microestructurales de la muestra fueron determinadas mediante adsorción de nitrógeno usando el equipo Bel Japan Minisorp II a 77 K. Con el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET)

se determinó el área superficial de las muestras [83]. Previo a los experimentos las muestras previamente fueron desgasificadas a temperatura ambiente y en vacío durante 24 horas.

Para el estudio de microscopía electrónica de barrido (MEB), se empleó un microscopio JEOL JSM-7600F, donde el objetivo era analizar el tamaño de partícula y morfología de las muestras obtenidas, mediante el uso de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (LBE). Pequeñas cantidades de muestra fueron depositadas sobre una película de grafito. Las micrografías con electrones secundarios fueron tomadas con el fin de conocer la morfología de las muestras y se hicieron con un voltaje de 1 kV para reducir la carga sobre la muestra y obtener mejores imágenes. Las micrografías con electrones retrodispersados se hicieron con el fin de observar cambios en la composición de la muestra por diferencia de contraste (esto generalmente se hizo con los productos, es decir, después de someter a la muestra original a los diferentes procesos de estudio).

### 4.3. Captura de $CO_2$

#### 4.3.1. Captura de $CO_2$ en presencia de humedad

Para evaluar la capacidad de sorción del cuprato de litio diferentes experimentos dinámicos e isotérmicos se hicieron en presencia de vapor de agua, en atmósfera de  $N_2$  (Praxair, 4.8 de pureza) y de  $CO_2$  (Praxair, 3.0 de pureza). Para realizar estos experimentos se utilizó una termobalanza TA Instruments modelo Q5000SA con cámara de control de humedades relativas. El flujo total de gas usado en todos los experimentos fue de  $100\text{mL}/\text{min}$  y los porcentajes de humedad relativa fueron controlados por el equipo.

Los experimentos dinámicos realizados fueron los siguientes:

- Rampa de humedad relativa de  $0.5\%HR/\text{min}$  de 0 a 80% y de 80 a 0% en atmósfera de  $N_2$  a distintas temperaturas: 40, 60 y 80 °C.
- Rampa de humedad relativa de  $0.5\%HR/\text{min}$  de 0 a 80% y de 80 a 0% en atmósfera de  $CO_2$  a distintas temperaturas: 30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C.

Se uso una rampa de 1 °C por minuto para alcanzar las temperaturas deseadas.

Los experimentos isotérmicos realizados fueron los siguientes:

- Isotermas de 180 min en atmósfera de  $CO_2$  a 40, 60 y 80 °C, y en cada una de estas temperaturas se realizaron 4 condiciones distintas de humedad: 20, 40, 60 y 80 % HR.

Estos experimentos fueron realizados en la muestra sintetizada por estado sólido y en la que se obtuvo mayor área superficial después de la molienda.

Una vez realizadas las pruebas de captura en presencia de humedad los productos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico de descomposición. DRX se realizó como se describió previamente en un equipo Siemens D5000. Las descomposiciones térmicas (análisis termogravimétrico) se hicieron en una termobalanza TA Instruments modelo Q500HR. Los experimentos se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno de 30 a 930 °C con una rampa de 5 °C/min. Adicionalmente, para elucidar si había cambios en la microestructura de los materiales se analizaron los productos vía adsorción-desorción de  $N_2$  y microscopía electrónica de barrido.

#### 4.3.2. Captura de $CO_2$ a presiones moderadas (hasta 2.5 MPa)

Para determinar la capacidad de captura de  $CO_2$  en el cuprato de litio a presiones moderadas en atmósfera anhidra se utilizó un equipo Belsorp-HP de Bel-Japan. Se realizaron isotermas de sorción-desorción en un intervalo de temperaturas entre 30 y 350 °C en atmósfera de  $CO_2$  y bajo una rampa de presiones de 0 a 2.5 MPa. Al igual que la sección anterior, los experimentos fueron realizados sólo con la muestra sintetizada por estado sólido y la que presentó mejor área superficial por la molienda. El equipo cuenta con un sistema de control que alimenta automáticamente, a través de un sistema de válvulas, la cantidad de gas necesaria para aumentar la presión. La presión parcial es programada y el equipo tarda el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio termodinámico y así pasar a la siguiente presión parcial.

Debido a que el dióxido de carbono no es un gas ideal, se usan los coeficientes de la ecuación del virial hasta el cuarto término para hacer la corrección. Los coeficientes fueron calculados a partir de la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST, por sus siglas en inglés) [93], para cada valor de temperatura y a una presión máxima de 4.5 MPa.

Los productos de las isotermas de sorción se caracterizaron por DRX para identificar las fases cristalinas presentes después de la sorción, es decir, para saber si el  $CO_2$  se quimisorbe o fisorbe. Además, se hizo microscopía electrónica de barrido para saber si la microestructura del material se ve afectada por la sorción a estas temperaturas y presiones, y por adsorción de  $N_2$  el área superficial después del tratamiento.

#### 4.3.3. Captura de $CO_2$ en atmósfera saturada a altas temperaturas (hasta 800 °C)

La captura de dióxido de carbono a altas temperaturas fue evaluada dinámicamente e isotérmicamente por termogravimetría en una termobalanza TA Instruments modelo Q500HR.

Los experimentos dinámicos se llevaron a cabo bajo una atmósfera saturada de  $CO_2$  (60ml/min) desde temperatura ambiente hasta 850 °C con una rampa de 5 °C/min. Los experimentos isotérmicos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas entre 350 °C y 750 °C. Las muestras fueron calentadas hasta la temperatura

deseada bajo un flujo de nitrógeno (60 mL/min) y una vez que la temperatura fue alcanzada se cambio a un flujo saturado de dióxido de carbono (60 mL/min).

#### 4.3.4. Efecto de la presión parcial del $CO_2$ ( $P_{CO_2}$ ) y de la adición de $O_2$ ( $P_{O_2}$ ) en la captura a altas temperaturas

Para evaluar la captura bajo diferentes presiones parciales de dióxido de carbono se uso una termobalanza TA Instruments modelo Q500HR. La mezcla de los gases se realizó en un mezclador de gases CHEMflow modelo Microtrac-Bel.

Se llevaron a cabo diversos experimentos dinámicos e isotérmicos como se describió en la sección anterior, en el mismo intervalo de temperaturas. La presión parcial de dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) se varió entre 0.05 y 1. El flujo total que se uso en todos los experimentos fue el mismo (60mL/min), donde para alcanzar este flujo se utilizó nitrógeno como gas acarreador.

Después, de analizar el efecto que tiene la presión parcial del dióxido de carbono sobre la captura en el  $Li_2CuO_2$ , la adición de oxígeno en el flujo de entrada también fue evaluado. Diversos experimentos dinámicos e isotérmicos fueron realizados. En estos experimentos se varió la presión parcial tanto del dióxido de carbono como la del oxígeno, para evaluar el efecto que estas modificaciones tenían en la captura de  $CO_2$ . La presión parcial de  $CO_2$  se varió entre 0.05 y 1, mientras que la presión parcial del oxígeno ( $P_{O_2}$ ) se varió entre 0.05 y 0.2, esto debido a que los gases de escape después del proceso de combustión contienen aproximadamente esta cantidad de oxígeno. Los experimentos fueron realizados usando los mismos equipos que la sección anterior y siguiendo el mismo procedimiento.

#### 4.3.5. Ciclabilidad

Una propiedad importante para que un material sea considerado un material ideal para la captura de dióxido de carbono es la ciclabilidad. Estos materiales tienen que ser capaces de realizar ciclos de sorción-desorción.

La ciclabilidad en el cuprato de litio fue probada bajo diversas condiciones fisicoquímicas, a diferentes temperaturas de sorción y desorción, a diferentes presiones parciales de  $CO_2$  en presencia y ausencia de oxígeno. Los ciclos fueron realizados a 700 °C utilizando las siguientes presiones parciales  $P_{CO_2} : P_{O_2} : P_{N_2} = 0.2 : 0.05 : 0.75$  para la sorción y  $P_{O_2} : P_{N_2} = 0.05 : 0.95$  para la desorción. Debido a que el proceso de desorción es más lento que la adsorción, el tiempo de desorción se varió de 1 a 2h, mientras que el de sorción fue 1h. Finalmente, los productos de estos ciclos fueron recharacterizados por DRX.

#### 4.3.6. Oxidación-captura de $CO$

Para evaluar la oxidación del monóxido de carbono se utilizó un reactor catalítico Bel-Rea de Bel Japan y el equipo termogravimétrico Q500HR, de TA Instruments. El reactor cuenta con 7 líneas de gas donde se han conectado:  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $He$ ,  $H_2$  y  $CH_4$ . La salida del gas está conectada a un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo GC-2014, que tiene una columna capilar Carboxen-100 y a un espectrómetro Bruker modelo Alpha Platinum FTIR con una celda de flujo de gas de ZnS. La oxidación de monóxido de carbono fue estudiada dinámica e isotérmicamente bajo dos mezclas diferentes;  $CO$  en presencia y ausencia de oxígeno. El  $CO$  utilizado para los experimentos está diluido en  $N_2$  al 5 % en volumen (Praxar, certificate standard). El flujo total fue de 100 mL/min. Se utilizaron 0.2 gr de cuprato de litio como catalizador.

Los experimentos dinámicos se realizaron de temperatura ambiente a 850 °C con una rampa de temperatura de 3 °C/min. Inicialmente, la muestra y la línea de gas del reactor fueron limpiados con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min durante 15 min. Los experimentos isotérmicos se realizaron entre 550 y 750 °C, las muestras fueron previamente limpiadas y calentadas hasta la temperatura deseada bajo un flujo de nitrógeno y una vez que la temperatura fue alcanzada el gas se cambió a la mezcla de gas deseada.

Para verificar y evaluar la subsecuente captura del dióxido de carbono se utilizó la termobalanza Q500HR. Primero se hicieron estudios dinámicos variando la temperatura de 30 a 850 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Las mezclas de gas se realizaron en el mismo reactor y se utilizaron las mismas mezclas que en los anteriores experimentos. El flujo total de la mezcla fue de 100 mL/min, sin embargo, en la termobalanza se utilizaron 60 mL/min. Se utilizaron 100 mL/min al hacer la mezcla para garantizar la misma concentración de los gases que en los experimentos anteriores. Los experimentos isotérmicos se realizaron a las mismas temperaturas que en el reactor bajo los mismos flujo de gas durante 180 min. Después, de cada una de estas reacciones, los productos fueron recaracterizados por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.



# Capítulo 5

## Análisis y Discusión de Resultados

### 5.1. Síntesis y caracterización

Cómo se mencionó en el capítulo anterior el cuprato de litio fue sintetizado por el método de estado sólido, donde  $Li_2O$  mas  $CuO$  forman  $Li_2CuO_2$ . La figura 5.1 muestra el difractograma de rayos X. El patrón concordó con la tarjeta 00-084-1971 de la base de datos JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards), la cual corresponde al  $Li_2CuO_2$ , con una estructura cristalina ortorrómbica y que es la misma estructura que se ha estudiado como material captor [34-37]. Cabe mencionar que en el difractograma del

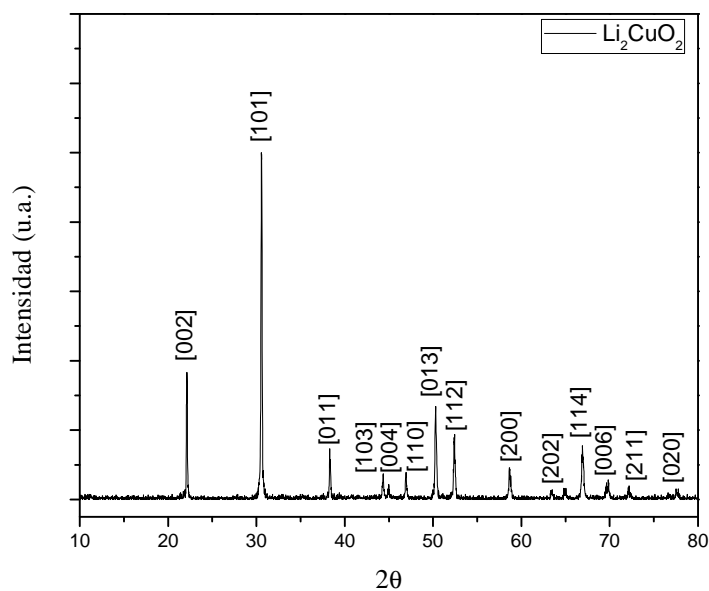


Figura 5.1: Difractograma de rayos X del  $Li_2CuO_2$  sintetizado por el método de estado sólido.



$Li_2CuO_2$  no se observaron picos de difracción no indexados en la tarjeta. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que la técnica tiene un límite de detección por lo cual se puede aseverar la pureza del material hasta el límite de detección de la técnica ( $\sim 3\%$ ).

Una fracción la muestra del cuprato de litio sintetizada mediante reacción de estado sólido fue sometida a un proceso de molienda mecánica durante diferentes tiempos con el fin de modificar sus propiedades microestructurales. La figura 5.2 muestra los difractogramas tanto de la muestra sintetizada por estado sólido como de las muestras que fueron sometidas a diferentes tiempos de molienda ( 10, 15, 30, 45 y 60 min). Se observa que la estructura cristalina no cambia pues se siguen observando los mismos picos de

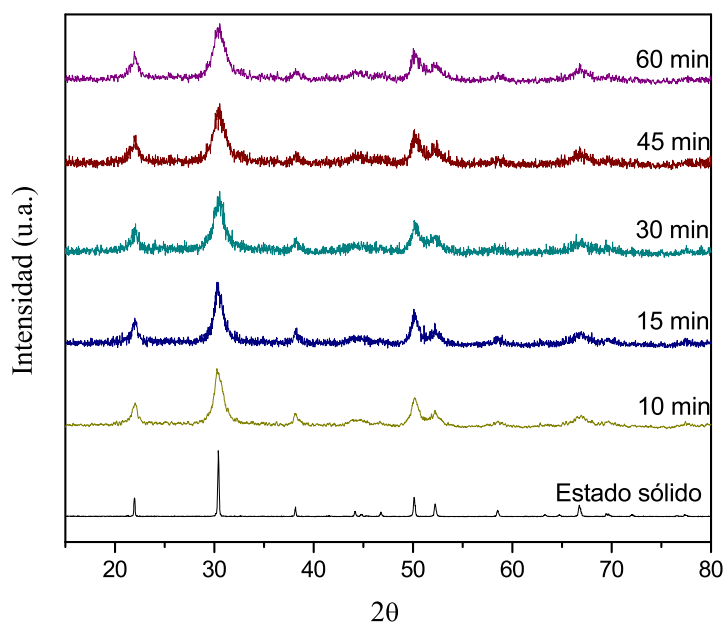


Figura 5.2: Difractogramas de rayos X del  $Li_2CuO_2$  sintetizado por el método de estado sólido y después de diferentes tiempos de molienda.

difracción. Sin embargo, los picos de difracción son más anchos conforme es mayor el tiempo de molienda. Esto indica que el tamaño de cristal del  $Li_2CuO_2$  es modificado por este proceso. El tamaño de cristal se estimó usando la fórmula de Scherrer (ecuación 5.1), y el cálculo se hizo sobre los tres picos principales de cada uno de los difractogramas, se midió el ancho medio de los picos y se hizo un promedio. Los resultados finales presentados en la Tabla 5.1 son el resultado del promedio del tamaño encontrado en los picos medidos. El tamaño de cristal disminuyó conforme se aumentó el tiempo de molienda, después de 10 min de molienda se obtuvo un tamaño de  $112.4 \pm 10 \text{ \AA}$ , mientras que después de 60 min se obtuvo un tamaño de  $80.2 \pm 8 \text{ \AA}$ . Por otro lado, el tamaño de cristal de la muestra sintetizada por estado sólido es mayor a  $500 \text{ \AA}$ , el cual

excede el límite de la aproximación de Scherrer. Es importante resaltar que el proceso de molienda no induce el crecimiento de alguna otra fase.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.1)$$

Muestra	Tamaño de cristal (Å)
Estado sólido	N/A*
10 min	112.42 ± 10
15 min	108.48 ± 10
30 min	92.58 ± 9
45 min	87.78 ± 9
60 min	80.28 ± 8

Tabla 5.1: Tamaño de cristal obtenido por la aproximación de Scherrer. (\*N/A, no aplica debido a que no cae dentro del límite de la aproximación ( $< 500 \text{ \AA}$ )).

La microestructura de los materiales se estudió mediante adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido. La figura 5.3 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del cuprato de litio sintetizado por el método de estado sólido. La isoterma de adsorción es del tipo II y muestra una histéresis muy estrecha del tipo H3, de acuerdo que con la clasificación de la IUPAC (por sus siglas en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry)[83], este tipo de isotermas son típicas de materiales no porosos con agregados de partículas densas. La figura 5.4 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras molidas a diferentes tiempos, en comparación con la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  de la muestra de  $Li_2CuO_2$  preparada por estado sólido. Se observa que las isotermas de las muestras procesadas por molienda mecánica también son del tipo II, y con una histéresis estrecha de tipo H3. Como se mencionó previamente, este tipo de isotermas son características de los materiales densos y no porosos. Por lo cual, el proceso de molienda no modificó el tipo de microestructura a pesar de haber disminuido el tamaño de cristal. Se puede observar que el volumen de nitrógeno adsorbido es mayor en las muestras procesadas por molienda mecánica que en la muestra de estado sólido. La muestra que adsorbe una mayor cantidad de volumen es la muestra molida durante 10 min y después el volumen adsorbido va disminuyendo conforme se aumenta el tiempo de molienda. Cuando se obtienen este tipo de isotermas debido a la existencia de un punto de inflexión en la isoterma que se encuentra a presiones relativas menores a 0.3, el cual se conoce como punto B, y está asociado a la saturación de la monocapa, es posible determinar el área superficial mediante el modelo BET. Las áreas superficiales fueron calculadas y se enlistan en la Tabla 5.2. El área superficial aumentó considerablemente con la molienda, la muestra sintetizada por estado sólido tiene un área superficial de  $0.3 \text{ m}^2/g$ , mientras que todas las muestras molidas presentan áreas mayores a  $2.8 \text{ m}^2/g$ , por lo cual el área superficial aumenta

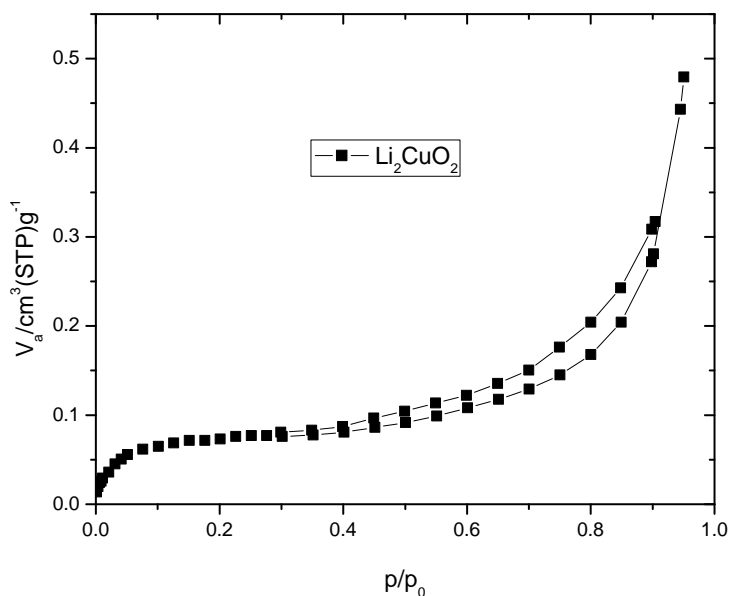


Figura 5.3: Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del  $Li_2CuO_2$  sintetizado por el método de estado sólido.

aproximadamente 10 veces (un orden de magnitud) después del proceso de molienda mecánica. La muestra molida durante 10 min tiene un área superficial de  $4.9 \text{ m}^2/\text{g}$ , esta es la mayor área obtenida. Después, las áreas disminuyen conforme se aumenta el tiempo del proceso de molienda hasta llegar a  $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$  cuando el tiempo de molienda fue de 60 min. Por lo cual, se puede concluir que tiempos mayores de 10 min de molienda la energía del proceso induce el aglomeramiento, sinterización parcial, de partículas en el cuprato de litio, reduciendo el área superficial.

Tiempo de molienda del $Li_2CuO_2$	Área superficial (modelo BET $\text{m}^2/\text{g}$ )
Estado sólido	0.3
10 min	4.9
15 min	3.4
30 min	3.1
45 min	2.9
60 min	2.9

Tabla 5.2: Área superficial obtenida mediante el modelo BET para cada una de las muestras.

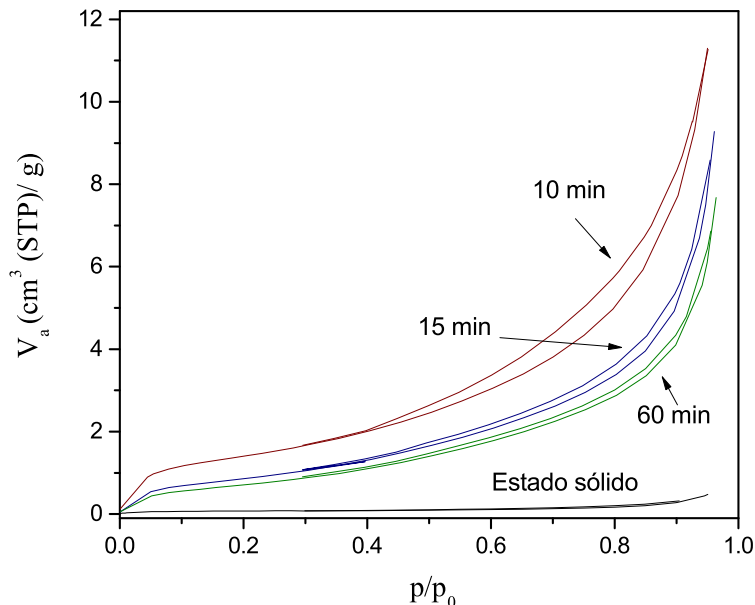


Figura 5.4: Comparación entre las isoterma de adsorción de nitrógeno de las muestras del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  molidas durante diferentes tiempos y la muestra sintetizada por estado sólido.

Debido a que no existen diferencias considerables en las áreas de las muestras sometidas al proceso de molienda (todas se encuentran en el mismo orden de magnitud), se decidió continuar el trabajo sólo con la muestra de 10 min de molienda (la cual presenta la mayor área superficial) y la muestra de estado sólido, para estudiar la influencia de la microestructura en la captura de  $\text{CO}_2$ . Para complementar la información microestructural que se tenía por adsorción de nitrógeno se realizó microscopía electrónica de barrido a estas dos muestras. En la figura 5.5, se pueden observar las micrografías a dos diferentes ampliaciones de la muestra sintetizada por estado sólido. En estas micrografías se pueden observar diferentes tamaños de partículas densas que crean aglomerados que en promedio están entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, la figura 5.6 muestra las micrografías de la muestra de molienda (10 min) con las mismas dos ampliaciones. Es evidente que la morfología de la muestra es totalmente diferente, las partículas siguen siendo densas pero el tamaño de las mismas decreció, ahora se tienen diversos tamaños que van desde los 5  $\mu\text{m}$  a partículas mucho más pequeñas, de entre 0.3 y 0.5  $\mu\text{m}$ . Este resultado está de acuerdo con el aumento en el área superficial.

Con las caracterizaciones realizadas es claro que el proceso de molienda mecánica no genera cambios en la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , pero sí induce cambios en la microestructura del material; reduce el tamaño de cristal considerablemente, así como también el tamaño de partícula, aumentando en un orden de magnitud el área superficial de las muestras, de 0.3 a 4.9  $\text{m}^2/\text{g}$ .

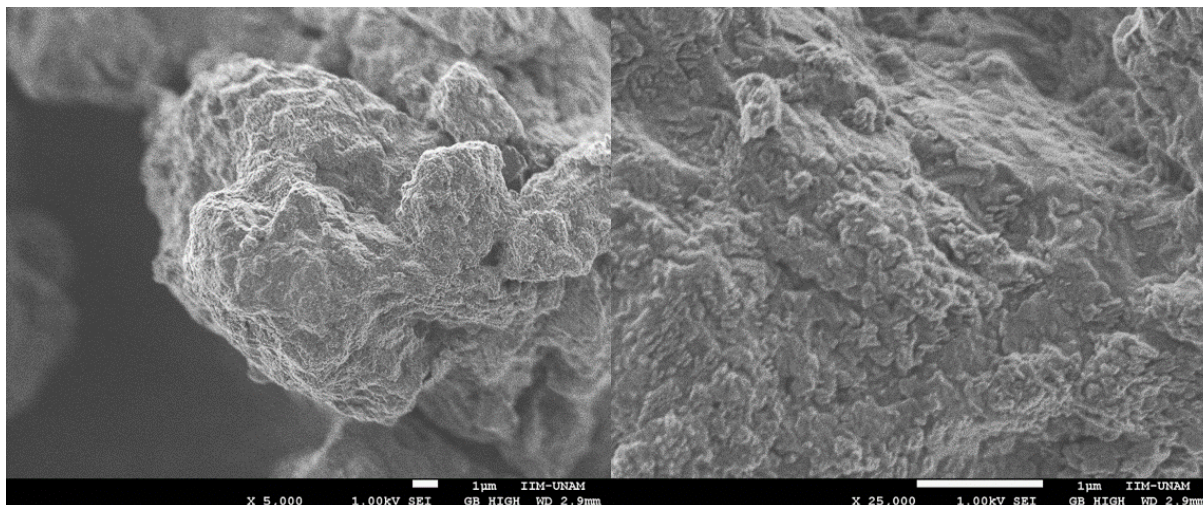


Figura 5.5: Microscopía electrónica de barrido de la muestra del  $Li_2CuO_2$  sintetizada por estado sólido, con dos diferentes ampliaciones.

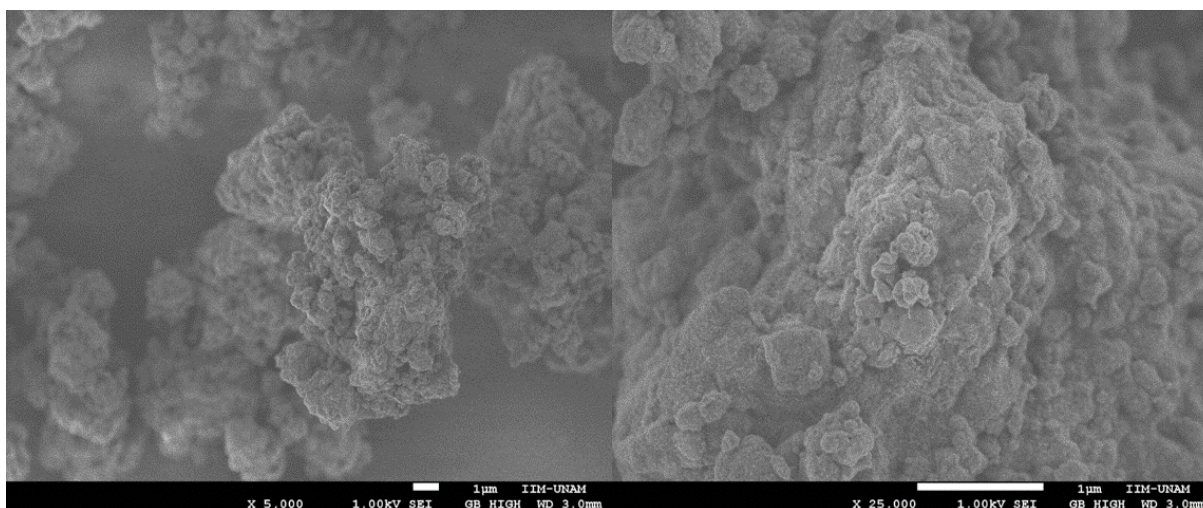


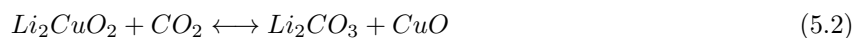
Figura 5.6: Microscopía electrónica de barrido de la muestra del  $Li_2CuO_2$  sintetizada por estado sólido y sometida a 10 min de molienda, con dos diferentes ampliaciones.

## 5.2. Captura de $CO_2$

### 5.2.1. Captura de $CO_2$ en el cuprato de litio.

Se ha reportado en la literatura que el  $Li_2CuO_2$  es capaz de quimisorber  $CO_2$  en un intervalo amplio de temperaturas que van desde los 300 °C hasta los 750 °C. La captura del dióxido de carbono se lleva a cabo mediante una reacción ácido-base (reacción 5.2), la cual termodinámicamente es reversible. Teóricamente, la captura máxima del cuprato de litio es de 9.11 mmol de  $CO_2$  por gramo de  $Li_2CuO_2$  ó del 40.1% en

ganancia en peso. La captura experimental máxima reportada es de aproximadamente el 38 % en ganancia en peso, esta captura se obtiene a 675 °C, cuando se sintetiza el cuprato con un exceso de litio del 30 % con respecto al estequimétrico[35].



Como ya se ha mencionado, uno de los objetivos de este trabajo es mejorar las propiedades de captura del  $Li_2CuO_2$ , mediante la modificación microestructural del material y variando las condiciones fisicoquímicas de la captura de  $CO_2$ . Se hicieron análisis termogravimétricos dinámicos de captura de estas dos muestras, desde temperatura ambiente hasta 850 °C bajo una atmósfera saturada de  $CO_2$ , para tener un panorama cualitativo en cuanto la captura de  $CO_2$  con la muestra modificada microestructuralmente. La figura 5.7 muestra los experimentos dinámicos para ambas muestras. Las dos curvas muestran comportamientos similares a los reportados para este tipo de materiales. La quimisorción se lleva a cabo en dos procesos; la quimisorción superficial y la quimisorción en bulto. En la muestra de  $Li_2CuO_2$  sintetizada por el método de reacción

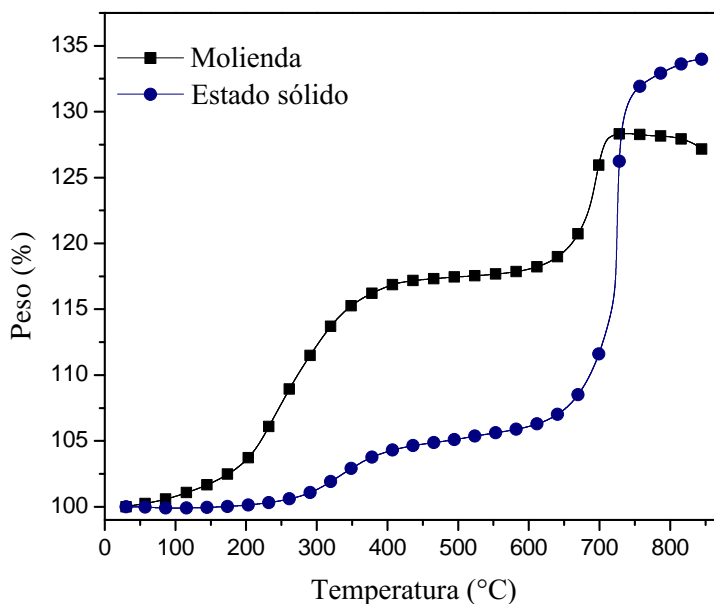


Figura 5.7: Curvas de análisis termogravimétricos dinámicos de las muestras de  $Li_2CuO_2$  sintetizado por estado sólido y con 10 min de molienda, bajo una atmósfera saturada de  $CO_2$ .

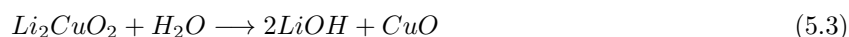
en estado sólido, el proceso de superficie se presenta entre 250 y 450 °C y fue del 4%, mientras que la quimisorción en volumen se lleva a cabo entre 610 y 740 °C. La máxima quimisorción se obtuvo a 850 °C y fue del 34%. Se ha reportado que la descomposición del carbonato de litio se da a temperaturas mayores a 730 °C. Sin embargo, en la curva no se observa ningún proceso de desorción, esto es debido a que el

experimento se realizó bajo una atmósfera saturada de dióxido de carbono, la cual desplaza el equilibrio de sorción-desorción. Por otro lado, la curva correspondiente a la muestra de  $Li_2CuO_2$  molida durante 10 min muestra un comportamiento general similar a la de estado sólido. Es decir, la sorción se puede separar en dos procesos: quimisorción en superficie y en volumen. Sin embargo, los cambios microestructurales inducen una mejora en la captura a temperaturas moderadas (entre 100 y 400 °C). El proceso superficial empieza a aproximadamente a 80 °C (muestra de estado sólido a 250 °C), y no sólo mejora el intervalo de temperaturas, la captura total en este proceso es de 17.3% en ganancia de peso mientras que en la otra muestra es de sólo 4.7%. Es decir, la captura es tres veces mayor. Posteriormente, a temperaturas mayores de 400 °C la captura observada en esta muestra disminuye. En este caso, la máxima captura es de 28.3% y es alcanzada a 700 °C. Además, el termograma muestra el inicio del proceso de desorción. Estos resultados se pueden explicar con el aumento en el área superficial. La captura en la muestra de  $Li_2CuO_2$  molida por 10 min aumenta a nivel superficial debido a que el área superficial de la muestra es mayor. Sin embargo, se ve disminuida en el proceso en volumen debido a que al capturar mayor cantidad de  $CO_2$  la capa externa es mayor limitando los procesos de difusión a través de esta capa. Haciendo un cálculo sencillo de cuantos litios disponibles hay en la superficie del material, se puede evidenciar cuantas monocapas aproximadamente tienen que reaccionar para obtener la captura superficial experimental. El cuprato de litio tiene una fase ortorrómbica con los siguientes parámetros de red  $a = 3.655\text{Å}$ ,  $b = 2.860\text{Å}$ ,  $c = 9.377\text{Å}$  y  $Z = 2$ . La figura 1.5 esquematiza la estructura del cuprato. Haciendo una cota superior, es decir tomando el plano que más litios contiene, podemos hacer una cuantificación del máximo de litios que pudieran estar en la superficie. El plano ab contiene 4 litios en un área de  $10.453\text{ Å}^2$  lo cual corresponde a  $1.0453\text{ m}^2$ . Sabemos por el análisis de adsorción de nitrógeno y el modelo BET que el área superficial es de  $0.3\text{ m}^2$ , por lo tanto hay  $1.14 \times 10^{19}$  litios en la superficie. Sabemos que dos litios reaccionan con una molécula de  $CO_2$  por lo cual solo reaccionan  $5.73 \times 10^{18}$  moléculas de  $CO_2$ . Finalmente, una mol de dióxido de carbono contiene  $6.022 \times 10^{23}$  moléculas. Por lo que, solo 0.09 mmoles de  $CO_2$  reaccionan en una monocapa, lo cual corresponde al 0.39% en peso. Experimentalmente se obtuvo una ganancia de peso en el proceso superficial de la muestra por estado sólido del 4% en peso. Por lo que, aproximadamente 10 monocapas tienen que reaccionar para alcanzar este porcentaje. Lo cual nos dice que es un proceso superficial. Por el otro lado, la muestra de molienda necesitan reaccionar 25 monocapas. Es probable que la molienda mecánica induzca vacancias en la superficie y por lo tanto la conductividad iónica baje su dependencia a la temperatura, y el proceso a baja temperatura no sea solo un proceso superficial. Debido a que existe un cambio importante en la captura de dióxido de carbono por los cambios microestructurales de la muestra de  $Li_2CuO_2$  en diferentes intervalos de temperatura, se decidió hacer tres conjuntos de experimentos para ambas muestras: I) A bajas temperaturas en presencia de vapor de agua; II) A temperaturas moderadas bajo presiones moderadas (hasta 2.5 MPa); y III) En un intervalo amplio de temperaturas, hasta 850 °C, en una atmósfera seca, a presión ambiental, variando las presiones parciales de diferentes mezclas de gases ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ).

### 5.2.2. Captura de $CO_2$ en presencia de humedad

Se ha demostrado en trabajos anteriores que los cerámicos alcalinos son capaces de capturar dióxido de carbono a bajas temperaturas en presencia de vapor de agua [26-28,38,53-46]. Debido a que en los experimentos dinámicos descritos en la sección anterior se observó que el aumento del área superficial mejoraba la captura en el cuprato de litio a bajas y moderadas temperaturas, se decidió probar la captura en ambos materiales bajo estas condiciones.

La figura 5.8 muestra los experimentos dinámicos en humedad relativa a diferentes temperaturas (entre 30 y 80 °C) bajo dos flujos de gas diferentes:  $N_2$  y  $CO_2$ . Los experimentos bajo un flujo de nitrógeno (figura 5.8 a)) fueron realizados con el fin de buscar una posible reacción entre el  $H_2O$  y el  $Li_2CuO_2$ . Es evidente que existe un proceso de sorción/desorción del agua. Estas isothermas son del tipo III según la clasificación de la IUPAC [83]. Se puede observar que la sorción de agua aumenta como función de la temperatura, las isothermas siguen ganando peso incluso cuando la humedad realativa disminuye, este efecto es más claro en la isoterma a 80 °C. El incremento de peso final no varía considerablemente con la temperatura, mientras la isoterma de 40 °C gana el 10.1 % en peso, el incremento final en la isoterma de 80 °C fue de 15.5 %. Sin embargo, el proceso de sorción empieza a menores temperaturas cuando la temperatura incrementa, a 40 °C la captura empieza a aproximadamente 38 % de humedad relativa (HR), mientras que a 80 °C la sorción empieza a 14 % de HR. Por otro lado, existe un decremento de peso sustancial entre el 35 % y 15 % de HR observado en la isoterma de 80 °C. Esta perdida se debe a la evaporación de agua debido a un cambio en el equilibrio sorción-desorción del sistema cuando se disminuye la humedad relativa. Vale la pena resaltar que en trabajos previos[26-28,38,53-56], el incremento final de peso se ha atribuido a un proceso de hidroxilación en la superficie, donde diferentes especies químicas son producidas (esto depende totalmente de la composición química de la muestra), y estas especies favorecen la captura de dióxido de carbono. Es por esta razón que se propone el siguiente mecanismo de reacción:



La reacción 5.3 muestra al  $Li_2CuO_2$  reaccionando con el agua y formando hidróxido de litio y óxido de cobre (hidroxilación de la superficie). Después este hidróxido de litio formado reacciona con el  $CO_2$  produciendo el carbonato de litio y liberando el agua (reacción 5.4)

Por otro lado, la figura 5.8 b), muestra los experimentos dinámicos en humedad relativa bajo un flujo de dióxido de carbono en la muestra de estado sólido. Estas isothermas son curvas de sorción tipo III según la clasificación de la IUPAC, como en el caso pasado. De nuevo, la ganancia de peso incrementa como función de la temperatura, a 30 °C la ganancia es del 4.9 % en peso, mientras que a 80 °C la ganancia es del 30.2 %. Es evidente que la ganancia a 80 °C bajo un flujo de  $CO_2$  es de aproximadamente el doble que bajo un flujo



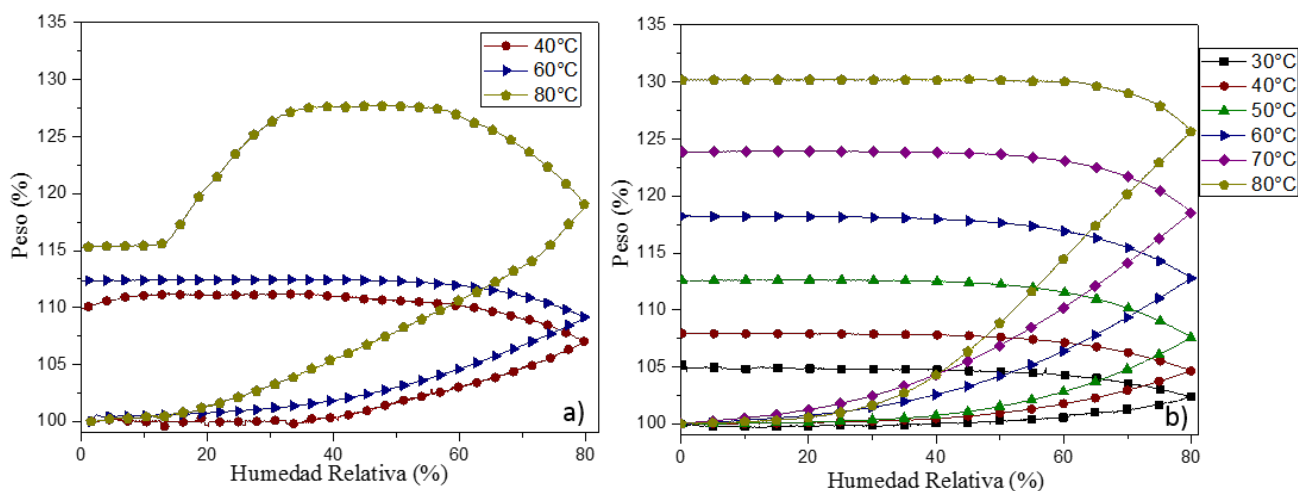


Figura 5.8: Termogramas dinámicos de humedad relativa: a) a diferentes temperaturas (entre 40 y 80 °C) y bajo un flujo de  $N_2$  y b) a temperaturas entre 30 y 80 °C bajo un flujo de  $CO_2$  en la muestra de  $Li_2CuO_2$  sintetizado por reacción en estado sólido.

de  $N_2$ . Como en el caso anterior, la sorción empieza a menores temperaturas conforme esta aumenta, a 30 °C la sorción apenas comienza a ser evidente a humedades relativas mayores al 50 %, mientras que 80 °C la sorción comienza en aproximadamente 10 % de HR. Bajo este flujo no existe ningún proceso de desorción, esto se debe a que los productos formados en ambos sistemas son diferentes, en esta caso existe un proceso de carbonatación de la muestra que será demostrado más adelante. La figura 5.9 muestra los experimentos dinámicos en humedad relativa realizados a diferentes temperaturas bajo un flujo: a) nitrógeno, b) dióxido de carbono, en la muestra de  $Li_2CuO_2$  molida durante 10 min. Ambos conjuntos de isotermas son curvas tipo III según la clasificación de la IUPAC. La figura 5.9 a) muestra las curvas correspondientes al sistema  $H_2O-N_2$ , donde se puede observar que a mayor temperatura la ganancia final de peso disminuye; a 40 °C la ganancia es aproximadamente del 19.3% a 60 °C de 17.5% y a 80 °C de 11.5%. En cierta parte del proceso la isoterma de 80 °C fue la que mayor porcentaje de peso ganó. Sin embargo, cuando la humedad relativa esta disminuyendo (a partir de 72% de HR) se observa un proceso de desorción y es aún más evidente a humedades relativas entre el 35 y 20 %. En las otras dos curvas también se observa un proceso de desorción, sin embargo, este ocurre a humedades relativas menores y es menos pronunciado. Esto se debe a un cambio en el equilibrio sorción/desorción, a temperaturas mayores, la desorción es favorecida cuando la humedad relativa disminuye. Asimismo, la quimisorción depende de la temperatura, a mayores temperaturas el proceso de quimisorción se observa a menores humedades relativas, esta dependencia también se encontró con la muestra de estado sólido.

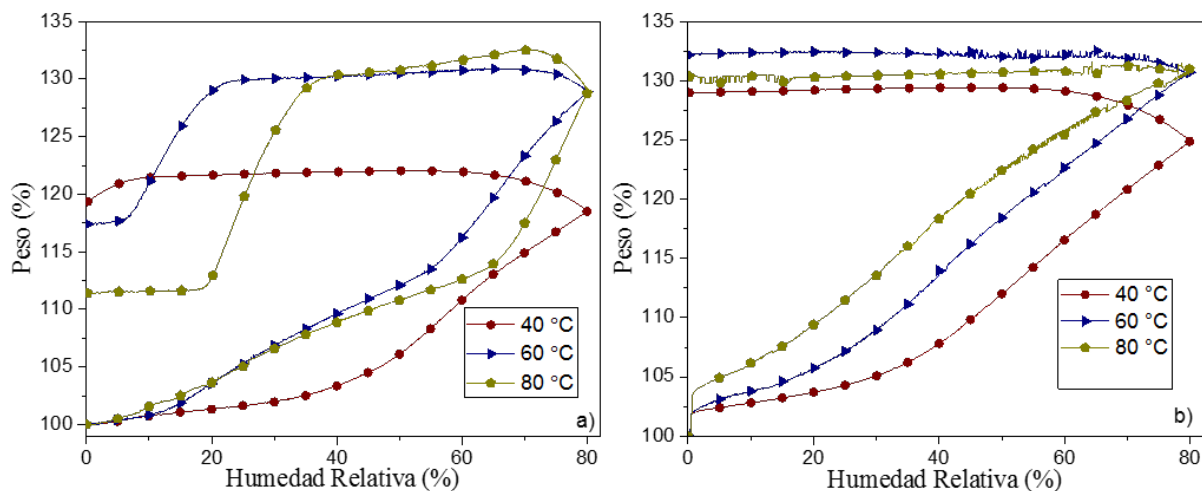


Figura 5.9: Termogramas dinámicos de humedad relativa: a) a diferentes temperaturas (entre 40 y 80 °C) y bajo un flujo de  $N_2$  y b) bajo un flujo de  $CO_2$  en la muestra de  $Li_2CuO_2$  con molienda de 10min.

La figura 5.9 b) muestra las isotermas correspondientes al sistema  $H_2O-CO_2$ . En las isotermas no existe una diferencia notable en la ganancia de peso final, esta se encuentra entre el 29 y 32%. La ganancia final de peso en estos experimentos no muestra una tendencia con la temperatura, la isoterma de 60 °C es la que mayor ganancia de peso tuvo con un 32%, mientras que a 80 °C la ganancia de peso fue de 30.5%, mientras que a 40 °C la ganancia fue del 29%. Lo que si es evidente es que la temperatura favorece la sorción a humedades relativas menores, tal y como se observó en todos los casos anteriores. Sin embargo, en este caso vale la pena resaltar que en las tres temperaturas la sorción comenzó a humedades relativas menores al 10%. Esto sugiere que el aumento en el área superficial mejora la captura bajo estas condiciones, esto es más evidente en las isotermas a 40 °C. La ganancia final de peso en la muestra sintetizada por estado sólido fue aproximadamente del 8% mientras que en la muestra molida fue del 29%, es decir 3.5 veces más grande. Se hace también evidente en la humedad relativa a la que comienza la sorción, en el primer caso comienza a una humedad relativa de 20%, mientras que en el segundo a 5% de HR. Para comprobar esta hipótesis se hizo un análisis más profundo haciendo varias isotermas que se muestran a continuación (figura 5.10). La figura 5.10 muestra las diferentes isotermas realizadas a 40, 60 y 80 °C, a diferentes porcentajes de humedad relativa, para la muestra de  $Li_2CuO_2$  sintetizada por estado sólido. Es evidente que la ganancia de peso aumenta conforme aumenta la humedad relativa en cada conjunto de isotermas. A 40 °C los incrementos de peso a 20 y 40% de humedad relativa fueron 0.2 y 1.2% respectivamente. Sin embargo, a 60% de HR la ganancia de peso incremento considerablemente hasta el 9.2% y a 80% de HR la ganancia fue de 20.5%. Tendencias similares se observan en los conjuntos de isotermas hechos a 60 y 80 °C. La sorción también aumenta en función de la temperatura, a mayor temperatura mayor es la ganancia de peso, esto queda bien ejemplificado

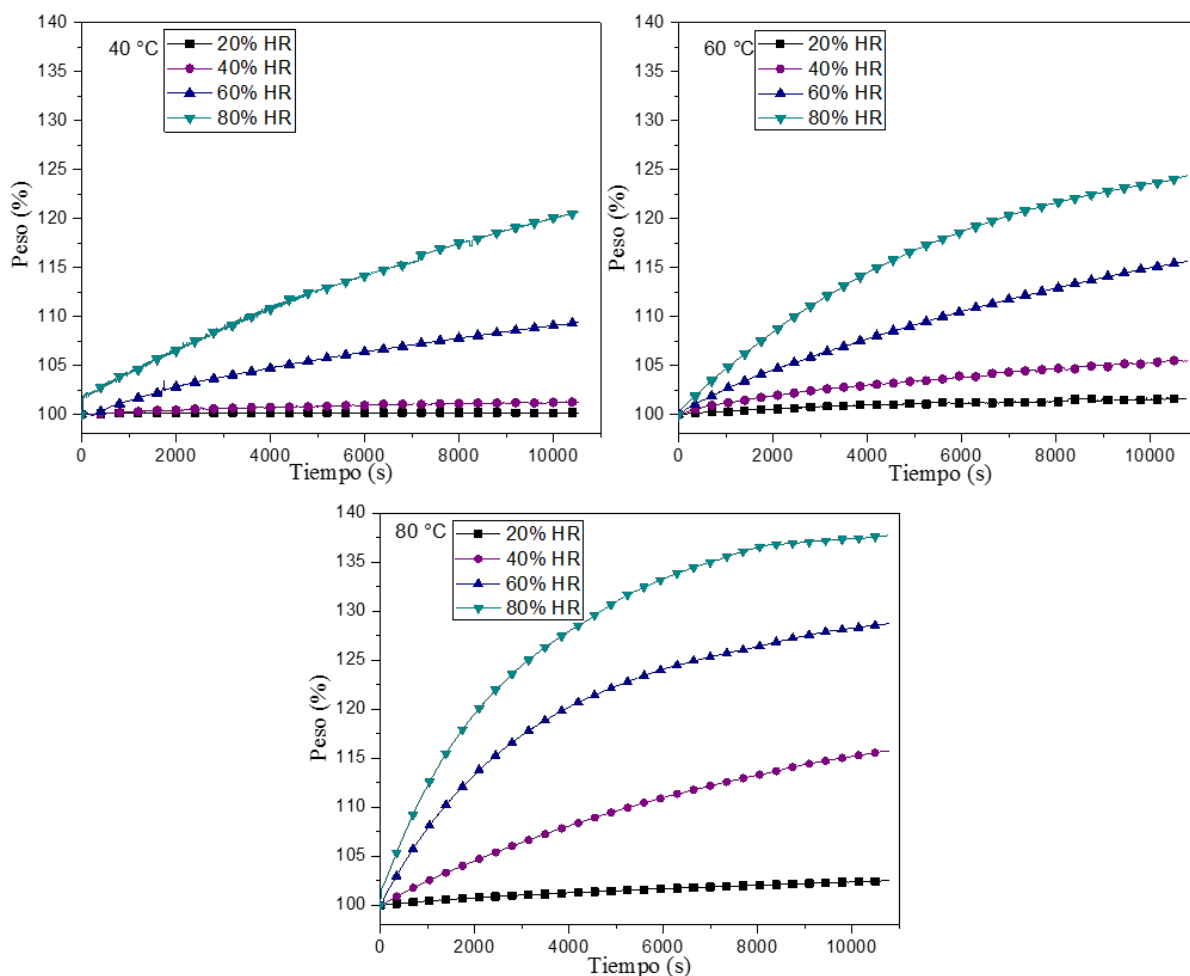


Figura 5.10: Termogramas isotérmicos realizados a tres diferentes temperaturas: 40, 60 y 80 °C, bajo un flujo de  $CO_2$  a diferentes humedades relativas ( 20, 40, 60 y 80 %) en la muestra de  $Li_2CuO_2$  sintetizado por reacción en estado sólido.

con las isotermas realizadas bajo un 80 % de humedad relativa donde la ganancia de peso es de 20.5, 24.1 y 37.6 % en peso a 40, 60 y 80 °C, respectivamente.

Para cuantificar la cantidad de dióxido de carbono capturado, es necesario recharacterizar los productos por difracción de rayos X y haciendo análisis termogravimétricos dinámicos de descomposición desde temperatura ambiente hasta 980 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. La figura 5.11 muestra el difractograma de la isoterma hecha a 80 °C bajo una humedad relativa del 80 %. Se muestra sólo este difractograma porque es suficiente para mostrar que la ganancia de peso en las isotermas hechas bajo estas condiciones fisicoquímicas es debida a una quimisorción de  $CO_2$ , pues en el difractograma se puede observar la formación de carbonato de

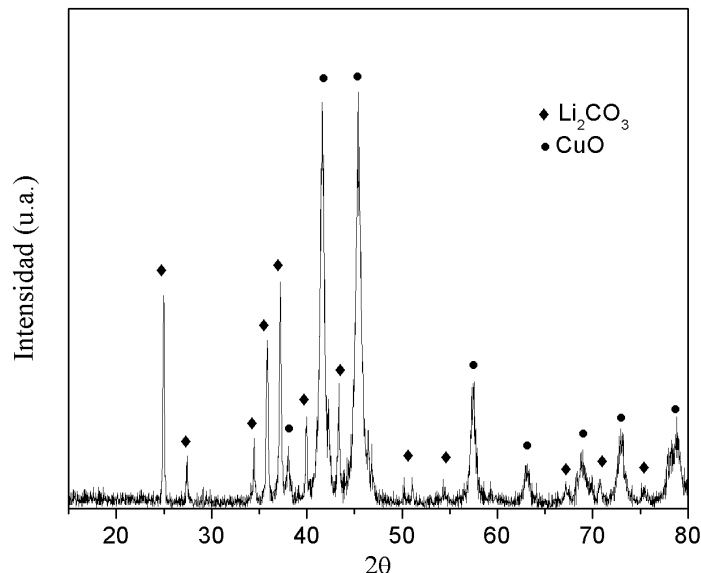


Figura 5.11: Diffractograma de la muestra tratada a 80 °C bajo humedad del 80 %.

litio ( $Li_2CO_3$ ) y óxido de cobre ( $CuO$ ), como se propuso en la reacción 5.3 y 5.4. En todos los difractogramas realizados a los productos se observan estas mismas fases y cuando la ganancia de peso es baja, la fase del  $Li_2CuO_2$  se sigue observando.

La figura 5.12 muestra tres conjuntos de termogramas de descomposición realizados a los productos de captura. Es fácil notar que la pérdida de peso es mayor cuando la humedad relativa es más grande, en el conjunto de isotermas a 40 °C, la pérdida de peso es del 8, 12, 13 y 21 % a 20, 40, 60 y 80 % de humedad relativa, respectivamente. También se observa que la pérdida de peso aumenta con la temperatura, en todos los casos de humedad relativa de 80 % la pérdida de peso fue de 21, 26 y 32 % a temperaturas de 40, 60 y 80 °C. Esto concuerda con las isotermas de captura presentadas en la figura 5.10. Esta descomposición básicamente se produce en tres procesos. Para demostrar esto, la figura 5.13 muestra la descomposición y su derivada del producto de la isoterma de 80 C y 60 % de humedad relativa. Inicialmente, entre temperatura ambiente y 120 °C la muestra presenta una pérdida de peso de aproximadamente el 1 %, que se atribuye al agua fisiorbida por la muestra. El segundo decremento de peso se observa entre 370 y 450 °C, el cual es atribuido a la pérdida de agua quimisorbida. Finalmente, el tercer proceso se da a temperaturas mayores a 600 °C, este es un proceso en general doble y se debe a la descarbonatación de la muestra. El primero de los procesos de alta temperatura se encuentra entre 610 y 760 °C y se debe a una descarbonatación de la superficie, el segundo se da entre 760 y 930 °C y se debe a la descarbonatación en volumen. Cabe mencionar que todas las descomposiciones presentan los procesos descritos y se encuentran en el mismo intervalo de

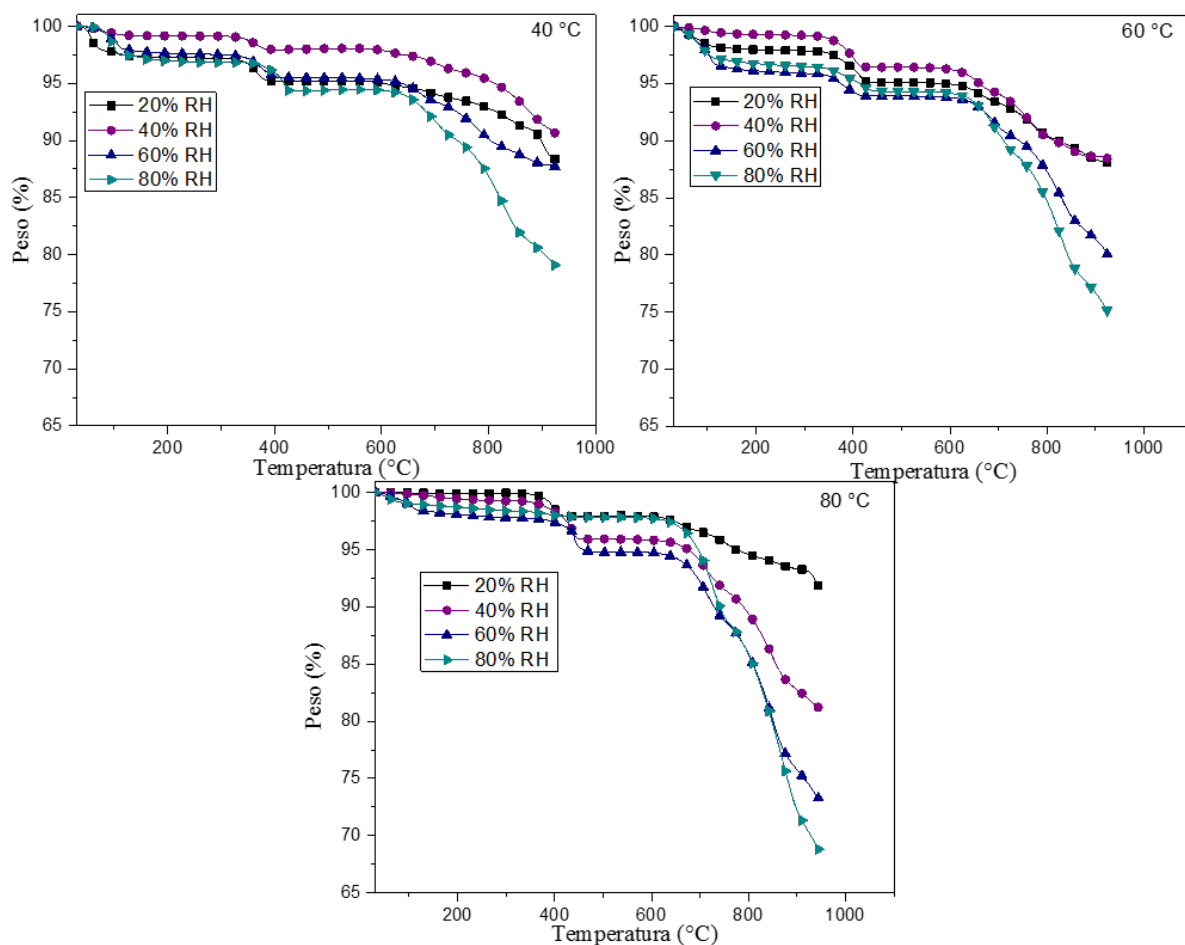


Figura 5.12: Termogramas dinámicos de descomposición hechos bajo una atmósfera saturada de nitrógeno en los productos isotérmicos del sistema  $H_2O-CO_2$  en la muestra sintetizada de  $Li_2CuO_2$  por reacción en estado sólido.

temperaturas. Para cuantificar la cantidad de dióxido de carbono capturado solo se utilizaron las cantidades de peso perdido en el doble proceso de descarbonatación. La figura 5.14 muestra la cuantificación del dióxido de carbono desorbido en las descomposiciones del producto. En general, se observa una tendencia clara; la captura de dióxido de carbono es mayor cuando la temperatura y la humedad relativa son mayores. En los tres casos particulares, la mayor captura se obtuvo a 80 % de humedad relativa, y la mayor captura en todo el conjunto de experimentos se obtuvo cuando la muestra fue tratada a 80 °C y bajo un 80 % de humedad relativa, esta captura fue del 29.4 % en peso, el cual corresponde a 6.7 mmoles de  $CO_2$  por gramo de  $Li_2CuO_2$ . Como ya se ha mencionado la captura máxima del cuprato de litio es de 9.1 mmoles de  $CO_2$  por gramo del cerámico, por lo cual la captura bajo estas condiciones corresponde a un 73 % de eficiencia.

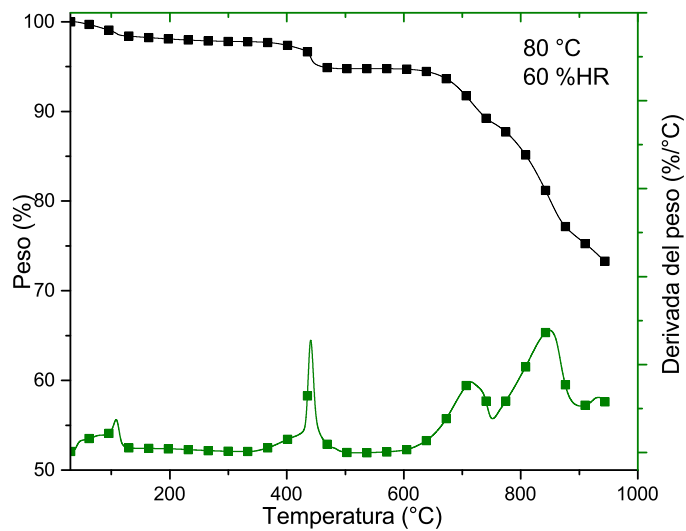


Figura 5.13: Termograma dinámico de descomposición y su derivada, para el producto de la isoterma realizada a 80 °C y 60 % de HR.

Por otro lado, la misma serie de experimentos isotérmicos se realizarán para la muestra de  $Li_2CuO_2$  que fue

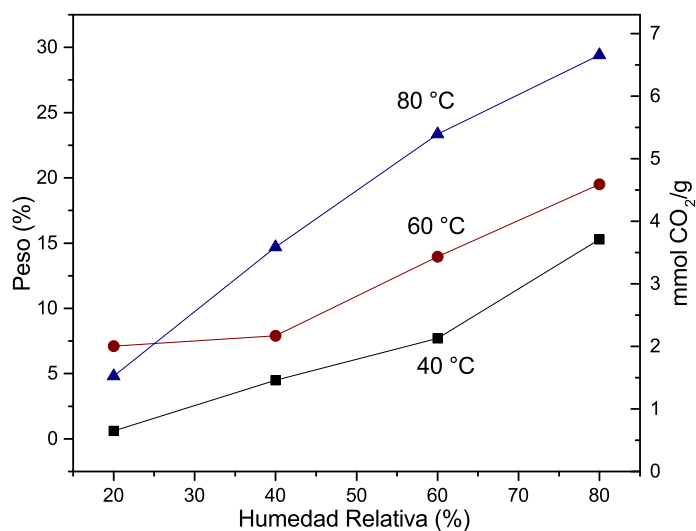


Figura 5.14: Cuantificación del  $CO_2$  desorbido mediante las descomposiciones de los productos de  $Li_2CuO_2 - CO_2 - H_2O$  (muestra obtenida por reacción en estado sólido).

molida durante 10 min. Las isotermas para esta muestra se presentan en la figura 5.15. Al igual que en las isotermas realizadas con la muestra de estado sólido, las isotermas siguen una tendencia, entre mas alta es la humedad relativa, mas grande es la ganancia de peso en cada conjunto de isotermas. Cualitativamente existe una diferencia considerable en la ganancia de peso en comparación con la muestra de estado sólido en cada condición fisicoquímica, con excepción de 80 °C y 80 % de humedad relativa, donde la ganancia de peso en la muestra de molienda fue de 32 % y en la muestra de estado sólido del 36 %. Sin embargo, a 20 % de humedad relativa la ganancia de peso en esta muestra fue del 9, 13 y 17 % a 40, 60 y 80 °C, mientras que en la muestra de estado sólido la ganancia de peso fue menor del 2 % bajo todas estas condiciones. Vale la pena resaltar que a 40 °C y 80 % de humedad relativa la ganancia de peso fue del 36 %, que es el mismo valor que se obtuvo en la muestra de estado sólido cuando el experimento se hizo a 80 °C. Sin embargo, todo este análisis es cualitativo, para cuantificar la cantidad de dióxido capturado en esta muestra bajo estas condiciones, se hicieron nuevamente experimentos dinámicos termogravimétricos de descomposición bajo una atmósfera saturada de nitrógeno desde temperatura hasta 980 °C, con una rampa de 5 °C/min. La figura 5.16 muestra los termogramas de descomposición de todos los productos. Las descomposiciones estan separadas por la temperatura a las que fueron hechos los experimentos, como se puede observar, la pérdida de peso es función de la humedad relativa a la cual fueron hechas las isotermas de sorción. A mayor humedad relativa, la pérdida de peso total fue mayor en cada una de las gráficas. En el caso de las isotermas hechas a 80 °C, la perdida total de peso fue de 25, 32, 33 y 34 % a 20, 40, 60 y 80 % de humedad relativa, respectivamente. Sin embargo, no existe una diferencia considerable en las tres isotermas hechas a 80 % de HR. En este caso, las perdidas de peso son de 33, 33 y 34 % a 40, 60 y 80 °C, respectivamente. Esto es una diferencia considerable con las isotermas hechas bajo las mismas condiciones en la muestra de estado sólido donde la pérdida fue del 21, 26 y 32 % en peso bajo estas mismas condición. Estos resultados indican que el aumento en el área superficial mejora la sorción de agua y dióxido de carbono en el cuprato de litio.

Al igual que en la muestra de estado sólido, las descomposiciones de los productos se llevaron a cabo principalmente tres procesos como se evidencia en la figura 5.17. De temperatura ambiente hasta 120 °C se observa un pequeño decremento en el peso (en todos los casos menor al 4 %) que corresponde a la evaporación del agua fisisorbida. Después, entre 340 y 450 °C, como es evidente en la curva de la derivada, se presenta una pérdida de peso la cual corresponde al proceso de deshidroxilación (agua quimisorbida). Finalmente, a temperaturas mayores a 580 °C, se presenta la mayor pérdida de peso debido al proceso de descarbonatación, que se da igualmente en dos etapas; entre 580 y 690 °C y entre 690 y 910 °C. Estos dos procesos se deben a la descarbonatación en superficie y en volumen. Al igual que en el caso pasado este decremento de peso fue el que se utilizó para cuantificar el dióxido de carbono capturado. La figura 5.18 muestra la cuantificación del dióxido de carbono capturado para cada una de las isotermas. Como se puede observar, la cantidad de  $CO_2$  quimisorbido, depende de la humedad relativa, a mayor humedad relativa mayor es la captura. La misma tendencia se observa con la temperatura, a mayor temperatura y con la misma humedad relativa la captura

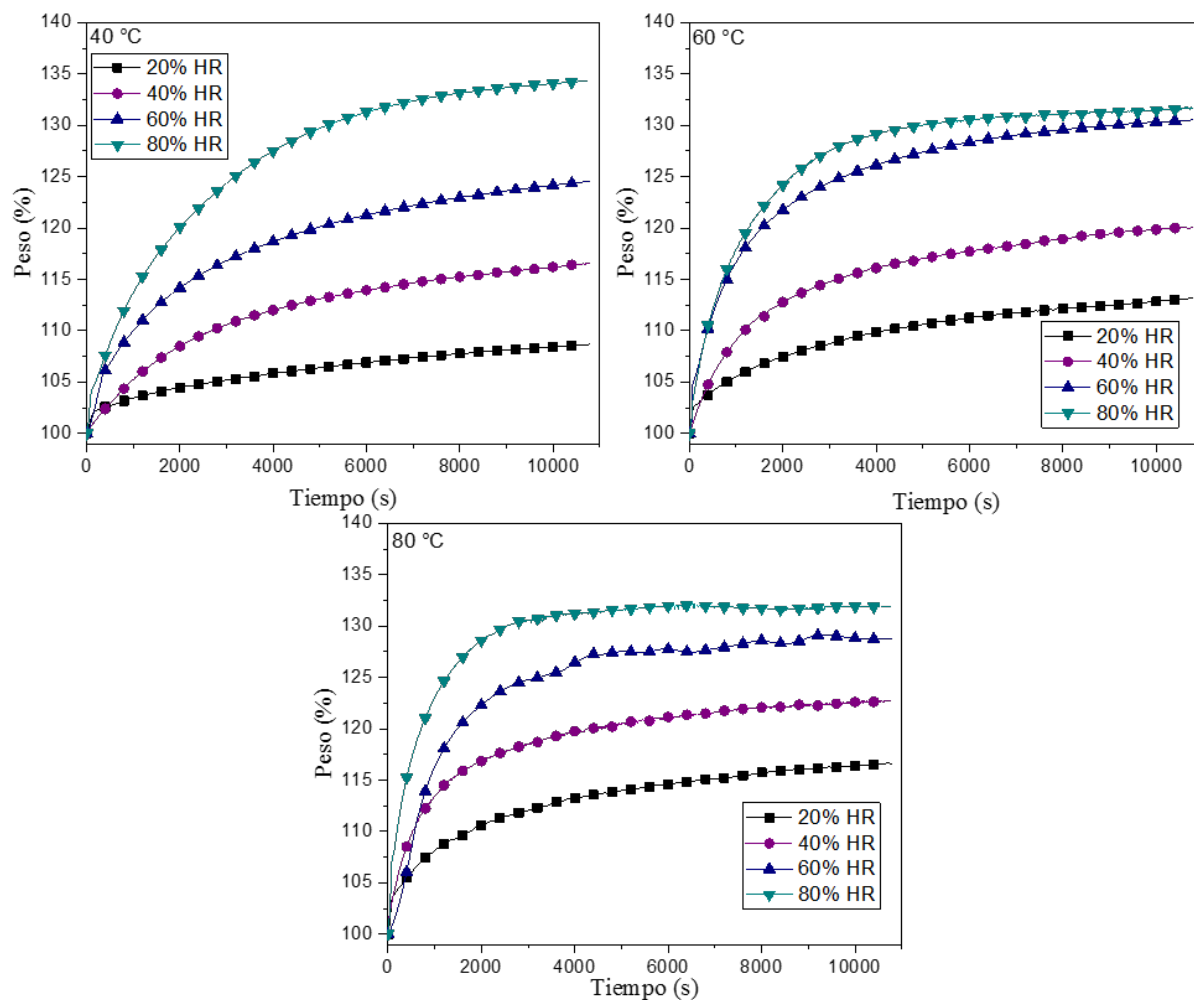


Figura 5.15: Termogramas isotérmicos realizados a tres diferentes temperaturas: 40, 60 y 80 °C, bajo un flujo de  $CO_2$  a diferentes humedades relativas ( 20, 40, 60 y 80 %) en la muestra de  $Li_2CuO_2$  sintetizada por reacción de estado sólido y molida durante 10 min.

es más grande. Si se comparan estos resultados con los mostrados en la figura 5.14, los cuales corresponden a los experimentos hechos en la muestra de estado sólido, se observa que en cada una de las condiciones fisicoquímicas la captura es mayor en la muestra de molienda. Por ejemplo, a 20% de HR la captura en la muestra de molienda es del 1, 5 y 7.5% en peso a 40, 60 y 80 °C, mientras que en esas mismas condiciones en la muestra de estado sólido la ganancia fue de 11, 12 y 17% en peso. Al igual que en la muestra de estado sólido la mayor captura se encontró en la isoterma hecha a 80% de HR y 80 °C, la cual es del 31% en peso o de 7 mmol de  $CO_2$  por gramo de cerámico, esta captura es ligeramente superior al caso anterior, la cual fue de 6.7 mmoles de  $CO_2$  por gramo de  $Li_2CuO_2$ . La eficiencia de la captura en este proceso es



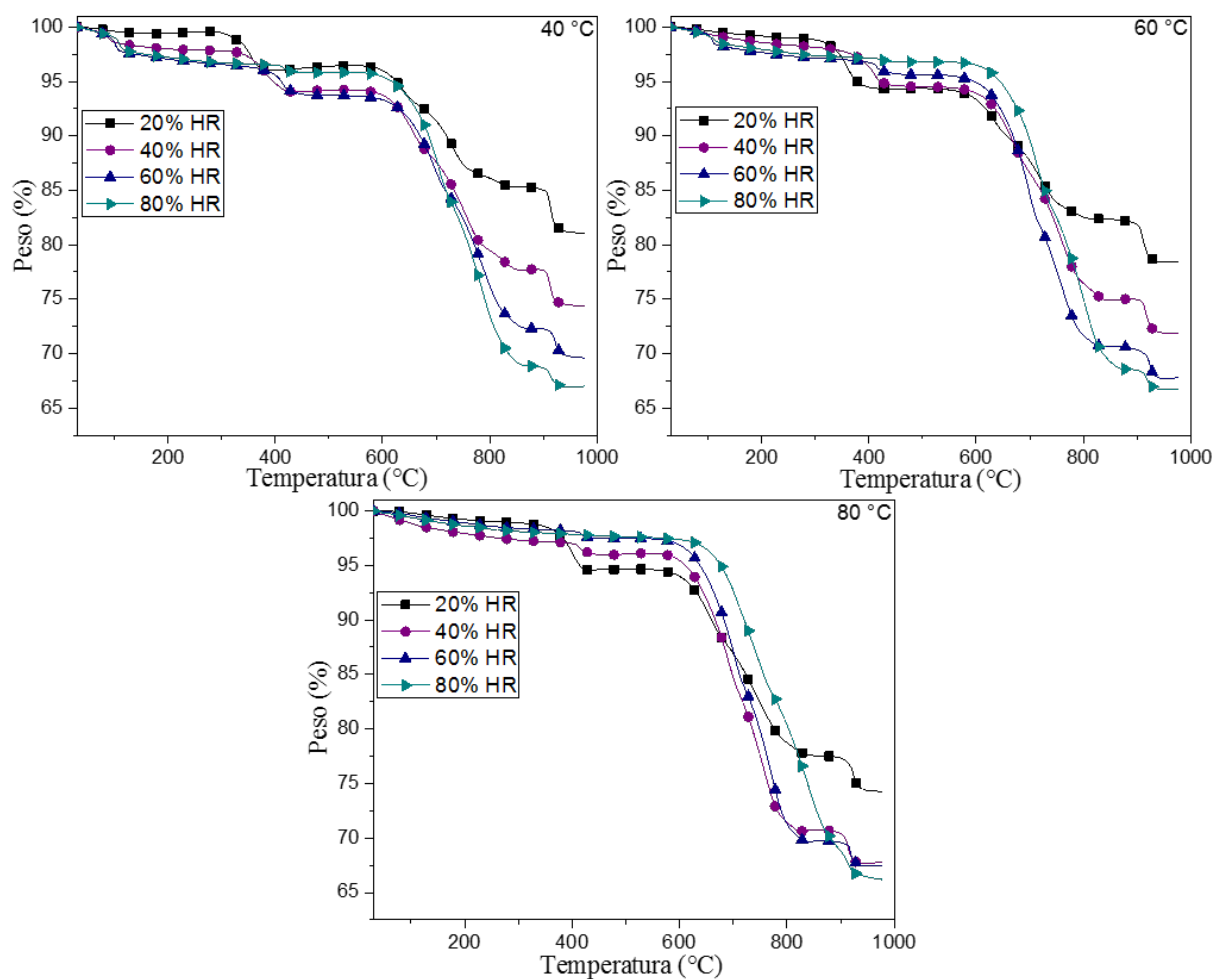


Figura 5.16: Termogramas dinámicos de descomposición hechos bajo una atmósfera saturada de nitrógeno en los productos isotérmicos del sistema  $H_2O-CO_2$  en la muestra de  $Li_2CuO_2$  sintetizada por reacción de estado sólido y molida durante 10 min.

del 77%. Todos estos resultados muestran que la captura de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$  bajo estas condiciones fisicoquímicas, a temperaturas menores a 80 °C y bajo un flujo de vapor de agua, se ve beneficiada con el aumento en el área superficial de la muestra. Finalmente, la captura de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$  bajo estas condiciones fisicoquímicas es comparable con las reportadas en la literatura para cerámicos alcalinos, incluso con aquellos cerámicos alcalinos que tienen un relación molar Li:metal alta, como el  $Li_5AlO_4$  (5:1) y el  $Li_8SiO_6$  (8:1) en comparación con el  $Li_2CuO_2$  (2:1). Cabe mencionar que la capacidad de captura teórica es mayor cuando la relación molar Li:metal es más grande. En estos casos la captura máxima experimental reportada es de 8.4 y 7.9 mmoles de  $CO_2$  por gramo de  $Li_5AlO_4$  y  $Li_8SiO_6$ , respectivamente[40,85].

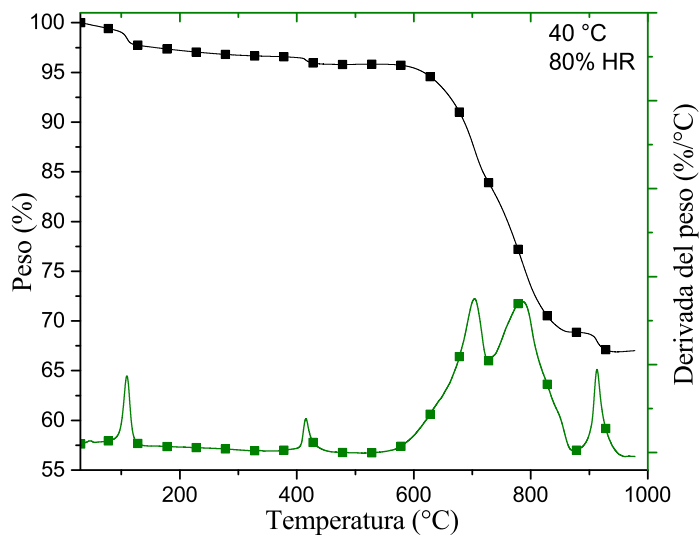


Figura 5.17: Dinámico de descomposición y su derivada para el producto de la isoterma de  $Li_2CuO_2$  sintetizada por reacción de estado sólido y molida durante 10 min, realizada a 40 °C y 80% de HR.

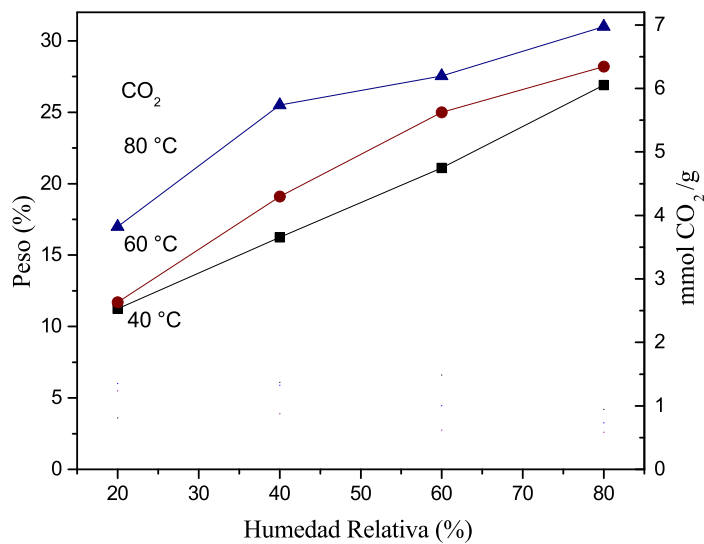


Figura 5.18: Cuantificación del  $CO_2$  desorbido mediante las descomposiciones de los productos de  $Li_2CuO_2$  sintetizada por reacción de estado sólido y molida durante 10 min, en cada una de las condiciones fisicoquímicas.

### 5.2.3. Captura de $CO_2$ a presiones moderadas (hasta 2.5 MPa).

Por lo general, los cerámicos alcalinos capturan bajas cantidades de dióxido de carbono en una atmósfera anhidra a temperaturas menores a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , esto debido a que a estas temperaturas los procesos difusivos no están activos y la captura sólo se da a nivel superficial, aunado al hecho de que los cerámicos de litio normalmente tienen una muy baja área superficial. Sin embargo, un estudio previo demostró que el  $Li_8SiO_6$  mejora su captura de  $CO_2$  en este intervalo de temperaturas cuando esta se lleva a cabo en un sistema cerrado y bajo presiones moderadas (hasta 1.1 MPa).

Por esta razón y debido a que en los termogramas dinámicos mostrados en la figura 5.7 se observó que la captura se mejoraba en este intervalo de temperaturas cuando se aumentaba el área superficial, es que se decidió hacer una serie de experimentos para analizar la captura de  $CO_2$  en ambas muestras, en un intervalo de temperaturas entre  $30$  y  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y en un intervalo de presiones de  $0$  a  $2.5$  MPa. Cabe mencionar que estos experimentos se llevaron a cabo con las muestra de  $Li_2CuO_2$  utilizadas en la sección anterior.

Primero se realizaron experimentos en un calorímetro diferencial de barrido con la finalidad de conocer que tipo de procesos se observaban en las muestras cuando se sometían a una presión de  $2.5$  MPa de  $CO_2$  o  $N_2$ , desde temperatura ambiente hasta  $410\text{ }^\circ\text{C}$  (figura 5.19). En los experimentos realizados bajo una atmósfera de nitrógeno, en ambas muestras se puede observar una tendencia endotérmica, que se da a temperaturas mayores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Este comportamiento puede asociarse a la pérdida de agua adsorbida por los materiales. A partir de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  la caída es más pronunciada en la muestra de molienda, esto debido a que el área superficial es mayor en esta muestra por lo cual es capaz de adsorber más agua que la muestra de estado sólido. Por otro lado, cuando los experimentos fueron hechos bajo una atmósfera de dióxido de carbono, los comportamientos fueron completamente diferentes. La muestra de estado sólido muestra un comportamiento endotérmico debido al agua desorbida, pero entre  $250$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$  presenta un pico exotérmico que se asocia al proceso de carbonatación. Mientras que la muestra de molienda a partir de  $70\text{ }^\circ\text{C}$  presenta un comportamiento exotérmico, este comportamiento se observa hasta  $410\text{ }^\circ\text{C}$ , al igual que en el caso pasado este comportamiento exotérmico esta asociado con la captura de dióxido de carbono. Estos experimentos sugieren que bajo esta presión de  $CO_2$ , la captura en la muestra de molienda empieza a temperaturas bajas y se da en todo el intervalo de temperaturas, mientras que la captura en la muestra de estado sólido solo se da a temperaturas mayores a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Este comportamiento esta asociado al incremento en el área superficial, en este intervalo de temperaturas los procesos difusivos del litio y oxígeno no estan activados, pues aunque es verdad que la presión mejora la difusión del  $CO_2$  en el material, pero al ser un material no poroso, la captura sólo se da a nivel superficial. Con base en los resultados anteriores, una serie de experimentos isotermicos entre  $30$  y  $350\text{ }^\circ\text{C}$  fueron hechos empleando un equipo volumétrico (HP Bel-Japan), en la muestra de  $Li_2CuO_2$  molida durante  $10$  min. Los experimentos fueron realizados bajo una atmósfera de  $CO_2$  en un experimento dinámico de presión hasta  $2.5$  MPa. Por el contrario, debido a la tendencia mostrada en los termogramas

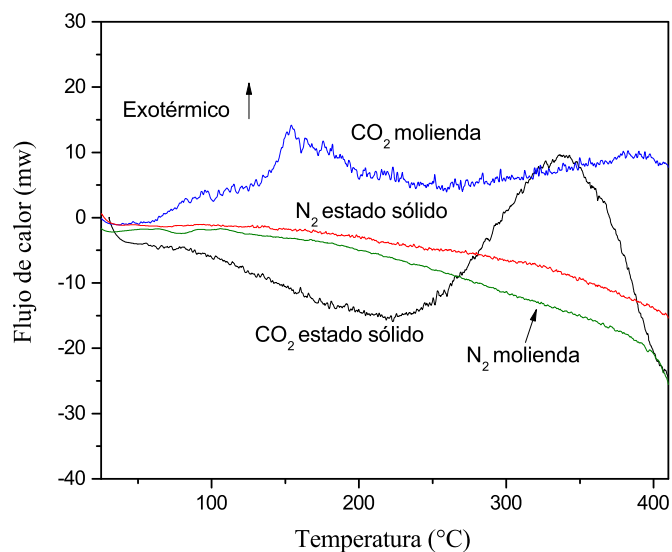


Figura 5.19: Termogramas de calorimetría diferencial de barrido en la muestra de  $Li_2CuO_2$  sintetizada por reacción de estado sólido y la muestra de  $Li_2CuO_2$  molida durante 10 min, bajo atmósferas de  $CO_2$  o  $N_2$  a una presión de 2.5 MPa.

de calorimetría diferencial de barrido de la muestra de  $Li_2CuO_2$  de estado sólido, se decidió hacer sólo la isoterma a 350 °C bajo las mismas condiciones fisicoquímicas con fines de comparación (figura 5.20). Como se puede observar las isotermas entre 30 y 150 °C no presentan ningún aumento en el volumen sorbido, lo cual concuerda con lo observado en el experimento dinámico hecho a presión ambiental, donde la captura a estas temperaturas fue de menos del 1% en peso (figura 5.7). Sin embargo, la isoterma realizada a 200 °C presenta una ganancia de volumen considerablemente alta que corresponde a una ganancia de 2.2 mmoles de  $CO_2$  por gramo de cerámico. A partir de esta temperatura, la captura se incrementa como función de la temperatura, a 250 °C la captura es de 4.4 mmoles de  $CO_2$  por gramo. A 300 y 350 °C la captura es la misma y corresponde a 5.7 mmoles de  $CO_2$  por gramo. Todas las isotermas anteriores presentan crecimientos exponenciales donde la captura final de dióxido de carbono es alcanzada a presiones menores a 100 KPa, después de esta presión, no hay cambio considerable en el volumen de gas sorbido. Por otro lado, en la misma figura se presenta la isoterma a 350 °C en la muestra de estado sólido, la isoterma presenta un crecimiento exponencial y como en el caso anterior donde la captura es alcanzada a presiones menores a 100 KPa. Sin embargo, la captura en esta muestra es solo de 1.7 mmoles de  $CO_2$  por gramo de cerámico, lo cual es tres veces menor que en la muestra por molienda (5.7 mmoles de  $CO_2$  por gramo de  $Li_2CuO_2$ ). La captura de  $CO_2$  reportada a 350 °C en trabajos previos usando un flujo de gas en un sistema no cerrado fue menor a 0.5 mmoles de  $CO_2$  por gramo de cerámico. La máxima captura alcanzada bajo estas condiciones fue a 350 °C en la muestra de molienda, esta corresponde a un 63% de la captura máxima teórica del cuprato

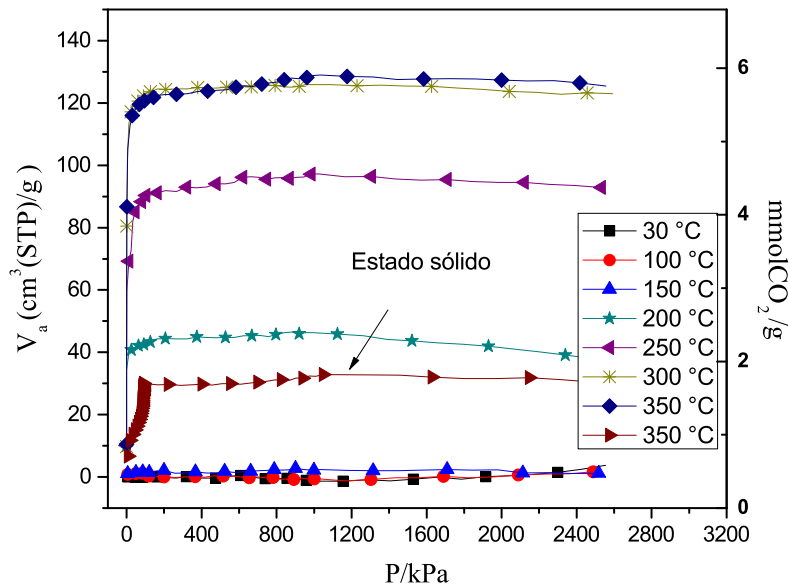


Figura 5.20: Isotermas de sorción de  $CO_2$  en el cuprato de litio molido y de estado sólido a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , en una atmósfera seca a alta presión.

de litio. Considerando el intervalo de temperaturas en el cual los procesos difusivos no están activos, estos resultados sugieren que la muestra de molienda captura tres veces más que la muestra de estado sólido debido al incremento en el área superficial de la muestra. Además, debido a que la captura se lleva a cabo a presiones menores a  $100\text{ kPa}$  es posible concluir que el proceso de quimisorción se dio porque es un sistema cerrado más que por las altas presiones.

Para confirmar que el dióxido de carbono fue químicamente capturado por el cuprato de litio, los productos de estas isotermas fueron recaracterizados estructuralmente por difracción de rayos X y microestructuralmente por adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido. La figura 5.21 muestra la difracción de rayos X de los productos de las isotermas hechas en la muestra de molienda mecánica. Los patrones de difracción muestran que en los productos de las isotermas de  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $150\text{ }^\circ\text{C}$  se obtiene únicamente la fase del cuprato de litio, esto debido a que a estas temperaturas la captura fue casi nula. Sin embargo, a temperaturas mayores a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  aparecen las fases de óxido de cobre ( $CuO$ ) y carbonato de litio ( $Li_2CO_3$ ). La presencia de estas fases confirma que el dióxido de carbono fue químicamente capturado por el cuprato de litio conforme a la ecuación 5.2. También se muestra el difractograma del producto de la isoterma hecha en la muestra de estado sólido a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , donde se observan estas mismas dos fases por lo cual en esta muestra el  $CO_2$  también fue capturado químicamente. Los productos también fueron recaracterizados microestructuralmente. La figura 5.22 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno de los productos de las isotermas de captura hechas a

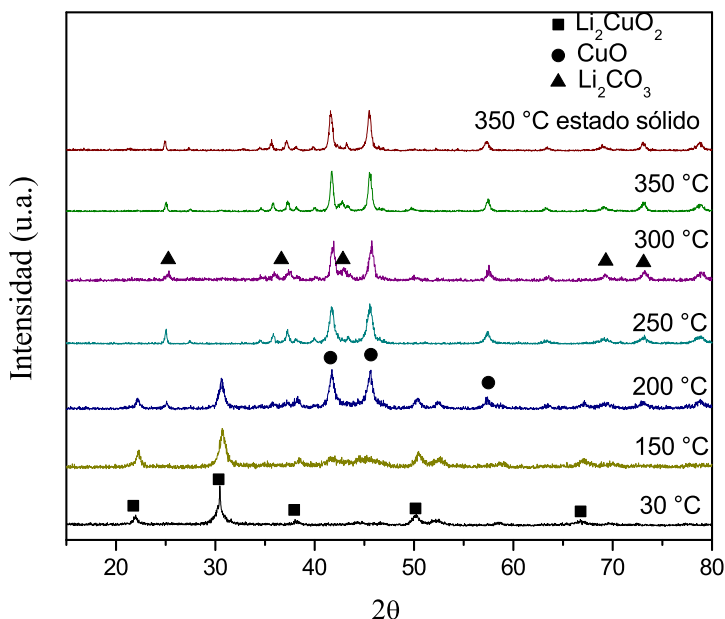


Figura 5.21: Difracción de rayos X hecha a los productos de  $Li_2CuO_2$  de las isotermas mostradas en la figura anterior.

30 y 350 °C, en comparación con la muestra de  $Li_2CuO_2$  molida durante 10 min (pristina). Las isotermas de adsorción de nitrógeno en todos los productos fueron isotermas tipo II según la clasificación de la IUPAC, con una histéresis estrecha tipo H3, este tipo de isotermas está asociado con sólidos no porosos. El modelo BET se utilizó para calcular las áreas superficiales de los productos. En el caso de la isoterma a 30 °C el área encontrada fue de  $3.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , el área disminuyó con respecto a la muestra pristina la cual fue de  $4.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  a pesar de no haber captura. Para los demás productos el área encontrada fue de 1.9, 1.8 y  $2.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para las isotermas hechas a 150, 250 y 350 °C respectivamente. Estos resultados proveen una evidencia de densificación, debido al proceso de carbonatación y a la presión, debido a que existe una disminución en el área en la isoterma hecha a 30 °C, donde no hubo captura. Para completar la recharacterización microestructural se realizó microscopía electrónica de barrido. La figura 5.23 muestra las imágenes por electrones secundarios de los productos isotérmicos de la captura de  $CO_2$  bajo presiones moderadas en la muestra molida. Todos los productos presentan partículas densas poliédricas donde el tamaño de partícula aumentó como función de la temperatura. En la figura 5.23(A) que corresponde al producto de la isoterma a 30 °C el tamaño de partícula es de aproximadamente  $15 \mu\text{m}$ , mientras que en la figura 5.23(D) se puede observar que el tamaño es mayor a  $40 \mu\text{m}$ , esta figura corresponde al producto de 350 °C. Esto significa que el tamaño de partícula incrementa más de 4 veces con respecto a la muestra pristina en el proceso de carbonatación, esto se debe a un proceso de sinterización de la capa externa debido a la carbonatación, temperatura y

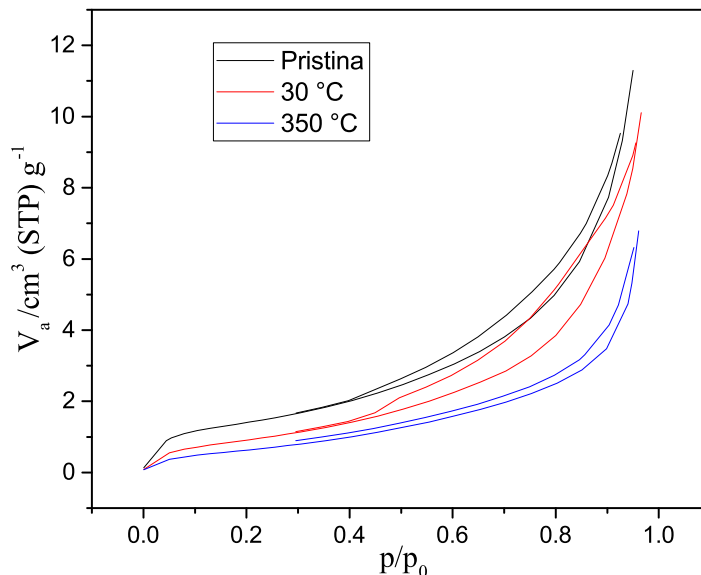


Figura 5.22: Isothermas de adsorción de nitrógeno para los productos de  $Li_2CuO_2$  de las isothermas de molienda hechas en el equipo de altas presiones a 30 °C y 350 °C en comparación con la pristina.

presión. Estos resultados además concuerdan con los resultados del área superficial. La figura 5.24 muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados del producto de 350 °C. Esta imagen evidencia la presencia de dos fases debido al contraste. La fase brillante corresponde al  $CuO$  mientras que la fase oscura al  $Li_2CO_3$  [73]. El contraste de fases en las imágenes de electrones retrodispersados está relacionado con el número atómico promedio del compuesto ( $\eta$ ), entre más grande sea el número atómico promedio, mayor serán los electrones retrodispersados y por lo tanto la fase se observará más brillante [73]. Esto confirma la captura química del dióxido de carbono. Con fines de comparación, se realizó microscopía electrónica de barrido del producto de la isoterma a 350 °C de la muestra de estado sólido. La figura 5.25 (A) muestra la imagen por electrones secundarios, donde se puede observar que el tamaño de partícula creció a 50  $\mu m$  en promedio y que la muestra presenta una densificación incluso más notoria que en las muestras de molienda mecánica. Este tamaño de partícula y la sinterización de la capa externa son las razones por las cuales la captura en esta muestra es tres veces menor. Por otro lado, la figura 5.25 (B) muestra la imagen por electrones retrodispersados donde al igual que en el caso anterior se pueden observar principalmente dos fases (por contraste) el  $CuO$  y el  $Li_2CO_3$ . Esto corrobora que en esta muestra también se presentó una captura química. Estos resultados muestran que la captura de dióxido de carbono en el cuprato de litio bajo estas condiciones se ven mejoradas por el aumento en el área superficial. Esto se debe, como ya se mencionó, a que a estas temperaturas los procesos difusivos no están activados por lo cual la captura se lleva a cabo

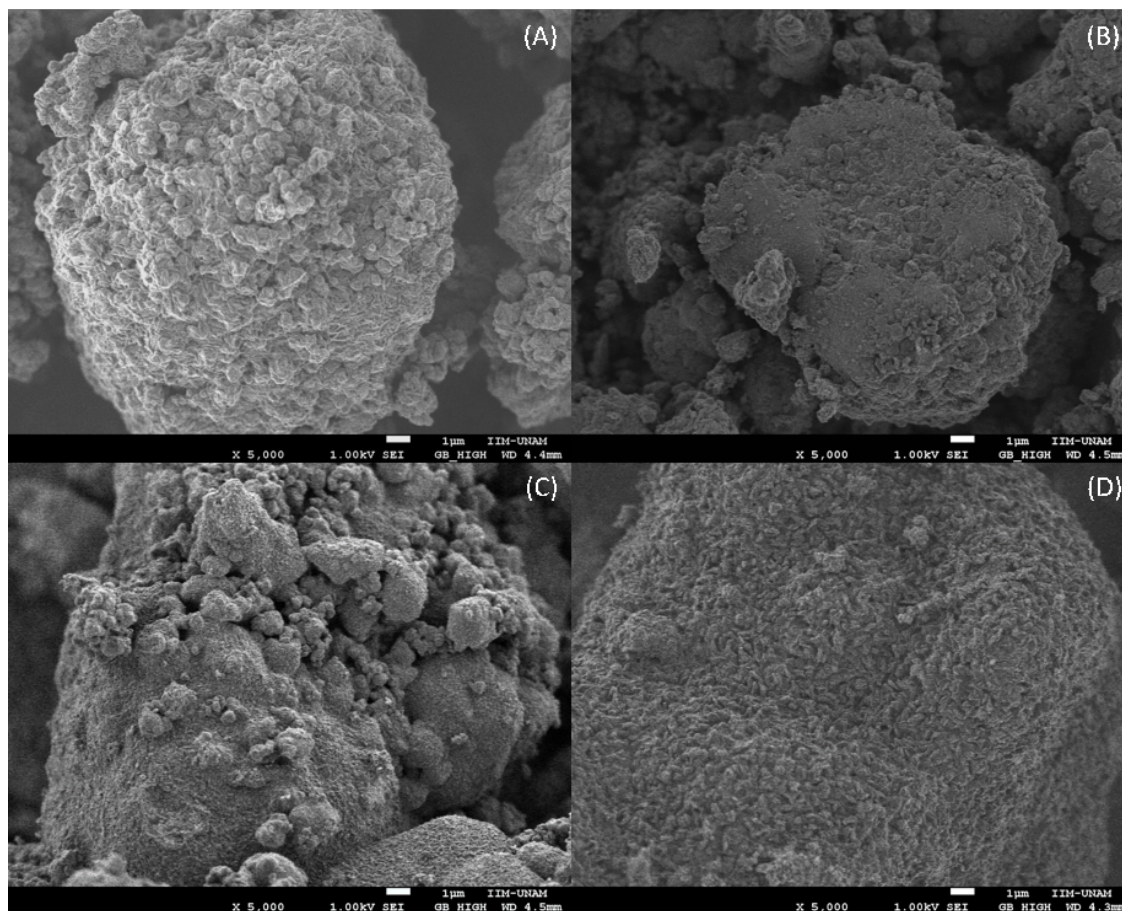


Figura 5.23: Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios de los productos de isoterma bajo presiones moderadas del  $Li_2CuO_2$  molido: (A) 30 °C, (B) 100 °C, (C) 200 °C y (D) 350 °C.

a nivel superficial. También es importante recalcar que la presión no juega un papel tan importante en la captura en estas condiciones. En todos los casos en que se tiene una captura considerable, esta se alcanzó a presiones menores a 100 kPa, a presiones mayores no se presentó ningún efecto adicional. Por lo tanto, el hecho de que la captura se incremente a estas temperaturas se debe a que es un sistema cerrado. Por último, la mayor eficiencia encontrada a estas condiciones fue en la isoterma a 350 °C, la cual corresponde a un 63%. Esta eficiencia está muy por encima de la que se encuentra a estas temperaturas en un sistema de flujo continuo, sin humedad, la cual es cercana al 30%.

#### 5.2.4. Captura de $CO_2$ en atmósfera saturada a altas temperaturas (hasta 800 °C).

Se decidió probar la captura de  $CO_2$  en las muestras de  $Li_2CuO_2$  de estado sólido y molienda bajo una atmósfera seca y saturada de dióxido de carbono en un intervalo amplio de temperaturas, desde 350 °C hasta



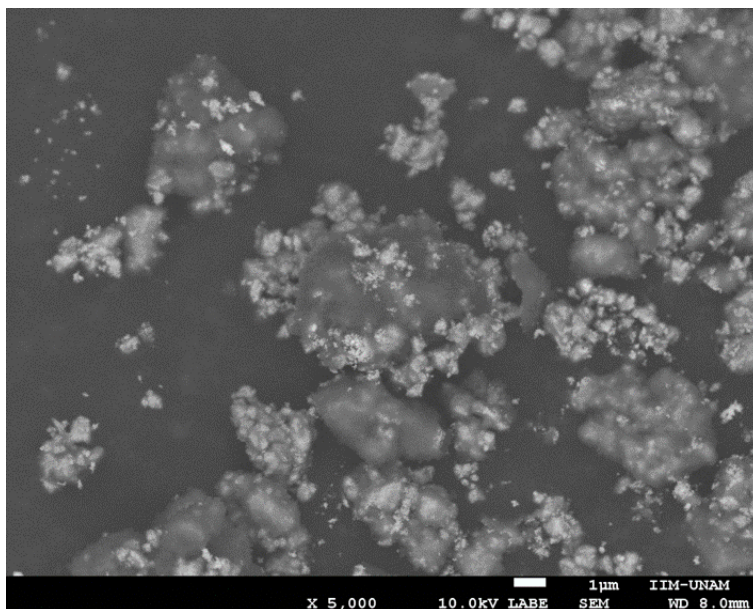


Figura 5.24: Imagen de electrones retrodispersados del producto de la isoterma a 350 °C de la muestra de  $Li_2CuO_2$  molida.

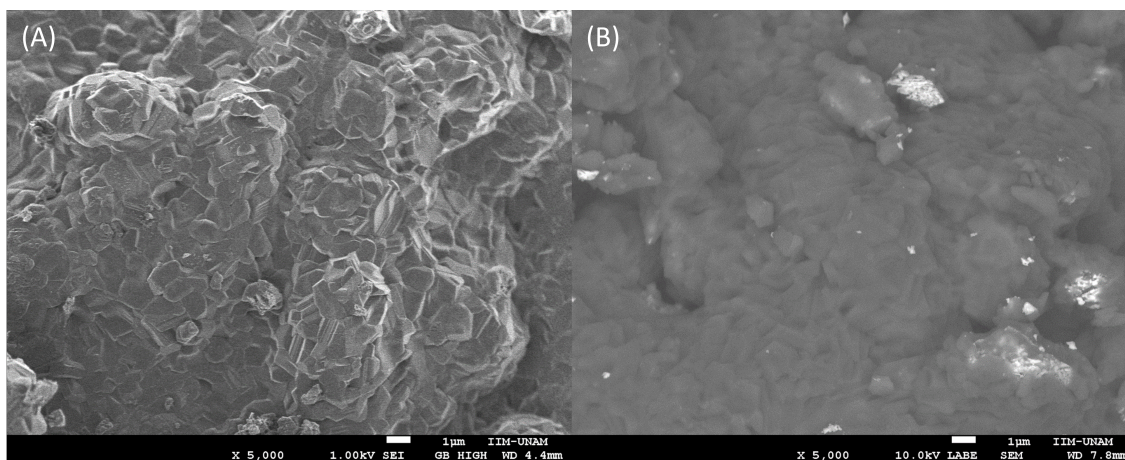


Figura 5.25: Imagen de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios (A) y retrodispersados (B) del producto de la isoterma a 350 C de la muestra de  $Li_2CuO_2$  sintetizada por reacción en estado sólido.

775 °C. Estos experimentos se hicieron en la misma termobalanza y bajo el mismo flujo que los experimentos dinámicos mostrados en la figura 5.7.

Como era de esperarse a partir de los experimentos dinámicos, la captura a estas condiciones es totalmente diferente en las dos muestras. Ambos conjuntos de isotermas presentan comportamientos exponenciales. Por un lado, en la muestra de  $Li_2CuO_2$  de estado sólido (figura 5.26 (A)) la captura a 350 y 450 °C es

prácticamente la misma, y es menor al 2% en peso. Después de esto, la captura incrementa en función de la temperatura. La captura es de 5.5, 11.1 y 20.9% en peso a 550, 600 y 650 °C. A temperaturas mayores de 700 °C donde ya todos los procesos difusivos están activos, se obtienen las mayores capturas, 30.8 35.6 y 37.5% en peso a 700, 750 y 775 °C, a pesar de que la descomposición del carbonato de litio, el cual es un producto de la captura, se da a temperaturas mayores a 720 °C. En ninguna de estas tres isotermas se observa el proceso de desorción, esto se debe a que es una atmósfera saturada de  $CO_2$  y el área superficial de la muestra es muy baja, por lo cual el equilibrio químico está totalmente desplazado a la sorción. Cabe resaltar que la ganancia de peso a 775 °C representa una captura de 8.8 mmoles de  $CO_2$ , la cual es cerca del 95% de la captura teórica máxima. Por otro lado, la figura 5.26(B), muestra los experimentos isotérmicos hechos a la misma

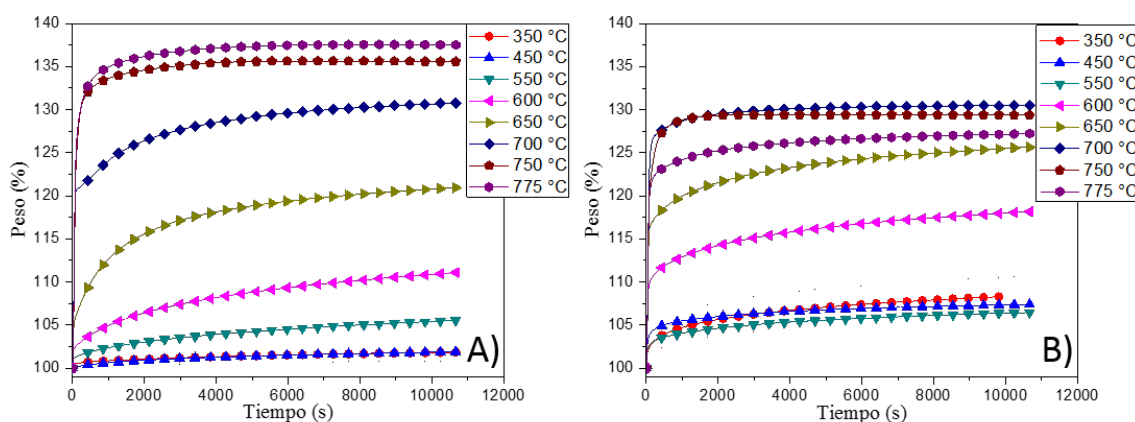


Figura 5.26: Isotermas hechas bajo una atmósfera seca y saturada de dióxido de carbono en la muestra de  $Li_2CuO_2$  de estado sólido (A) y la muestra de  $Li_2CuO_2$  de molienda (B).

temperatura en la muestra de  $Li_2CuO_2$  procesada durante 10 minutos de molienda mecánica. La isoterma de 350 °C presenta una ganancia de 8.3% en peso, mientras que las isotermas a 450 y 550 °C presentan una menor ganancia de peso, 7.4 y 6.5% respectivamente. Se ha reportado en trabajos previos [27,53], que este tipo de materias presenta una sinterización de la capa externa a temperaturas entre 500 y 600 °C, lo que se traduce en un decremento de la captura en estas temperaturas debido a que aún no están activos los procesos difusivos y la captura depende del proceso superficial. Sin embargo, las ganancias de las isotermas a 350 y 450 °C están muy por encima de las encontradas en la muestra de estado sólido a las mismas condiciones, a 550 °C la ganancia en ambos casos es muy parecida, esto se debe a que la capa externa ha sinterizado y el aumento en el área superficial de la muestra no juega más un papel importante. A 650 °C la ganancia final es de 18.2% en peso, a esta temperatura los procesos difusivos están completamente activos. Después, la ganancia sigue aumentando con la temperatura, a 650 y 700 °C la ganancia es de 25.7 y 30.5% en peso. Cabe mencionar que esta es la mayor ganancia de peso encontrada en la muestra de molienda. A partir de esta temperatura la ganancia es menor, 29.4 y 27.2% en peso a 750 y 775 °C, debido a que el equilibrio en esta

muestra se ve modificado y la desorción del carbonato de litio compite con la captura. Todas estas ganancias son menores a las encontradas en la muestra de estado sólido a las mismas condiciones. Esto puede deberse a que la captura a nivel superficial en la muestra de molienda la capa externa formada es más grande, y esta capa puede inhibir los procesos difusivos. La ganancia final de peso en los experimentos isotérmicos en ambas muestras de  $Li_2CuO_2$  se resumen en la figura 5.27. Para un mejor entendimiento cinético, ambos

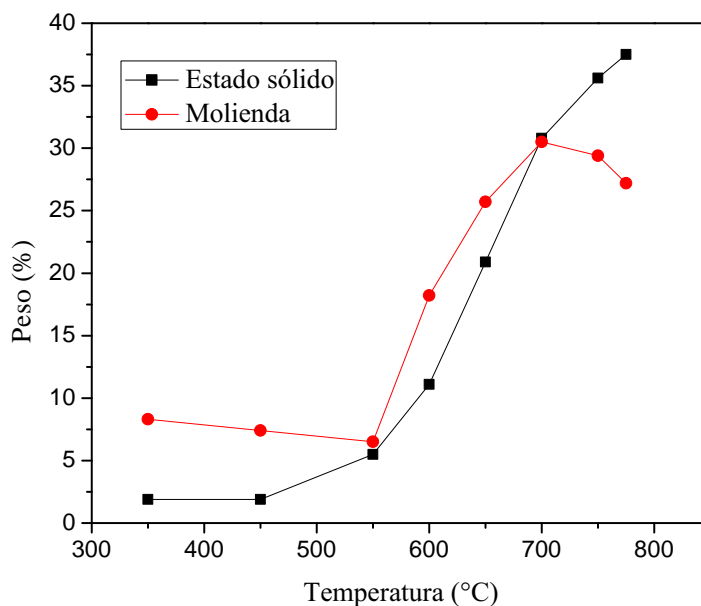


Figura 5.27: Comparación de la captura de  $CO_2$  en los experimentos isotérmicos en ambas muestras de  $Li_2CuO_2$ , estado sólido y molienda.

conjuntos de isotermas de captura se ajustaron a un modelo matemático de primer orden. Este modelo se escogió debido a que el proceso se lleva a cabo en una atmósfera saturada de  $CO_2$  por lo cual se asume que durante los primeros instantes del experimento la reacción que se lleva a cabo es una reacción de primer orden [86]. Para llevar a cabo estos cálculos se tiene que expresar la ganancia de masa en términos de la concentración de  $Li_2CuO_2$ . La reacción general entre el  $Li_2CuO_2$  y el  $CO_2$  está dada por la reacción 5.2. Por lo que la rapidez de reacción queda descrita por:

$$r = [CO_2]^\alpha [Li_2CuO_2]^\beta \quad (5.5)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes de reacción. Considerando que  $\alpha = 0$  y  $\beta = 1$ , la expresión para la velocidad

puede expresarse de la siguiente manera

$$\frac{d[Li_2CuO_2]}{dt} = -k[Li_2CuO_2] \quad (5.6)$$

separando variables e integrando la ecuación, obtenemos:

$$\ln[Li_2CuO_2] = -kt \quad (5.7)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción y  $[Li_2CuO_2]$  es la concentración molar del cerámico. En la Tabla 5.3 se encuentran las constantes de velocidad obtenidas mediante regresión lineal de las distintas isothermas ajustadas al modelo cinético de primer orden.

T(°C)	$k_{ES}$ (1/s)	$R^2$	$k_M$ (1/s)	$R^2$
350	$5.40 \times 10^{-5}$	0.9946	$1.96 \times 10^{-3}$	0.9867
450	$2.24 \times 10^{-5}$	0.9991	$3.69 \times 10^{-3}$	0.9897
550	$5.40 \times 10^{-4}$	0.9946	$3.31 \times 10^{-3}$	0.9942
600	$9.47 \times 10^{-4}$	0.9632	$2.24 \times 10^{-3}$	0.9769
650	$1.61 \times 10^{-3}$	0.9612	$2.02 \times 10^{-3}$	0.9656
700	$1.97 \times 10^{-3}$	0.9647	$2.15 \times 10^{-3}$	0.9755
750	$2.23 \times 10^{-3}$	0.9815	$2.68 \times 10^{-3}$	0.9725
775	$1.97 \times 10^{-3}$	0.9681	$2.86 \times 10^{-3}$	0.9705

Tabla 5.3: Valores de las constantes cinéticas de velocidad de reacción obtenidas por el modelo de primer orden para la quimisorción de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$  sintetizado por estado sólido ( $k_{ES}$ ) y molienda ( $k_M$ ).

En términos generales, en el caso de la muestra de  $Li_2CuO_2$  sintetizado por estado sólido los valores de las constantes incrementan en función de la temperatura. Sin embargo, en la muestra de  $Li_2CuO_2$  de molienda se mantienen en valores muy similares. Si se comparan los valores de ambas muestras es evidente que hay dos tendencias. A temperaturas menores a 600 °C los valores de las constantes son mayores para el caso de la muestra de molienda. En el caso de la muestra de  $Li_2CuO_2$  de estado sólido  $k_{ES}$  tiene valores  $10^{-5}$  mientras que en el caso de molienda  $k_M$  tiene valores de  $10^{-3}$ . Sin embargo, a partir de 600 °C las cosas cambian, los valores de las constantes en la muestra de  $Li_2CuO_2$  de estado sólido son muy parecidos a los de la muestra de molienda. Esto indica que la quimisorción de dióxido de carbono es más rápida en la muestra molida a temperaturas menores a 600 °C, que en la muestra de estado sólido. Esto se debe a que el área superficial de la muestra de molienda es 10 veces mayor y por lo tanto hay más sitios activos donde la molécula de  $CO_2$  puede adsorberse. Sin embargo, a temperaturas mayores a 600 °C existe una sinterización de la superficie

de la muestra de molienda reduciendo su área superficial, por lo cual, los valores son del mismo orden de magnitud que en la muestra de estado sólido, porque probablemente las áreas superficiales son muy parecidas. Vale la pena aclarar que se están tomando en cuenta para el ajuste matemático los primeros segundos de la reacción ( $< 20s$ ), por lo que es difícil que los procesos difusivos jueguen un papel importante en las constantes cinéticas de velocidad de reacción. Es importante resaltar que los valores de las constantes se encuentran en el intervalo de constantes encontradas para otros cerámicos alcalinos. Uno de los mejores captadores de  $CO_2$  que se han reportado es el  $Na_2ZrO_3$ , y se ha reportado que los valores para  $k$  en este material se encuentran cerca de  $1 \times 10^{-3} s^{-1}$  a las temperaturas óptimas de trabajo (400-700 °C), por lo cual la quimisorción en el cuprato de litio es igual de rápida que en el zirconato de sodio en las temperaturas óptimas.

En el caso de la muestra de  $Li_2CuO_2$  de molienda mecánica no existe una tendencia en los valores de la constante cinética de velocidad de reacción, por lo cual no se pudo calcular el valor de la entalpía de activación usando el modelo de Eyring para reacciones heterogéneas [84]. Esto probablemente se debe a los cambios microestructurales que se dan *in situ* en la muestra, el cambio en el área superficial debido al calentamiento y la sinterización de la muestra antes de que la sorción se lleve a cabo. Por otro lado, se puede encontrar una tendencia en la muestra de  $Li_2CuO_2$  de estado sólido pero los resultados se mostrarán más adelante (sección 5.2.5).

### 5.2.5. Efecto de la presión parcial del $CO_2$ y de la adición de $O_2$ en la captura de $CO_2$ a altas temperaturas.

Cuando la captura de dióxido de carbono en el cuprato de litio se lleva a cabo en una atmósfera seca en un sistema de flujo continuo, las temperaturas a las que se obtienen mejores eficiencias son mayores a 600 °C. Por lo tanto, la aplicación más viable para este material sería en el proceso de postcombustión. Es bien sabido que en el gas de escape después de una combustión es una mezcla de varios gases donde el porcentaje del  $CO_2$  no rebasa el 20%. Por lo cual es interesante estudiar la captura en el  $Li_2CuO_2$  cuando la presión parcial del  $CO_2$  es menor. Debido a temperaturas mayores a 450 °C la captura fue mejor en la muestra de estado sólido, los experimentos que se muestran a partir de ahora sólo se realizaron con esta muestra.

La figura 5.28 muestra los termogramas dinámicos de captura de  $CO_2$  usando diferentes presiones parciales  $P_{CO_2}$  (1, 0.2, 0.1 y 0.05). El experimento dinámico hecho bajo una atmósfera saturada de  $CO_2$  ( $P_{CO_2} = 1$ ), presenta el comportamiento típico reportado en trabajos previos para el  $Li_2CuO_2$  y otros cerámicos alcalinos. Primero, entre 250 y 500 °C el peso de la muestra incrementa un 6%. Aquí, la quimisorción se lleva a cabo por una reacción superficial, la cual produce una capa externa de carbonato de litio y óxido de cobre. Después, el termograma presenta un incremento significativo de peso a partir de 640 °C, en este proceso el incremento de peso es de aproximadamente el 28%. A estas temperaturas los procesos difusivos del litio y oxígeno están activos. A este proceso se le conoce como quimisorción en volumen. El incremento final de

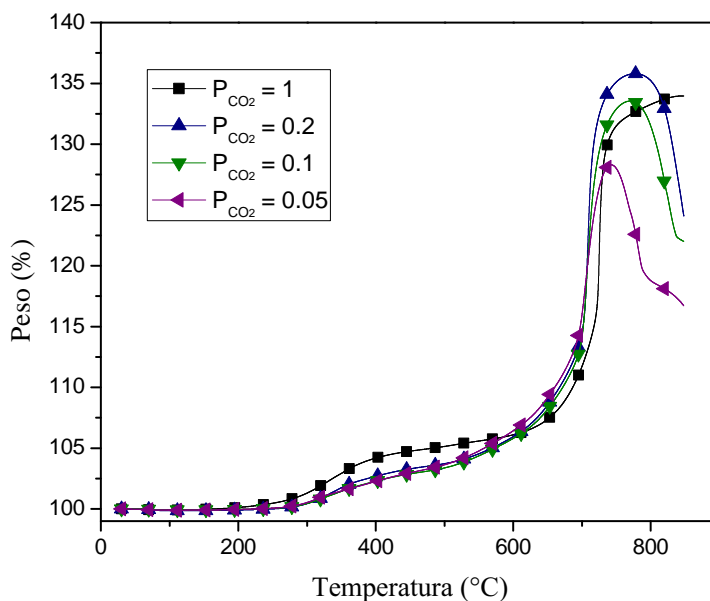


Figura 5.28: Termogramas dinámicos de captura de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$  usando diferentes presiones parciales ( $P_{CO_2}$ ) 1, 0.2, 0.1 y 0.05 y balanceando con un flujo de  $N_2$ .

peso es de aproximadamente 34% y no se observa un proceso de desorción en el termograma.

Cuando la captura de dióxido de carbono se lleva a cabo usando diferentes presiones parciales de este gas (0.2, 0.1 y 0.05), los termogramas presentan comportamientos similares al observado bajo una atmósfera saturada. La captura se lleva en las dos etapas mencionadas anteriormente. De hecho solo se pueden observar algunas pequeñas diferencias: 1) A temperaturas moderadas durante la captura superficial, la ganancia de peso es menor en todos los casos, se redujo de 6 a 4% y la captura empieza a temperaturas mayores, con una atmósfera saturada la captura empieza a ser evidente a 220 °C mientras que con las presiones parciales empieza a 280 °C. 2) La captura en volumen máxima se lleva a cabo a temperaturas menores, mientras que bajo una atmósfera saturada la captura se lleva a cabo a 800 °C, bajo presiones parciales esta captura se observa a temperaturas ente 705 y 760 °C. 3) El proceso de desorción se presenta a temperaturas menores mientras es menor la presión parcial de dióxido de carbono. Todos estos cambios se deben a la modificación del equilibrio quimisorción-desorción debido a las modificaciones en las concentraciones de los gases de la atmósfera. Vale la pena resaltar que la captura máxima alcanzada no varía significativamente con la modificación de la atmósfera, solo se ve disminuida hasta el 28% cuando la  $P_{CO_2} = 0.05$ , que es una concentración bastante baja de  $CO_2$ .

Por otro lado, se ha demostrado en trabajos previos que la captura en este tipo de materiales, a partir de

ciertas temperaturas depende de los procesos difusivos intercristalinos del litio y el oxígeno [41]. Por lo tanto, otro conjunto de experimentos dinámicos fueron realizados. Estos experimentos se realizaron utilizando una presión parcial de dióxido de carbono igual a 0.2, debido a que es una de las que se encuentra más cercana a la presión parcial del  $CO_2$  en los gases después de la combustión. A esta presión parcial se le añadieron diferentes presiones parciales de oxígeno ( $P_{O_2}$ ) 0.2, 0.1, 0.05 y 0.03.

La figura 5.29 muestra los termogramas dinámicos usando diferentes presiones parciales de oxígeno. Al igual que en todos los casos anteriores, los termogramas presentan el mismo comportamiento. Sin embargo, algunas diferencias importantes se pueden notar en presencia de oxígeno, donde la quimisorción superficial fue mejorada y dicho proceso se observó a menores temperaturas. Con la adición de  $O_2$  el proceso de quimisorción superficial se observa a 180 °C, mientras que sin él, el proceso se da hasta 270 °C. Además, la ganancia de peso observada en este proceso en presencia de oxígeno fue casi del doble (10% en presencia de oxígeno y 5% sin oxígeno). Vale la pena resaltar que estos resultados se obtienen independientemente de la presión parcial de oxígeno. Además, la quimisorción de  $CO_2$  en el volumen también se ve favorecida, este proceso se lleva a cabo a 650 °C en presencia de oxígeno y a 710 °C en ausencia de oxígeno, y la ganancia de peso total es ligeramente mayor cuando se añade oxígeno. Esto significa que la presencia de oxígeno mejora la captura en varios sentidos. Para hacer un análisis más profundo, se realizaron otros experimentos dinámicos utilizando

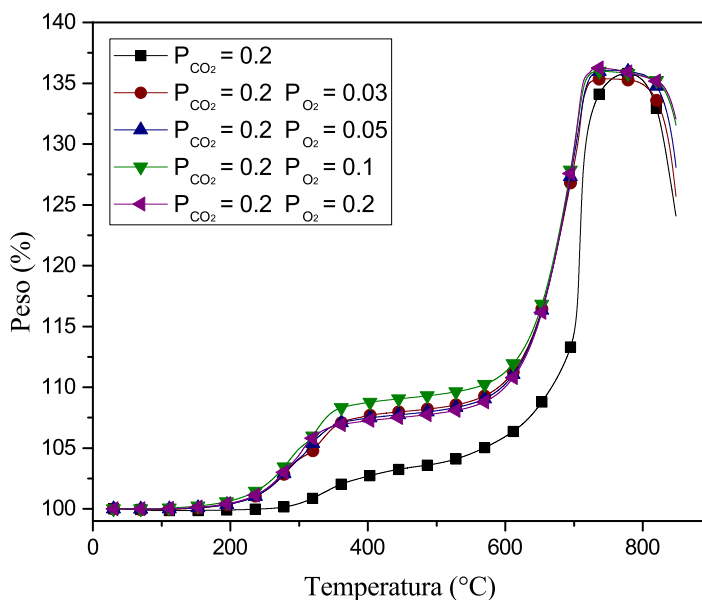


Figura 5.29: Termogramas dinámicos de captura de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$  usando una presión parcial  $P_{CO_2} = 0.2$  y diferentes presiones parciales ( $P_{O_2}$ ) 0.2, 0.1, 0.05 y 0.03, los experimentos fueron balanceados a 60 ml/min usando  $N_2$ .

diferentes presiones parciales de  $CO_2$  en presencia y ausencia de oxígeno. La presión parcial de oxígeno en todos los casos fue de 0.05 (figura 5.30). En términos generales, parece ser que la presencia de oxígeno mejora la captura en todos los casos excepto cuando la presión parcial de  $CO_2$  es de 0.05 (figura 5.30 (d)), en ese caso el oxígeno empeora la captura. La figura 5.30 (a) presenta el caso de la atmósfera saturada de dióxido de carbono. En este caso la adición de oxígeno mejora mucho el proceso de captura. La reacción superficial empieza a temperaturas menores (aproxímadamente  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ) y la ganancia total de peso en este proceso es de aproximadamente el doble. Sin embargo, la diferencia más notable es en el proceso de quimisorción en el volumen. Este proceso en presencia de oxígeno empieza a  $590\text{ }^\circ\text{C}$  mientras que en ausencia es evidente a temperaturas mayores a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Al final la ganancia total de peso es de 5% más en presencia de oxígeno. Finalmente, en ninguno de los dos casos se observa el proceso de desorción. Comportamientos similares se

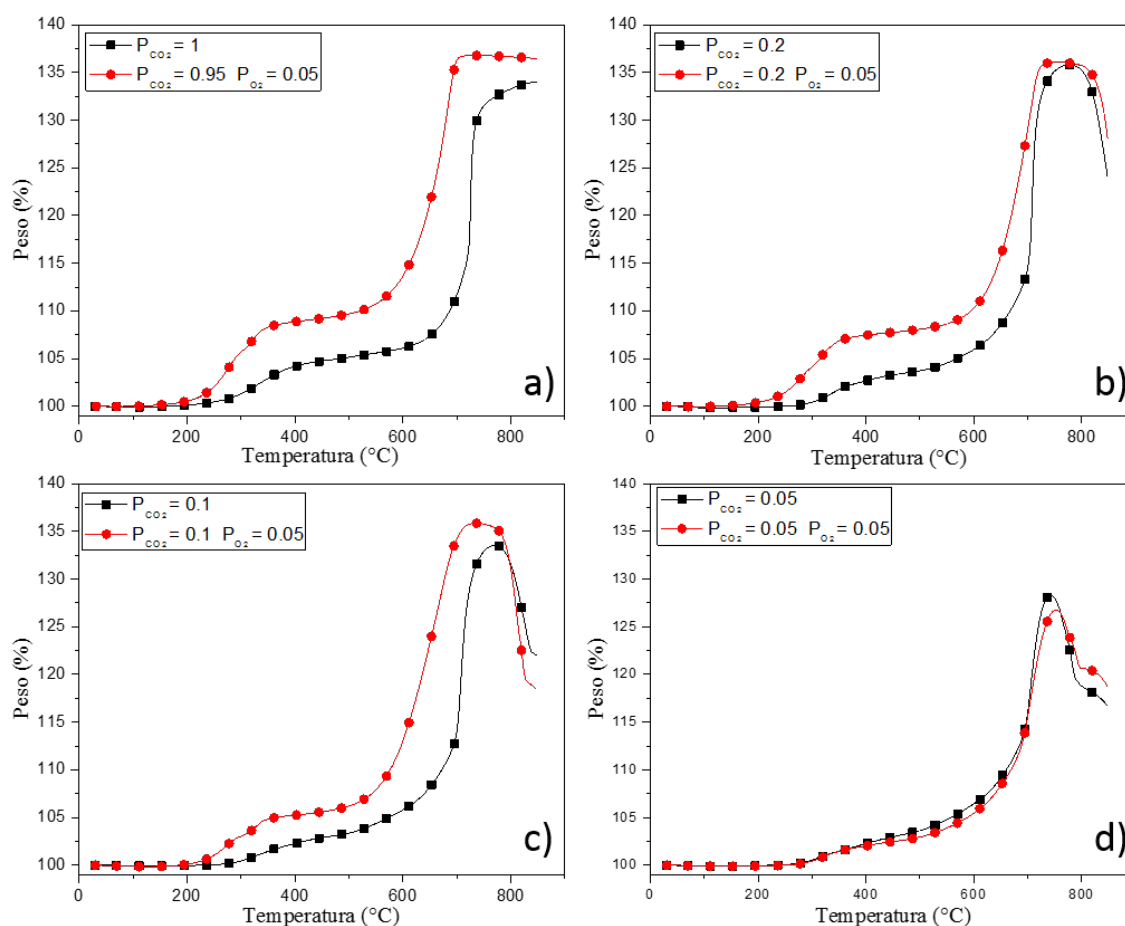


Figura 5.30: Termogramas dinámicos de captura de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$  usando diferentes presiones parciales de  $CO_2$  ((a)  $P_{CO_2} = 1$ , (b)  $P_{CO_2} = 0.2$ , (c)  $P_{CO_2} = 0.1$  y (d)  $P_{CO_2} = 0.2$ ) en presencia y ausencia de oxígeno ( $P_{O_2} = 0.05$ ).



observan en la figura 5.30 (b) y en la figura 5.30 (c) donde la  $P_{CO_2}$  fue de 0.2 y 0.1 respectivamente. En el primer caso, la quimisorción superficial se empieza a observar a 160 y 280 °C en presencia o ausencia de oxígeno, en este proceso la ganancia fue de 5% en peso mayor cuando el oxígeno fue añadido. El proceso en volumen también se observó a temperaturas menores (aproximadamente 50 °C) con oxígeno. Lo mismo se observa cuando la  $P_{CO_2} = 0.1$  ambos procesos se llevan a cabo a temperaturas menores. Por último, vale la pena mencionar que en estos dos procesos la ganancia final de peso fue menor cuando se hizo en ausencia de oxígeno y en ambos se observa el proceso de desorción. Esto último se debe a que en todos los casos el flujo fue balanceado con nitrógeno para tener la misma cantidad inicial de flujo (60mL/min), por lo cual la presión parcial de nitrógeno en estos casos es alta, lo que hace que el equilibrio sorción-desorción cambie y la desorción se presente a temperaturas menores. Además, se observa un cambio en el proceso de desorción, a medida que la presión parcial del oxígeno va aumentando, el proceso de desorción se lleva a cabo a temperaturas más altas.

Con el fin de entender los mecanismos por los cuales la adición de oxígeno mejora la captura se hicieron experimentos isotérmicos, para una presión parcial de  $CO_2$  de 0.95 y 0.2 en presencia y ausencia de oxígeno. No se hicieron las otras presiones parciales debido a que en los dinámicos se observan resultados similares a los de  $P_{CO_2} = 0.2$ .

La figura 5.31 muestra dos conjuntos de isotermas realizados bajo una atmósfera saturada de dióxido de carbono en presencia (figura 5.31 (a)) y ausencia de oxígeno (figura 5.31 (b)). En ambos casos las isotermas presentan un comportamiento exponencial, quimisorbiendo una cantidad mayor de  $CO_2$  en función de la temperatura. En todos los casos, es evidente que la adición de oxígeno mejora la captura de  $CO_2$ , la captura fue mayor cuando el oxígeno fue añadido. Por ejemplo, a 450 °C la captura final en el caso de ausencia de oxígeno fue del 1% de ganancia en peso, mientras que en presencia de oxígeno la captura fue del 7%. La mayor captura en ambos conjuntos fue alcanzada a 750 °C, la cual fue del 35.6 y 38.5% en peso en ausencia y presencia de oxígeno, respectivamente. Ambas capturas representan eficiencias mayores al 85%; recordando que la captura teórica máxima de este material es de 40%, las eficiencias fueron del 89% en el caso sin oxígeno y 96% en el caso con oxígeno. Además, la velocidad inicial de reacción también se mejoró con la incorporación de oxígeno al flujo, después de los primeros 100 s de reacción la isoterma con oxígeno presenta un incremento de peso del 35.6% mientras que sin oxígeno sólo incrementó 23.9%. El segundo conjunto de experimentos isotérmicos, se realizó bajo una presión parcial de  $CO_2$  de 0.2, en presencia y ausencia de oxígeno (figura 5.32). Al igual que en el caso anterior las isotermas presentan comportamientos exponenciales capturando más  $CO_2$  como función de la temperatura entre 450 y 700 °C. Sin embargo, con esta presión parcial de dióxido de carbono el equilibrio quimisorción-desorción cambia, en ambos casos se observa el proceso de desorción en las isotermas a 750 °C. En ausencia de oxígeno la máxima captura se alcanza a 700 °C y corresponde al 35%, este valor es muy cercano al obtenido en una atmósfera saturada

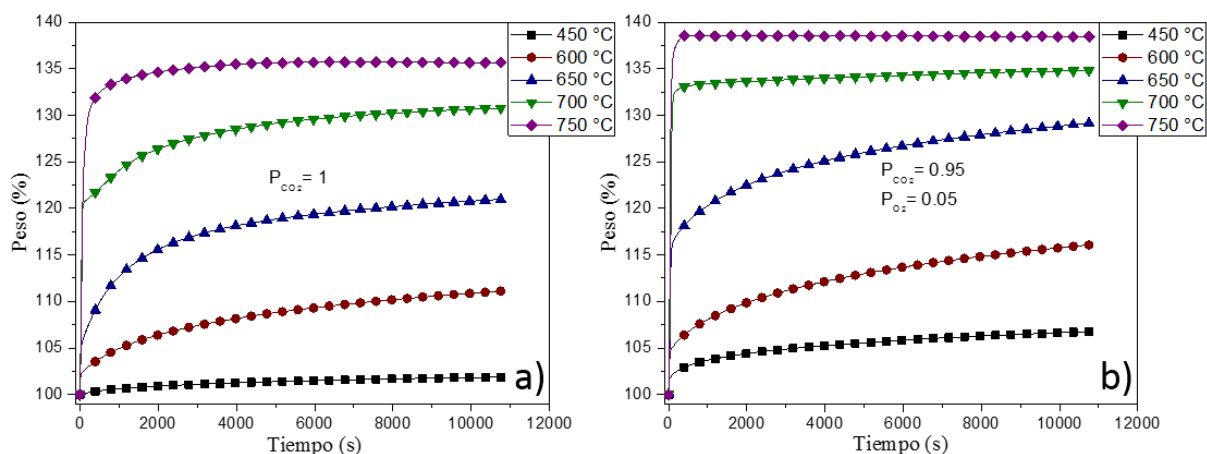


Figura 5.31: Termogramas isotérmicos realizados bajo una presión parcial de  $CO_2$  de 0.95 en presencia de oxígeno (a) y en ausencia de (b).

a 750 °C el cual fue de 35.5 %. Por lo cual, se puede decir que una baja presión parcial de  $CO_2$  parece no afectar en la cantidad de dióxido de carbono capturado por el cuprato de litio. Sin embargo, si cambia el equilibrio sorción-desorción, bajo atmósferas saturadas el proceso de desorción no se observa, mientras que en la isoterma hecha a 750 °C la ganancia de peso es sólo del 25 % debido a la desorción. Por el contrario, cuando el oxígeno es añadido al flujo, la captura a 450 y 600 °C fue bastante similar a las isotermas hechas en ausencia de oxígeno, pero a partir de esta temperatura la captura es mayor cuando se tiene oxígeno. La ganancia final de peso es de 35, 38 y 37.5 % en presencia de oxígeno mientras que por el contrario la ganancia es del 32, 35 y 25 % a 650, 700 y 750 °C en ausencia de oxígeno. Cuando se añade oxígeno también se observa el proceso de desorción, sin embargo, no es tan marcado como en el caso anterior por lo que se puede concluir que el oxígeno cambia el equilibrio, favoreciendo la sorción. Finalmente las mejores eficiencias en estos dos casos son alcanzadas a 700 °C y corresponden al 87 % y 95 % en ausencia y presencia de oxígeno respectivamente. Estos valores no están muy alejados de los encontrados en el caso de una atmósfera saturada. Todos estos resultados dan pie a concluir: 1) El cambio (disminución) en la presión parcial del dióxido de carbono parece no modificar la capacidad de captura de este en el cuprato de litio. 2) La adición de oxígeno mejora el proceso de quimisorción del  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$ . Para analizar más a fondo la influencia del oxígeno en la captura, las isotermas presentadas en la figura 5.31 fueron ajustadas al modelo de primer orden presentado en la sección 5.2. De acuerdo a este modelo la velocidad de reacción está dada por la ecuación 5.7. La Tabla 5.4 muestra los valores de  $k$  encontrados para ambos conjuntos de isotermas. En el caso de ausencia de oxígeno los valores de  $k_{CO_2}$  crecen con forma la temperatura en todo el intervalo, mientras que en el otro caso los valores de  $k_{CO_2-O_2}$  decrecen entre 450 y 600 °C, pero después de esta temperatura los valores incrementan como función de la temperatura. Vale la pena resaltar que los valores de  $k_{CO_2-O_2}$  siempre son más grandes

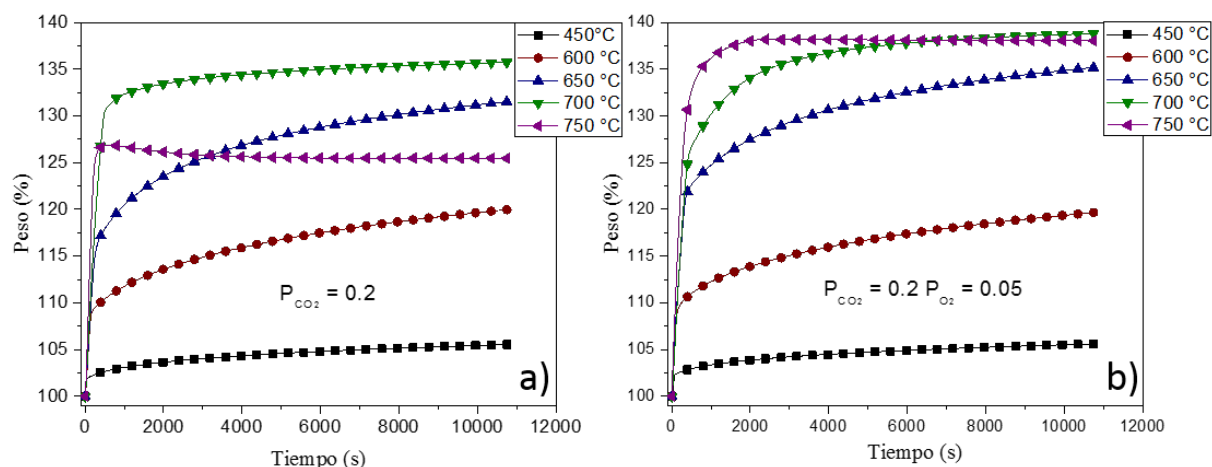


Figura 5.32: Termogramas isotérmicos realizados bajo una presión parcial de  $CO_2$  igual a 0.2 en presencia (a) y en ausencia de oxígeno (b) en el  $Li_2CuO_2$ .

que en ausencia de  $O_2$  ( $k_{CO_2-O_2} \geq k_{CO_2}$ ). Esto evidencia que el oxígeno mejora la cinética de la reacción de captura de  $CO_2$ .

Además usando el modelo de Eyring (ecuación 5.8) para reacciones heterogéneas, la entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) puede ser determinada.

T(°C)	$k_{CO_2}$ (1/s)	$R^2$	$k_{CO_2-O_2}$ (1/s)	$R^2$
450	$2.24 \times 10^{-5}$	0.9991	$2.88 \times 10^{-3}$	0.9849
600	$9.47 \times 10^{-4}$	0.9632	$2.49 \times 10^{-3}$	0.9962
650	$1.61 \times 10^{-3}$	0.9612	$2.62 \times 10^{-3}$	0.9848
700	$1.97 \times 10^{-3}$	0.9647	$3.49 \times 10^{-3}$	0.9971
750	$2.23 \times 10^{-3}$	0.9815	$5.49 \times 10^{-3}$	0.9809

Tabla 5.4: Valores de las constantes cinéticas de velocidad de reacción obtenidas por el modelo de primer orden para la quimisorción bajo una atmósfera saturada de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$  en ausencia  $k_{CO_2}$  y presencia de oxígeno  $k_{CO_2-O_2}$ .

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + C \quad (5.8)$$

En la ecuación 5.8, R es la constante universal de los gases T la temperatura, C una constante que incluye a las constantes de Boltzmann y Plank, R la constante de gas ideal y  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  corresponden a la entalpía

y entropía de activación, respectivamente.

Para obtener la entalpía de activación en ambos casos, se utilizaron los valores de  $k$  en un intervalo de temperaturas entre 600 y 750 °C, debido a que a estas temperaturas los procesos difusivos están activos y podemos hablar de una cinética de captura controlada por procesos difusivos. La figura 5.33 muestra los gráficos de Eyring. Los valores de  $\Delta H^\ddagger$  son de 29.9 y 34.2 kJ/mol en presencia y en ausencia de oxígeno respectivamente, lo cual indica que la presencia de oxígeno disminuye la dependencia de la captura de  $CO_2$  con la temperatura. Esto debido a que en presencia de oxígeno el proceso de quimisorción no depende totalmente del oxígeno de la red cristalina, puesto que está presente en el gas de entrada y puede ser disociado en la superficie como se comprueba más adelante. Adicionalmente, estos valores de entalpía se encuentran en el mismo intervalo que los valores reportados para otros cerámicos alcalinos como el  $Li_8SiO_6$  el cual es de 48.1 kJ/mol [39],  $Li_4SiO_4$  el cual es de 37.2 [27],  $\alpha - Li_5AlO_4$  con 32.1 kJ/mol [46] y el  $Na_2ZrO_3$  con 33 kJ/mol [88]. Todos estos resultados confirman que la adición de oxígeno mejora la captura del dióxido de carbono en el cuprato de litio. Estas mismas isoterma fueron ajustadas al modelo de doble exponencial

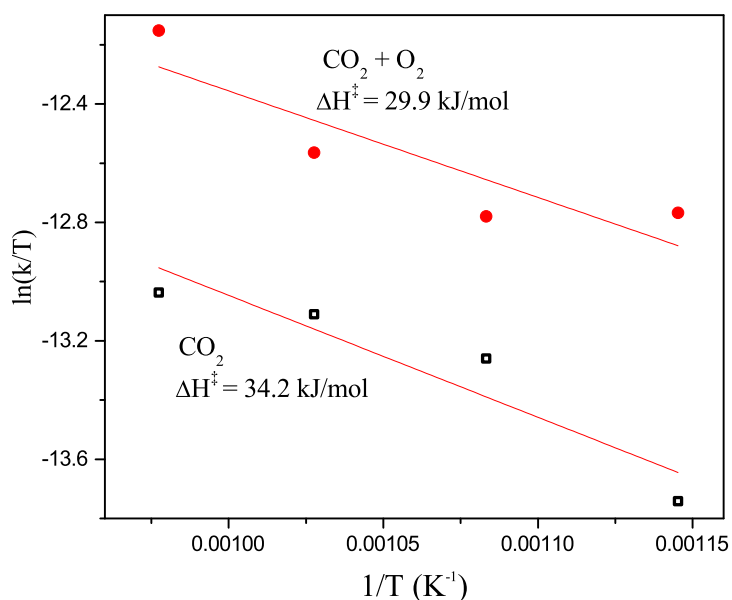


Figura 5.33: Gráfico de Eyring para el ajuste al modelo de reacción de primer orden de los sistemas  $Li_2CuO_2-CO_2$  y  $Li_2CuO_2-CO_2-O_2$ .

reportado por Rodríguez-Mosqueda y que está dado por la ecuación 5.9 [26].

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \quad (5.9)$$

Donde  $y$  es el porcentaje de ganancia de peso,  $x$  es el tiempo,  $A$ ,  $B$  y  $C$  son los factores pre-exponenciales y  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes cinéticas para cada proceso involucrado en la captura: quimisorción superficial y quimisorción controlada por procesos difusivos [26]. Sin embargo, a pesar de que es un modelo empírico, y ampliamente aceptado, la interpretación no es la correcta. En la mayoría de los casos los experimentos cinéticos muestran dos procesos de captura, uno que se a temperaturas menores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (varia para cada uno de los materiales cerámicos) y se mantiene constante hasta que a cierta temperatura (en el caso del cuprato cerca de  $600\text{ }^\circ$ ) la captura incrementa exponencialmente, a partir de este proceso se dice que la captura esta dominada por los procesos difusivos. Por lo tanto, a temperaturas menores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  la captura va a estar dominada por los procesos de superficie y a temperaturas mayores la captura es difícil decir que proceso domina la captura, ambos procesos coexisten desde el primer instante. Mas bien,  $k_1$  es la constante de captura tanto del proceso controlado por la superficie a bajas temperaturas y a temperaturas mayores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  es la constante que describe ambos procesos en los primeros instantes. Y  $k_2$  es una captura que es mucho mas lenta y es debida también a procesos difusivos pero que esta totalmente controlada por la capa externa formada después de los primeros instantes. Las tablas muestran los parámetros cinéticos obtenidos. Se muestran los valores de las constantes de velocidad obtenidas para las distintas temperaturas de análisis, así como sus factores pre-exponenciales y coeficientes de correlación. Como es evidente en ambas tablas la

T(°C)	A	B	C	$k_1$ (1/s)	$k_2$ (1/s)	$R^2$
450	-0.5048	-1.8013	102.3941	$1.26 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-4}$	0.9997
600	-2.1411	-8.4556	111.8874	$4.86 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-4}$	0.9978
650	-6.2219	-12.5708	120.6539	$8.16 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-4}$	0.9927
700	-17.8514	-9.4045	130.8416	$1.26 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-4}$	0.9763
750	-35.5614	-4.6728	135.6433	$1.40 \times 10^{-2}$	$7.7 \times 10^{-4}$	0.9955

Tabla 5.5: Valores de las constantes cinéticas de velocidad de reacción obtenidas por el modelo de doble exponencial, así como sus factores pre-exponenciales y coeficientes de correlación para la quimisorción bajo una atmósfera de reacción saturada de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$ .

constante  $k_1$  aumenta en función de la temperatura, mientras que la constante  $k_2$  en ausencia de oxígeno se mantiene en el mismo orden de magnitud sin una tendencia, en presencia de oxígeno a  $700$  y  $750\text{ }^\circ\text{C}$  es un orden de magnitud menor. Vale la pena resaltar que los valores de  $k_1$  cuando los experimentos se llevaron a cabo con oxígeno siempre son más grandes que en ausencia de  $O_2$ . Esto evidencia que el oxígeno mejora la cinética de la reacción de captura de  $CO_2$ . Por otro lado, como se discutió en la sección 5.2.1 la captura superficial está limitada tanto por el área superficial como por los litios disponibles en la superficie y el  $CO_2$  reacciona con cierto número de monocapas, esto aunado a que experimentalmente cuando los análisis tanto dinámicos como isotérmicos (figura 5.26 y 5.7) se llevaron a cabo a temperaturas menores a  $600\text{ }^\circ$  la captura es menor al 6 % en peso en todos los casos, significa que a estas temperaturas el proceso de captura está

T(°C)	A	B	C	$k_1$ (1/s)	$k_2$ (1/s)	$R^2$
450	-1.59766	-4.2420	107.4476	$2.62 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-4}$	0.9988
600	-4.1694	-11.1565	117.1091	$1.25 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-4}$	0.9968
650	-16.2241	-12.2313	129.6654	$1.96 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-4}$	0.9936
700	-40.7503	-2.8423	136.0507	$2.04 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-5}$	0.9755
750	-46.3001	-0.08644	138.4383	$2.47 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-5}$	0.9834

Tabla 5.6: Valores de las constantes cinéticas de velocidad de reacción obtenidas por el modelo de doble exponencial, así como sus factores pre-exponenciales y coeficientes de correlación para la quimisorción bajo una atmósfera de reacción saturada de  $CO_2$  en presencia de oxígeno en el  $Li_2CuO_2$ .

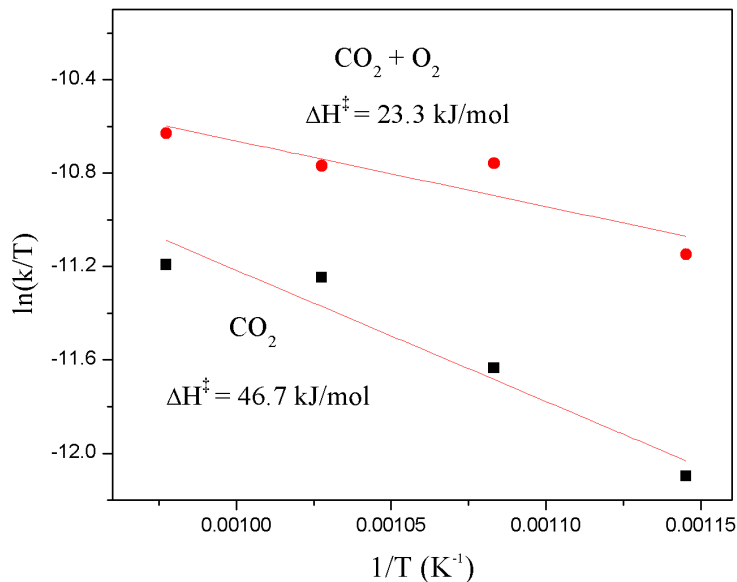


Figura 5.34: Gráfico de Eyring para el ajuste al modelo de reacción de doble exponencial de los sistemas  $Li_2CuO_2-CO_2$  y  $Li_2CuO_2-CO_2-O_2$ .

controlado por la reacción en superficie, por lo cual a estas temperaturas  $k_1$  (que es la constante que controla el proceso en los primeros minutos de la reacción y la que más peso tiene) es la constante asociada a la quimisorción superficial, como ya se había discutido. A temperaturas mayores a 600 °C la captura es mayor al 12 % (la cual es bastante grande para ser superficial) en todos los casos y la mayor parte de esta captura se da en los primeros minutos de la reacción la cual está descrita en el modelo por la constante  $k_1$ . Esto da pie a proponer que a temperaturas mayores a 600 °C cuando los procesos difusivos están activados, esta constante no se puede asociar a un sólo proceso, solamente se puede decir que es una constante asociada a la

captura en los primeros minutos. Aceptando esta premisa, usando los valores de  $k_1$  cuando los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas mayores a 600 °C y la ecuación 5.8, se calculó la entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) en ambos sistemas. La figura 5.34 muestra los gráficos de Eyring. Los valores de  $\Delta H^\ddagger$  son de 23.3 y 46.7 kJ/mol en presencia y en ausencia de oxígeno respectivamente, lo cual indica que la presencia de oxígeno disminuye, la dependencia de la captura de  $CO_2$  con la temperatura. Esto debido a que en presencia de oxígeno el proceso de quimisorción no depende totalmente del oxígeno de la red cristalina, puesto que esta presente en el gas de entrada y puede ser disociado en la superficie. Los valores difieren de los obtenidos por el modelo de primer orden debido a que en ese modelo la aproximación se limita a los primeros segundos de reacción.

### 5.2.6. Ciclabilidad

Uno de los criterios que debe de cumplir un material para ser considerado apto para la captura de dióxido de carbono es la ciclabilidad. Un material debe de ser capaz de realizar varios ciclos de quimisorción-desorción de  $CO_2$  sin que cambien sus propiedades y estructura. Además, la captura debe mantenerse estable durante estos ciclos. Es por eso que se hicieron varios experimentos para ver si el cuprato de litio era capaz de realizar ciclos de quimisorción-desorción. Los primeros experimentos se realizaron bajo una atmósfera saturada de dióxido de carbono en el proceso de quimisorción y una atmósfera saturada de nitrógeno en el proceso de desorción, ambos procesos se intentaron a 700 y 750 °C. Sin embargo, bajo estas condiciones el proceso de desorción era lento y al segundo ciclo la sorción disminuía considerablemente, el  $Li_2CuO_2$  pasó de capturar un 33 % en peso en el pimer ciclo a menos de 5 % en el segundo ciclo. Por lo que básicamente se puede concluir que no existe ciclabilidad bajo estas condiciones.

Como previamente se demostró que la adición de oxígeno mejoraba los procesos de captura y que además modificaba el equilibrio sorción-desorción, se decidió hacer los experimentos de ciclabilidad añadiendo una presión parcial de oxígeno de 0.05 tanto en el proceso de sorción como de desorción. Estos experimentos se hicieron bajo una presión parcial de  $CO_2$  de 0.2 ( $P_{CO_2}=0.2$ ,  $P_{O_2}=0.05$ ,  $P_{N_2}=0.75$ ) durante la captura y una atmósfera saturada de  $N_2$  en la desorción ( $P_{N_2} = 0.95$  y  $P_{O_2} = 0.05$ ), ambos procesos se llevaron a cabo a una temperatura de 700 °C. La figura 5.35 muestra siete ciclos hechos bajo las condiciones descritas. Estos ciclos se llevaron a cabo durante una hora de captura y una hora de desorción. Vale la pena resaltar que la captura se mantiene bastante estable en todos los ciclos, pero se observa que la desorción es un proceso mucho más lento que la captura, puesto que después de una hora apenas desorbe la mitad de lo que había capturado. Debido a esto se decidió hacer otra serie de ciclos bajo las mismas condiciones pero modificando el tiempo de desorción de una a dos horas. La figura 5.36 muestra estos ciclos donde se nota que la desorción es un proceso básicamente lineal por lo que después de dos horas la desorción es casi completa. Una vez más la captura parece mantenerse estable después de cinco ciclos de captura.

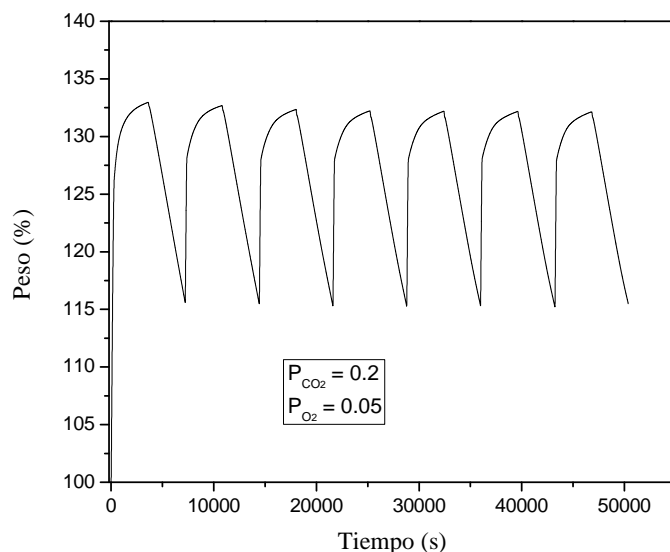


Figura 5.35: Ciclos de quimisorción-desorción de  $CO_2$  en el cuprato de litio bajo una atmósfera de  $P_{CO_2} = 0.2$ ,  $P_{O_2} = 0.05$  y  $P_{N_2} = 0.75$  durante la quimisorción y  $P_{N_2} = 0.95$  y  $P_{O_2} = 0.05$  durante la desorción. Los ciclos tuvieron una duración de 1 h por proceso.

Para esquematizar mejor que la captura se mantiene estable en ambos casos en todos los ciclos, la figura 5.37 presenta la captura total de  $CO_2$  en cada ciclo. Es claro que en ambos casos la captura después del segundo ciclo se mantiene estable. Cabe mencionar que la disminución de la captura entre el primer ciclo y el segundo se debe a que el proceso de desorción no se lleva a cabo completamente, es por eso que la captura disminuye. Pero después del segundo ciclo el cuprato de litio es capaz de volver a adsorber más de 6 mmoles de  $CO_2$  por gramo de cerámico hasta por cinco ciclos. Para entender el mecanismo por el cual el cuprato de litio es capaz de hacer ciclos de quimisorción-desorción en presencia de oxígeno. Los productos de los ciclos fueron recaracterizados por difracción de rayos X. La figura 5.38 muestra los difractogramas de la muestra pristina (figura 5.38 (a)), el producto después de dos horas de desorción donde esta desorción no se ha llevado a cabo completa (figura 5.38 (b)). En este difractograma se identificaron varias fases cristalinas:  $Li_2CO_3$  (JCPDS 22-1141),  $Li_3Cu_2O_4$  (JCPDS 42-0477) y  $CuO$  (JCPDS 48-1548). La formación del carbonato de litio y el óxido de cobre van de acuerdo con el mecanismo de captura propuesto por la reacción 5.2. Sin embargo la presencia de una fase distinta de cuprato de litio ( $Li_3Cu_2O_4$ ) indica que el cuprato de litio original ( $Li_2CuO_2$ ) recrystaliza a través de una fase intermedia. Para probar esta hipótesis se llevó a cabo un experimento en el que se esperó a tener una desorción completa, el producto de esta desorción también fue analizado por DRX y es el que se presenta en la figura 5.38 (c), en este difractograma sólo se encontró una fase, la cual corresponde nuevamente al  $Li_2CuO_2$  (JCPDS 20-0623). Esto confirma que después de ciclos enteros de



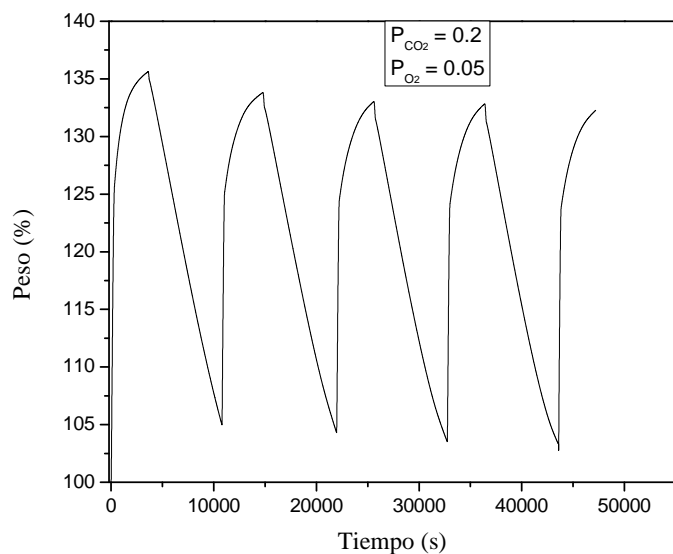


Figura 5.36: Ciclos de quimisorción-desorción de  $CO_2$  en el cuprato de litio bajo  $P_{CO_2} = 0.2$ ,  $P_{O_2} = 0.05$  y  $P_{N_2} = 0.75$  durante la quimisorción y  $P_{N_2} = 0.95$  y  $P_{O_2} = 0.05$  durante la desorción. Los ciclos fueron hechos durante 1 h en el proceso de quimisorción y 2 h en el proceso de desorción.

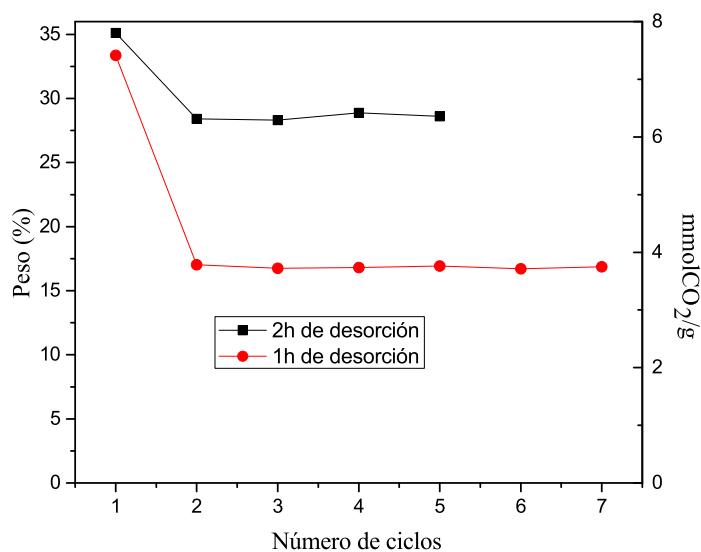


Figura 5.37: Eficiencia de captura en los ciclos previamente descritos.

quimisorción-desorción el cuprato de litio ( $Li_2CuO_2$ ) se recupera. Estos resultados de ciclabilidad indican que el cuprato de litio puede ser regenerado usando oxígeno en el gas de entrada. Además, la temperatura de desorción es similar a la de otros cerámicos alcalinos como el  $Na_2ZrO_3$  (550-800 °C) [87],  $Li_5AlO_4$  (750 °C) [39] y el  $Li_4SiO_4$  (600-850 °C) [88,40]. En estos reportes los ciclos de quimisorción-desorción se realizaron sin la presencia de oxígeno en el gas de entrada.

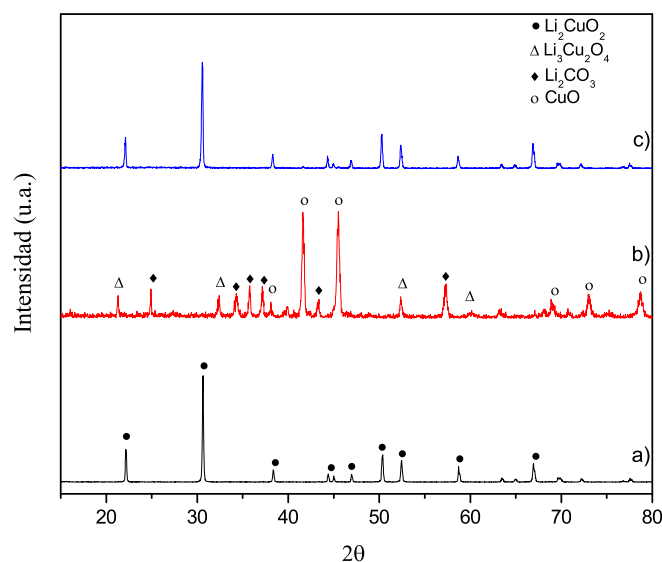
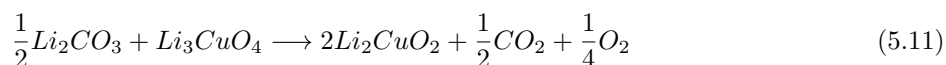
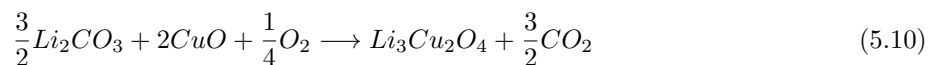


Figura 5.38: Patrones de difracción de rayos X de: (a) la muestra pristina de  $Li_2CuO_2$ , (b) el producto después de un ciclo incompleto (desorción parcial) (c) el producto después de un ciclo completo (desorción total).

Basados en todos estos resultados el siguiente mecanismo de reacción puede ser propuesto para la quimisorción de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$  en presencia de oxígeno. Inicialmente, el dióxido de carbono reacciona con el cuprato a través de una reacción ácido-base, como en el caso de ausencia de oxígeno. La formación del carbonato de litio depende de la formación del ión  $CO_3^{2-}$ , el cual depende fuertemente de la disponibilidad del oxígeno. Cuando el oxígeno es añadido al flujo de entrada, este puede ser dissociado debido a la presencia del cobre en el cuprato o debido a la presencia de algunas vacancias de oxígeno en la superficie como en el caso de óxido de cobre (mecanismo Mars-Van Krevelen), se comprueba más adelante [84]. Esto mejora en muchos aspectos la captura de  $CO_2$  pues ya no depende fuertemente de los procesos difusivos del oxígeno. Y la captura se lleva a cabo a través de una fase intermedia, el  $Li_3Cu_2O_4$ , el cual fue detectado en el proceso de desorción por difracción de rayos X. En este caso, la fase  $Li_3Cu_2O_4$  es formada por la incorporación parcial del litio liberado, después de la descomposición del carbonato de litio, en el óxido de cobre. En esta estructura del cuprato la mitad de los cobres tienen un estado de oxidación de 2+ y la otra mitad 3+. El

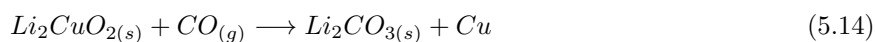
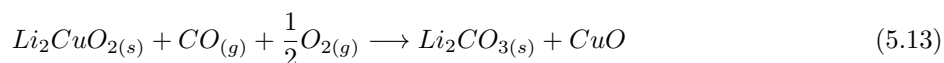
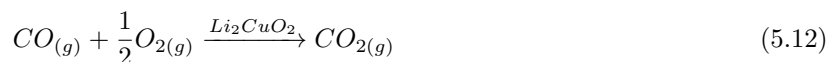
oxígeno añadido en el flujo en el proceso de desorción produce una oxidación parcial del cobre y la subsecuente estabilización del  $Li_3Cu_2O_4$ . Después de que todo el  $Li_2CO_3$  es descompuesto la fase  $Li_3CuO_4$  evoluciona al  $Li_2CuO_2$  original debido a la reincorporación del litio, este mecanismo puede ser descrito por las ecuaciones 5.10 y 5.11.



### 5.2.7. Oxidación-captura de $CO$

En los últimos años se ha demostrado que los cerámicos alcalinos, en particular el zirconato de litio y el cobaltato de sodio[73-75], presentan la siguiente bifuncionalidad: como promotores en la oxidación del monóxido de carbono y son capaces de capturar el dióxido de carbono producido en la reacción previa. La captura de monóxido de carbono podría ser útil para la purificación de hidrógeno en el gas de síntesis.

Para analizar de forma preliminar esta hipótesis, se hicieron algunos cálculos termodinámicos teóricos (colaboración con el Dr. Yuhua Duan del Laboratorion Nacional de Energía y Tecnología del Departamento de Energía de los Estados Unidos de America.). Se calcularon las entalpías de reacción ( $\Delta H$ ) para las siguientes reacciones:



A estas tres reacciones se añadieron los cálculos de la captura de dióxido de carbono en el cuprato de litio (reacción 5.2). Se propusieron estas reacciones porque en algunos estudios previos con este tipo de materiales

[73-75], los productos del proceso oxidación-captura eran los mismos que los productos de la captura de dióxido de carbono. En el caso de ausencia de oxígeno se propone como producto el cobre metálico (ecuación 5.14) debido a que los óxidos de cobre se reducen a cobre metálico. La figura 5.39 muestra la entalpía de

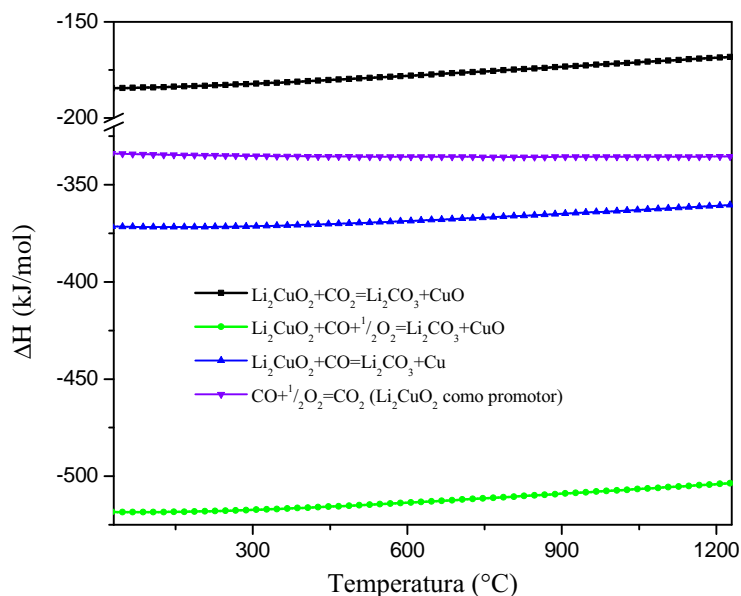


Figura 5.39: Entalpías de reacción ( $\Delta H$ ) calculadas teóricamente para las reacciones 5.2, 5.12, 5.13 y 5.14.

reacción ( $\Delta H$ ) de la reacción de oxidación de monóxido de carbono usando el cuprato de litio como promotor (reacción 5.12). La captura de monóxido de carbono en el cuprato de litio en presencia (reacción 5.13) y ausencia de oxígeno (reacción 5.14) y finalmente en la captura de dióxido de carbono (ecuación 5.2). Como se observa en la figura 5.39 las cuatro reacciones son exotérmicas pero la reacción que sólo involucra la captura de dióxido de carbono ( $Li_2CuO_2 - CO_2$ ) es mucho menos exotérmica que aquellas que se involucran en el doble proceso, la oxidación del monóxido de carbono y la captura del dióxido ( $Li_2CuO_2 - CO$  y  $Li_2CuO_2 - CO - O_2$ ). Estas reacciones son más exotérmicas debido a que la reacción de oxidación de monóxido de carbono produce calor (reacción 5.12), y este calor debe de favorecer el subsecuente proceso de carbonatación.

Con base en los cálculos teóricos, dos diferentes conjuntos de experimentos se llevaron a cabo. Primero se evaluó la oxidación del monóxido de carbono usando el cuprato de litio como promotor en un reactor catalítico Bel-Rea. Los productos de la reacción fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases y un espectrómetro infrarrojo. Este proceso fue evaluado en presencia y ausencia de oxígeno. Después, se estudió la captura del dióxido producido mediante termogravimetría, en una termobalanza TA Instruments, donde

la mezcla de gases fue realizada en el reactor y se utilizaron los mismos flujos que el caso anterior. Además, se comparó con la captura de dióxido de carbono con una presión parcial similar. La figura 5.40 muestra

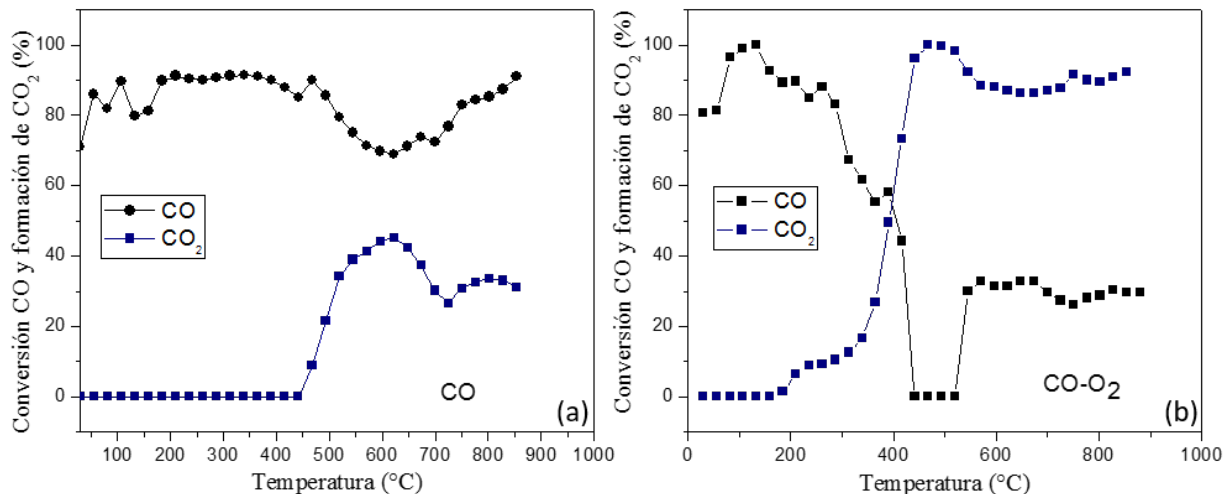


Figura 5.40: Datos de dinámicos en temperatura de la oxidación catalítica del  $CO$  utilizando el  $Li_2CuO_2$  como catalizador bajo dos flujos: (a)  $CO$  y (b)  $CO - O_2$ .

los experimentos dinámicos en temperatura de la conversión de  $CO$  en  $CO_2$  en ausencia (a) y presencia de oxígeno (b). Cabe mencionar que la máxima cantidad de  $CO$  utilizada fue de 5 ml/min por lo que una conversión de 5 significa una conversión total. Como se puede observar la conversión cambia con la presencia del oxígeno.

La figura 5.40 (a) muestra el experimento dinámico de la conversión de  $CO$  en  $CO_2$  en ausencia de oxígeno. En este caso, la conversión se observa a temperaturas mayores a 440 °C. Entre 440 y 625 °C la conversión se incrementa como función de la temperatura. Sin embargo, a temperaturas mayores la conversión decrece. Este decaimiento se puede atribuir al cambio de fase del material de partida. Es decir, al principio se tiene cuprato de litio pero si se asume que el material captura el dióxido de carbono, entonces la composición química cambia y la superficie ahora está compuesta por carbonato de litio y cobre, donde esta última fase es la que se encargará de llevar a cabo la oxidación en esta etapa. En este caso nunca se observa una conversión total, esto se debe a que esta reacción depende del oxígeno de la red, el cual es limitado. Por otro lado, la señal del  $CO_2$  es consistente con la conversión del monóxido entre 440 y 700 °C. Sin embargo, a temperaturas mayores la cantidad de dióxido de carbono aumenta mientras que la conversión disminuye, esto puede ser atribuido a que a estas temperaturas se lleva a cabo la descomposición del carbonato de litio, por lo que este aumento se debe a la desorción del gas previamente quimisorbido.

La figura 5.40 (b) presenta el experimento dinámico de la conversión de  $CO$  en  $CO_2$  en presencia de oxígeno. En este caso, la conversión de  $CO$  es evidente aproximadamente a  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de esta temperatura y hasta  $440\text{ }^\circ\text{C}$  la conversión incrementa como función de la temperatura. Entre  $440$  y  $520\text{ }^\circ\text{C}$  se puede observar una conversión total. Sin embargo, a temperaturas mayores la conversión no es total pero se mantiene estable. Estas variaciones, una vez más, pueden estar atribuidas a la captura del  $CO_2$ , la formación del carbonato de litio puede inhibir parcialmente la actividad catalítica a temperaturas mayores a  $520\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, la señal del dióxido de carbono es congruente con la del monóxido de carbono excepto a temperaturas mayores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  donde, como en el caso anterior es más grande, lo cual se atribuye a la posible descomposición del  $Li_2CO_3$ .

Después de los experimentos dinámicos, se realizaron dos grupos de isotermas a diferentes temperaturas (entre  $500$  y  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ). Nuevamente las isotermas fueron llevadas a cabo bajo un flujo de monóxido de carbono en presencia y ausencia de oxígeno (figuras 5.41 y 5.42). En el caso de las isotermas hechas en ausencia de oxígeno, se puede observar que en todas las isotermas, en los primeros segundos la cantidad de monóxido de carbono detectada es baja, lo que quiere decir que existe una conversión alta. Sin embargo, después de unos minutos la señal cae dramáticamente hasta estabilizarse en todos los casos cerca del  $90\%$ , por lo cual esta conversión es apenas de un  $10\%$ . Esto es debido a que no hay oxígeno en el flujo, por lo cual el oxígeno que se necesita para convertir el  $CO$  a  $CO_2$  es tomado de la red. Es decir, la reacción depende totalmente del oxígeno disponible en el  $Li_2CuO_2$ , el cual es finito, y se podría llamar a esto una conversión estequiométrica. Por el contrario, la figura 5.42 muestra las isotermas hechas a las mismas temperaturas pero ahora añadiendo un flujo de oxígeno al afluente de entrada. Al igual que en la figura pasada, en esta se gráfica la concentración de  $CO$  observada después de la reacción. Como es evidente las isotermas tienen un comportamiento completamente diferente a las hechas en ausencia de oxígeno. En este caso, la isoterma de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  exhibe una conversión baja pero estable, la conversión es de aproximadamente el  $20\%$  durante las tres horas del experimento. Sin embargo, cuando el experimento es hecho a temperaturas mayores ( $600$  y  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ), la actividad catalítica crece significativamente observándose conversiones entre el  $80$  y  $90\%$ . En estas isotermas también se observa en los primeros segundos una conversión mayor que después de unos minutos disminuye, sin embargo la actividad catalítica alcanza un punto donde se estabiliza y es estable durante las tres horas que duran los experimentos. Es evidente que el cuprato de litio es capaz de realizar la conversión catalítica del monóxido de carbono. Sin embargo, no se sabe que pasa con el dióxido de carbono producido. Se ha comprobado durante todo este trabajo que el  $Li_2CuO_2$  es un material captor de  $CO_2$  bajo diversas condiciones fisicoquímicas. Además, los resultados teóricos presentados arriba nos dicen que el dióxido de carbono producido se debe capturar en el cuprato. Para comprobar esta teoría se realizaron experimentos termogravimétricos dinámicos e isotérmicos bajo un flujo de monóxido de carbono en presencia y ausencia de oxígeno.

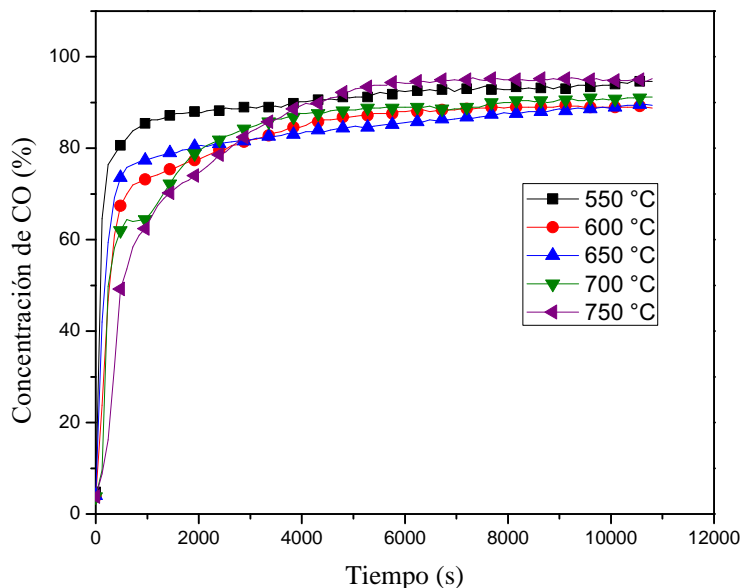


Figura 5.41: Isotermas hechas a diferentes temperaturas bajo un flujo de CO en ausencia de oxígeno. Seguimiento del CO.

La figura 5.43 muestra los experimentos termogravimétricos dinámicos del cuprato de litio bajo tres diferentes flujos:  $CO$ ,  $CO - O_2$  y  $CO_2$  con una  $P_{CO_2} = 0.1$ , la cual es similar a la presión parcial de CO en los otros dos experimentos dinámicos. Los tres sistemas presentan un comportamiento similar, la ganancia de peso en los tres sistemas se divide en los dos procesos descritos en los capítulos anteriores: captura de  $CO_2$  en superficie y en volumen. En el sistema  $Li_2CuO_2 - CO_2$ , entre 280 y 480 °C se observa una ganancia inicial de peso de 3.1 %, después el sistema presenta una ligera ganancia de peso hasta 540 °C donde se observa un incremento marcado de peso hasta aproximadamente el 24.4 %, estos dos incrementos de peso corresponden a los dos procesos previamente descritos. Finalmente, a temperaturas mayores a 775 °C se observa el inicio del proceso de desorción.

Por otro lado, cuando el cuprato es probado bajo un flujo de CO en presencia y ausencia de oxígeno, los termogramas presentan comportamientos bastante similares al descrito anteriormente. La ganancia de peso se observa incluso en el termograma hecho en ausencia de oxígeno. La única gran diferencia es la ganancia final de peso, la cual es del 16.6 y 23.2% en ausencia y presencia de oxígeno, respectivamente. Esto se debe a los diferentes equilibrios de sorción. Estos equilibrios también cambian ligeramente la temperatura de desorción en los tres sistemas. Sin embargo, los resultados comprueban los cálculos teóricos, los cuales indican que el cuprato de litio es capaz de oxidar el monóxido de carbono y después capturar el dióxido de

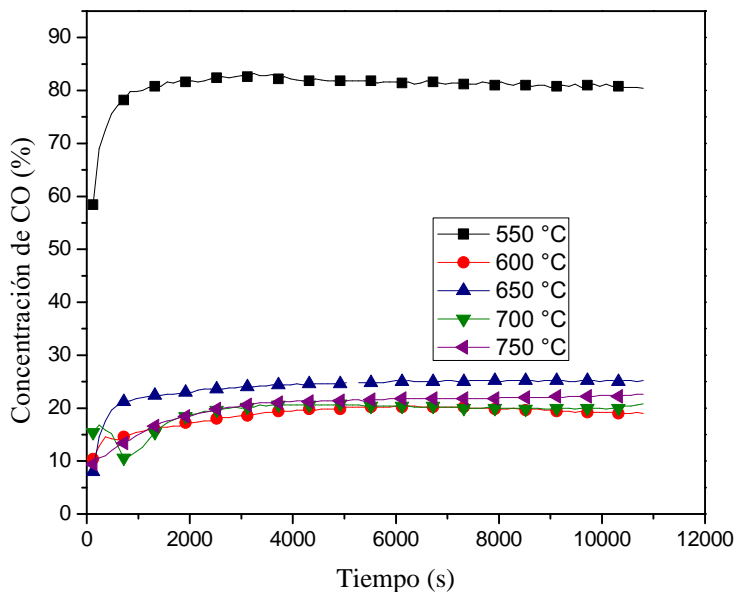


Figura 5.42: Isotermas hechas a diferentes temperaturas bajo un flujo de CO en presencia de oxígeno. Seguimiento del CO.

carbono producido, incluso en ausencia de oxígeno. Para confirmar la oxidación del  $CO$  y la subsecuente quimisorción del  $CO_2$ , tres grupos de isotermas fueron realizados. La figura 5.44 muestra los tres conjuntos de isotermas. En la figura 5.44 A) se observan las isotermas hechas entre 550 y 750 °C del cuprato de litio bajo una atmósfera con una presión parcial de  $CO_2$  de 0.1. A 550 °C la isoterma muestra un comportamiento exponencial atrapando 5.2% en peso de  $CO_2$ . A temperaturas mayores la captura se incrementa en función de la temperatura, alcanzado una captura máxima a 750 °C del 24.2%. Esta captura equivale a un 60% de la captura máxima teórica, sin embargo vale la pena resaltar que es una presión parcial de  $CO_2$  baja. Las figuras 5.44 B) y C) muestran las isotermas hechas bajo los flujos de  $CO$  y  $CO-O_2$  respectivamente. En ambos casos todas las isotermas tienen comportamientos exponenciales, de hecho las isotermas son similares a aquellas hechas bajo un flujo de dióxido de carbono.

Cuando los experimentos se hicieron en ausencia de oxígeno se observan resultados interesantes (figura 5.44 B)). En este caso, la ganancia de peso no se incrementa en función de la temperatura en todo el intervalo analizado. A 550 °C el incremento en el peso es de aproximadamente 6%. Después, la ganancia de peso se incrementa con la temperatura hasta alcanzar un máximo a 700 °C, donde la ganancia es del 23% en peso. Sin embargo a 750 °C la captura se cae al 15%, y se nota incluso el proceso de desorción. Esto se atribuye al cambio en la interface sólido-gas donde el equilibrio de sorción-desorción se modificó. Con estos resultados



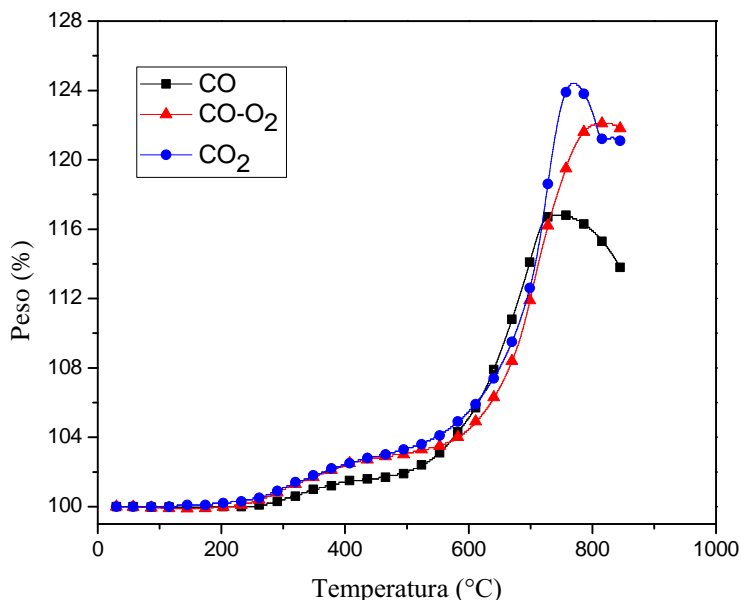


Figura 5.43: Análisis termogravimétricos dinámicos del  $Li_2CuO_2$  bajo tres diferentes flujos  $CO$ ,  $CO - O_2$  y  $CO_2$ .

vale la pena resaltar, que el  $CO$  es químicamente atrapado por el cuprato de litio a través de un proceso doble, incluso en ausencia de oxígeno. Por lo tanto, el  $Li_2CuO_2$  tiene que estar liberando oxígenos de la red durante la formación del  $Li_2CO_3$ , por lo que, el  $Cu^{2+}$  se tiene que estar reduciendo a cobre metálico. Más adelante se comprueba esta hipótesis y se propone el mecanismo de reacción de estos procesos.

Finalmente, la figura 5.44 C) muestra las isotermas hechas bajo un flujo de monóxido de carbono en presencia de oxígeno. En este caso los incrementos finales de peso no siguen una tendencia con la temperatura. A 550 °C el incremento es del 9.2% pero a 600 °C el incremento disminuye al 8.5%. Esto puede ser atribuido a la adsorción de oxígeno en los sitios activos del cuprato de litio. Además, entre 550 y 700 °C la ganancia de peso solo varía entre 8.5 y 12% en peso, mientras que a 750 °C el incremento final es de 26%, que es más del doble de la ganancia observada a 700 °C. Este resultado puede ser atribuido a que el  $CO$  debe ser oxidado antes de ser quimisorbido, y esta reacción es activada a altas temperaturas. De hecho, la ganancia final de peso en este sistema es mayor a la ganancia observada cuando los experimentos se hicieron bajo un flujo de  $CO_2$ . Una vez más, estos resultados muestran que el cuprato de litio es capaz promover la oxidación y quimisorber el monóxido de carbono. Además de la discusión previa de las isotermas de sorción en los tres sistemas, se debe notar que la captura máxima teórica depende del sistema de reacción. Para los sistemas  $Li_2CuO_2 - CO_2$  y  $Li_2CuO_2 - CO - O_2$  la captura máxima teórica es del 40.1% en peso, mientras

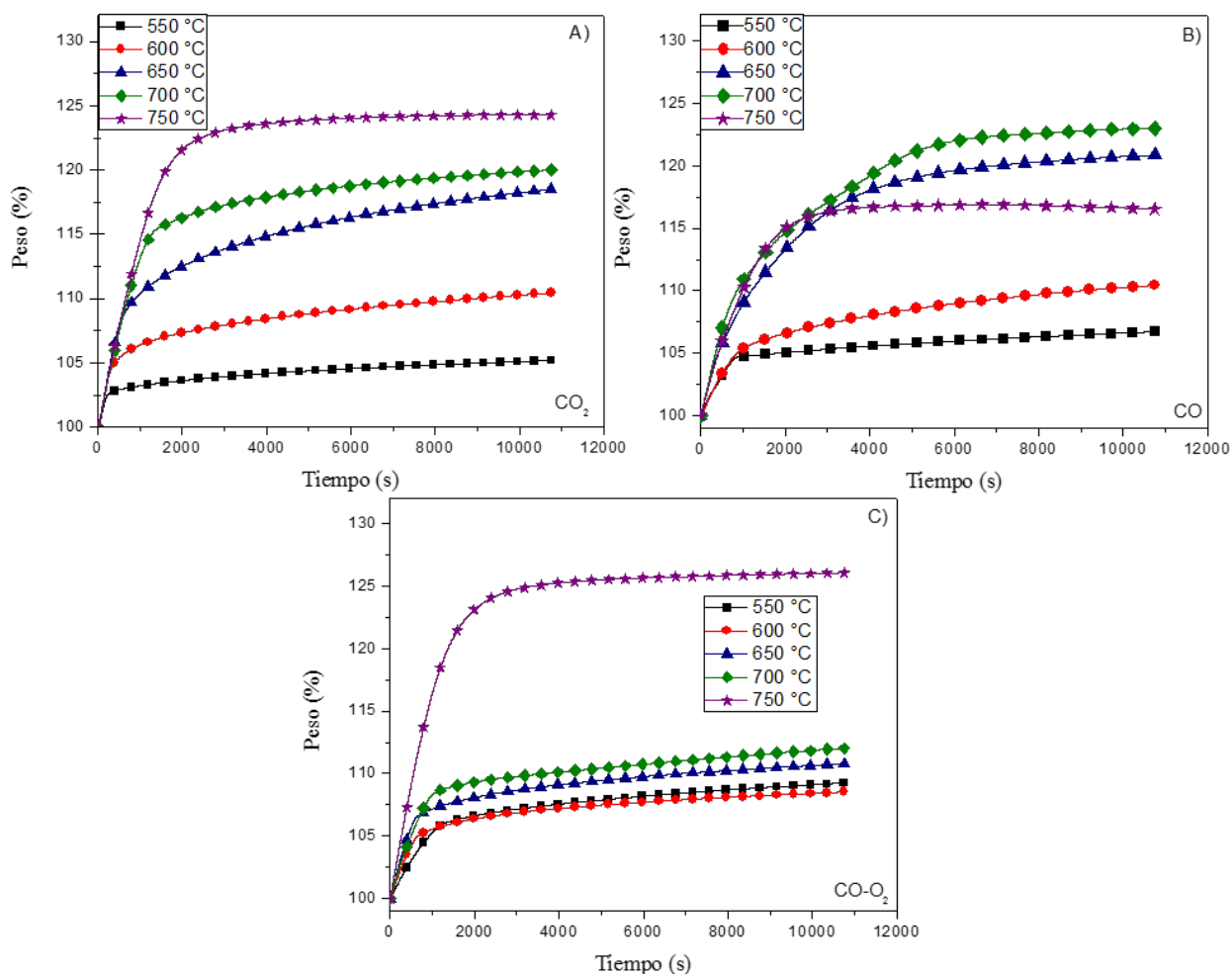


Figura 5.44: Análisis termogravimétricos isotérmicos del  $Li_2CuO_2$  bajo tres diferentes flujos  $CO_2$  A),  $CO$  B) y  $CO - O_2$  C).

que para el sistema  $Li_2CuO_2 - CO$  la captura teórica es sólo del 25.6%. Por lo cual, las eficiencias cambian significativamente. La figura 5.45 muestra las eficiencias de reacción para los diferentes sistemas como función de la temperatura. Se puede notar que el sistema  $Li_2CuO_2 - CO$  es el que posee la eficiencia más alta, esta eficiencia se incrementa del 26.4% a 550 °C al 89.8% a 700 °C. Sin embargo, esta cae al 64.4% a 750 °C. La caída en la eficiencia se debe al proceso de descomposición del carbonato la cual está reportada a 720 °C, y es favorecida debido a la baja concentración de dióxido de carbono en la interfase. Por otro lado, las eficiencias de los otros dos sistemas son menores en cada uno de los casos. De entre estos dos sistemas el que presenta una mejor eficiencia es el que fue hecho bajo una atmósfera de dióxido de carbono. Estos resultados se atribuirán más adelante a la microestructura de los productos.

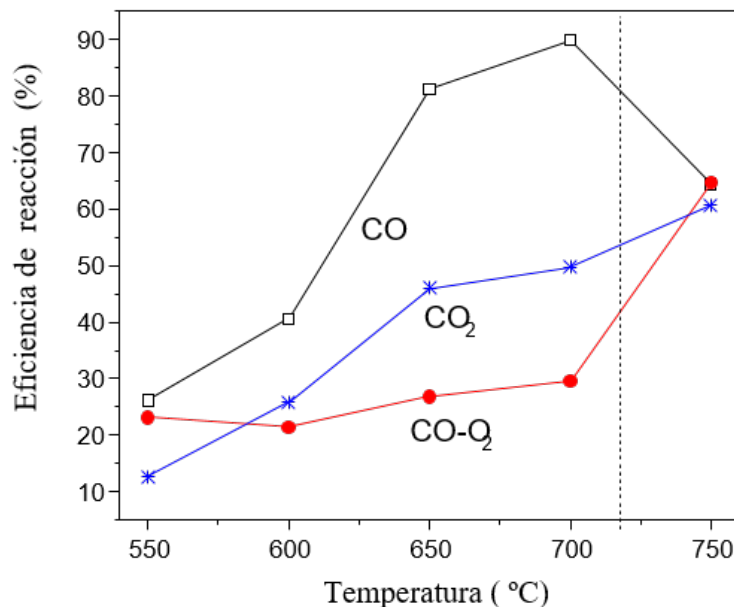


Figura 5.45: Eficiencia del proceso de captura en los tres sistemas de reacción:  $CO$ ,  $CO - O_2$  y  $CO_2$ .

Después de los análisis de oxidación-captura, algunos productos de las reacciones fueron recharacterizados mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. El difractograma del producto de la reacción hecha bajo un flujo de monóxido de carbono en presencia de oxígeno muestra la formación del óxido de cobre ( $CuO$ ) y carbonato de litio ( $Li_2CO_3$ ) (figura 5.46). Además se observa la fase del  $Li_2CuO_2$  que corresponde a la muestra pristina que no ha reaccionado. Este resultado muestra que la reacción propuesta es correcta, y comprueba una vez más que el dióxido de carbono producido después de la reacción de oxidación del monóxido es químicamente capturado por el cuprato de litio. Estas fases son las mismas que se encontraron en el producto de la isoterma hecha bajo un flujo de dióxido de carbono, como ya se había comprobado en capítulos anteriores. Por el contrario, en el difractograma el producto de la isoterma del sistema  $Li_2CuO_2 - CO$  se muestra la formación de cobre metálico y pequeñas cantidades de carbonato de litio y cuprato de litio. Consecuentemente, el resultado confirma que el cuprato de litio es capaz de liberar oxígenos de su red cristalina, mediante la reducción del cobre, mismos que son usados para la oxidación del monóxido de carbono. Como ya se mencionó, además de la DRX, los productos de las isotermas fueron analizados por MEB. La figura 5.47 muestra las imágenes tomadas por electrones secundarios y retrodispersados de los productos de las isotermas hechas a 650 °C, en las tres atmósferas de reacción. En estas imágenes, se puede observar claramente que existen diferencias morfológicas en la superficie del material dependiendo del gas o mezcla de gases que fueron usados para la reacción. Cuando el  $Li_2CuO_2$  reacciona con el  $CO_2$  (figuras 5.47 A) y B)), las imágenes muestran la formación de partículas poliédricas que varían su tamaño entre 200 y

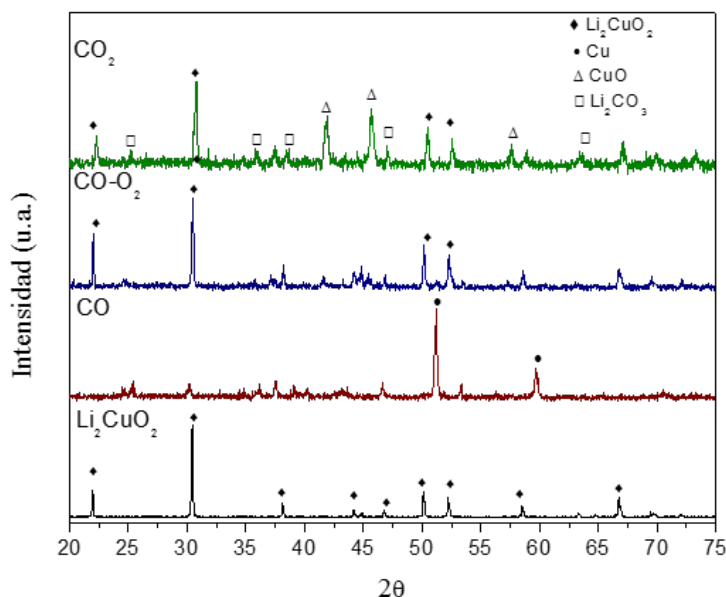


Figura 5.46: Patrones de difracción de rayos X del  $Li_2CuO_2$  y los productos de las isotermas a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  bajo los flujos de  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CO - O_2$ .

600 nm. Estas partículas se observan sobre partículas aún mayores de aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$ . De acuerdo con la imagen de electrones retrodispersados (figura 5.47 B)) y con el número atómico promedio ( $\bar{Z}$ ) de los productos ( $CuO$  y  $Li_2CO_3$ ) el cual es 18.5 y 6 respectivamente. Por lo tanto, la fase brillante que corresponde a las partículas pequeñas son  $CuO$ , mientras que la fase oscura (partículas grandes), corresponde al  $Li_2CO_3$ .

Cuando el  $Li_2CuO_2$  reacciona sólo con el  $CO$ , los productos de la reacción son el  $Li_2CO_3$  y el cobre metálico. Las imágenes correspondientes a los productos de esta reacción son las figuras 5.47 C) y D). En estas figuras se pueden observar partículas grandes entre  $5$  y  $10\ \mu\text{m}$ , las cuales son la fase oscura y por lo tanto corresponden al  $Li_2CO_3$ , y en la superficie de estas partículas se observan pequeñas partículas dispersas con un tamaño aproximado de  $100\text{-}200\ \text{nm}$ . Estas partículas corresponden a la fase brillante en la imagen de electrones retrodispersados por lo cual se puede asumir que corresponden al cobre metálico ( $\bar{Z}=29$ ). Finalmente, las figuras 5.47 E) y F), muestran los productos de la isoterma que fue llevada a cabo bajo un flujo de  $CO - O_2$ . Las imágenes muestran partículas grandes de aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$  y sobre estas partículas se pueden observar grandes aglomerados de partículas siterizadas, que cubren prácticamente toda la superficie. En este caso la imagen de electrones retrodispersados 5.47 F) muestra que la fase brillante se encuentra cubriendo casi toda la superficie, esta fase corresponde al óxido de cobre, y se alcanzan a ver pequeños puntos de una fase oscura la cual corresponde al carbonato de litio. Con estos resultados morfológicos se puede explicar las eficiencias de la reacción, las cuales están resumidas en la figura 5.45. Esos resultados mostraron que el sistema

que alcanzaba una mejor eficiencia de reacción para cada una de las isoterma fue el de  $Li_2CuO_2 - CO$ . En este caso las figuras 5.47 C) y D) muestran que la formación del cobre metálico no bloquea la reacción de carbonatación en volumen debido a que son pequeñas partículas dispersadas sobre la superficie. Además, estas partículas deben de mejorar la reacción de oxidación del monóxido de carbono. Por el contrario, la formación del óxido de cobre en los otros sistemas parece ocupar totalmente o parcialmente la superficie. Cuando la reacción fue llevada a cabo con  $CO$  y  $O_2$ , la fase brillante ( $CuO$ ) es la que se observa en casi toda la superficie, lo cual bloquea significativamente la reacción en el volumen, es por eso que este sistema presenta las menores eficiencias. Lo mismo ocurre cuando el gas de entrada fue  $CO_2$ . Sin embargo, en este caso la formación del  $CuO$  solo ocupa parcialmente la superficie del producto, aún así limita la reacción. Todos estos resultados muestran que el cuprato de litio es capaz de capturar monóxido de carbono mediante un proceso doble: 1) oxidando el  $CO$  y 2) capturando el  $CO_2$  producido. El mecanismo de reacción más probable es el modelo de Mars-van Krevelen[83]. Este modelo propone el siguiente mecanismo (reacciones 5.15 y 5.16). Inicialmente, el  $CO$  es adsorbido en la superficie del  $Li_2CuO_2$  y un átomo de oxígeno es liberado ( $O_r$ ). Consecuentemente, un vacancia aniónica se produce ( $V_a$ ), en la cual, una molécula de oxígeno que esta en el gas de entrada se adsorbe y disocia para ocupar la vacancia.



La razón por la cual se asume este mecanismo es debido a que la oxidación del monóxido de carbono ocurre incluso en ausencia de oxígeno. En este caso, sólo ocurre la primera parte del mecanismo Mars-van Krevelen, obteniéndose como producto el cobre metálico. Finalmente el proceso doble se resume en la figura 5.48. A manera de resumen de este trabajo de tesis, la figura 5.49 esquematiza las mejores condiciones de captura de  $CO_2$  encontrada experimentalmente bajo las diversas condiciones fisicoquímicas estudiadas. Los círculos negros representan los resultados para la muestra de molienda mecánica. Los cuadros amarillos los resultados con la muestra de estado sólido, el hexágono rojo es la captura de  $CO_2$  bajo una presión parcial de 0.2 y los triángulos morados son los resultados con adición de oxígeno bajo una presión parcial de  $CO_2$  de 0.2 y una atmósfera saturada. La estrella azul la mejor captura en el proceso bifuncional de oxidación-captura de  $CO$  en ausencia de oxígeno y el triángulo verde en el mismo proceso en presencia de oxígeno. Estos resultados se comparan con la mayor captura reportada en la literatura que corresponde al trabajo de Palacios-Romero cuando introduce un 30 % de exceso de litio en la red cristalina del cuprato de litio [35], con los demás trabajos reportados en la literatura del cuprato de litio como material captor de  $CO_2$  es difícil comparar debido a que son análisis dinámicos [36,37] y todos los resultados presentados en esta gráfica son análisis isotérmicos. Cabe

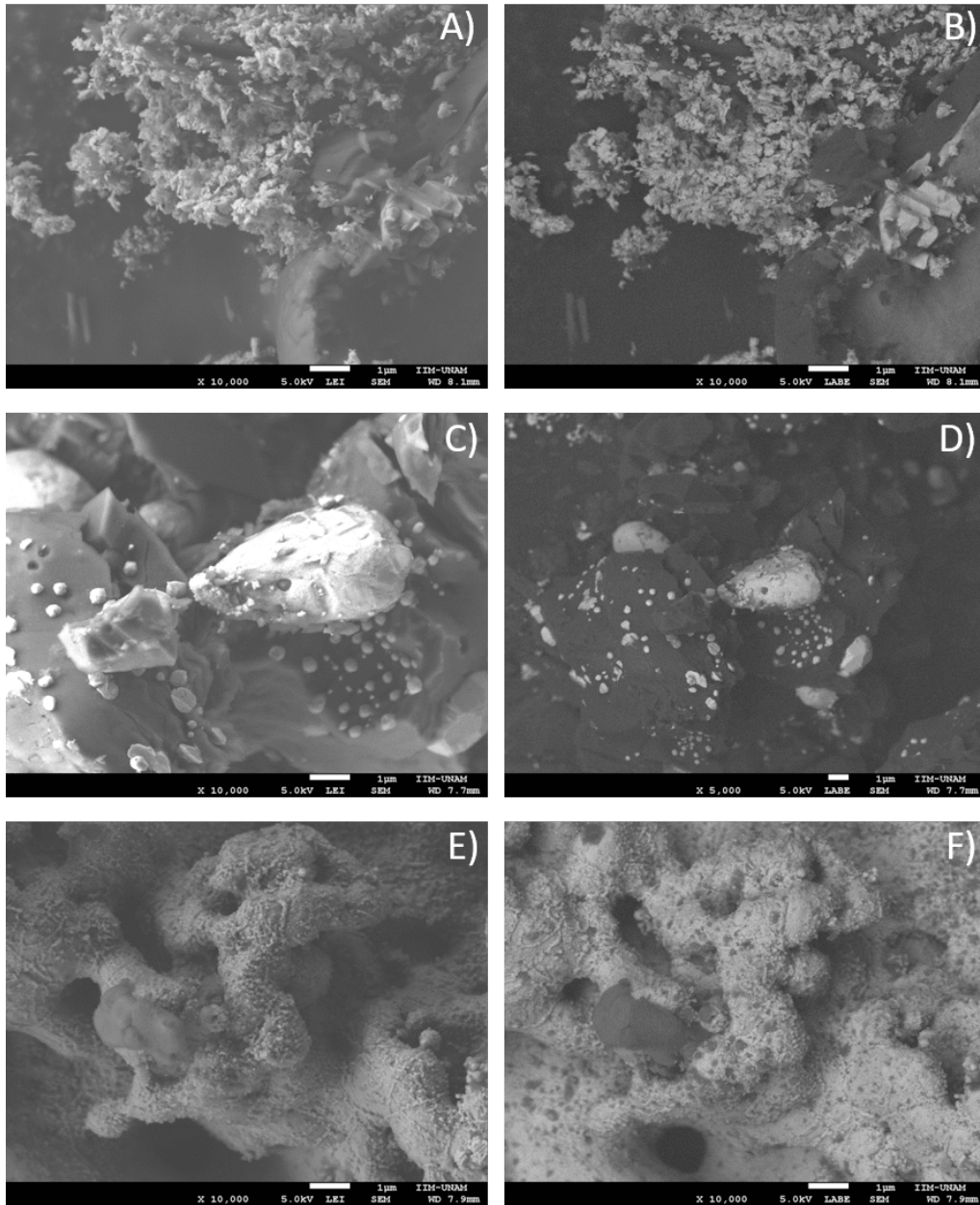


Figura 5.47: Microscopía electrónica de barrido de los productos de las isotermas a 650 °C bajo los tres flujos :  $CO_2$  A) y B),  $CO$  C) y D) y  $CO - O_2$  E) y F).

mencionar que todos los trabajos previos sólo habían estudiado la captura a altas temperaturas (entre 300 y 750 °C). La máxima captura teórica del  $Li_2CuO_2$  es de 9.1 mmoles de  $CO_2$  por gramo de cerámico. Como se puede observar se obtuvieron buenos resultados en todas las condiciones fisicoquímicas. En presencia de vapor de agua la máxima captura experimental encontrada en la muestra de molienda fue a 40 °C y corresponde 7 mmoles de  $CO_2$  por gramo de cerámico la cual corresponde a una eficiencia de aproximadamente el 76%,

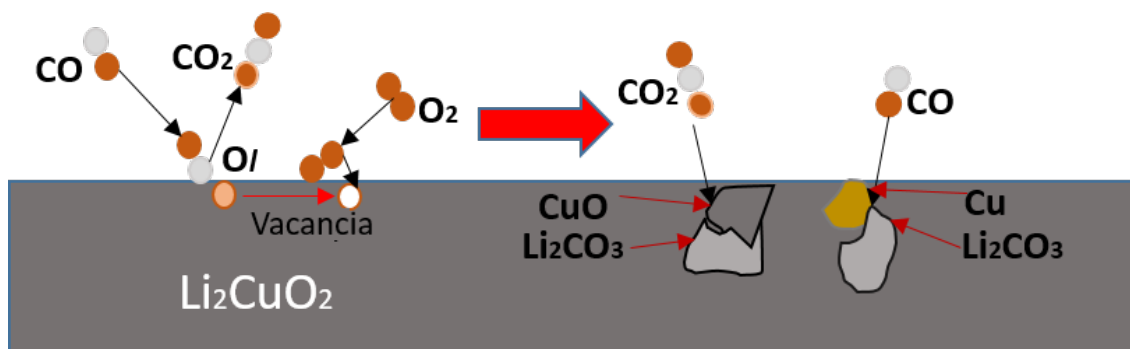


Figura 5.48: Esquema del mecanismo de reacción para el doble proceso que se lleva a cabo en la captura del  $\text{CO}$  en el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .

mientras que en la muestra de estado sólido se encontró a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y fue de 6.7 mmoles de  $\text{CO}_2$ , eficiencia del 73%. Bajo presiones moderadas (hasta 2.5 MPa), si hubo una mejora significativa en la captura de  $\text{CO}_2$  provocado por los cambios microestructurales en el cuprato de litio y porque los experimentos se hicieron en un ambiente cerrado. La muestra de estado sólido captura 1.8, mientras que la de molienda 5.7 mmoles de  $\text{CO}_2$ . A altas temperaturas se tienen varios resultados. Cuando los experimentos se hicieron con una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ , la máxima captura en la muestra de molienda se encontró a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y fue de 6.8 mmoles, por el contrario en la muestra de estado sólido fue a  $775\text{ }^\circ\text{C}$  y corresponde 7.9 mmoles de  $\text{CO}_2$ . Bajo una  $P_{\text{CO}_2} = 0.2$  los experimentos sólo se realizaron en la muestra sintetizada por estado sólido, y la mejor captura fue de 7.7 mmoles de  $\text{CO}_2$  y se dio a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , este resultado indica que la captura no se ve afectada considerablemente cuando se reduce la concentración del dióxido de carbono en la atmósfera. La adición de oxígeno mejora la captura considerablemente la captura de  $\text{CO}_2$  en el cuprato de litio, en este caso la captura alcanzó 8.7 y 8.8 mmoles, bajo una  $P_{\text{CO}_2} = 0.2$  y una atmósfera saturada, respectivamente. Esta captura corresponde al 95% de eficiencia con respecto a la captura teórica máxima. Por último, se incluyeron los mejores resultados de la captura de monóxido de carbono a través de el proceso bifuncional oxidación-captura. Cuando este proceso se estudió en ausencia de oxígeno la captura máxima encontrada fue de 5.2 mmoles de  $\text{CO}_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual corresponde a un 89% de la eficiencia del proceso. Finalmente, la mejor captura de monóxido de carbono en presencia de oxígeno se encontró a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  y fue de 5.8 mmoles de  $\text{CO}_2$  y corresponde a una eficiencia del 65%.

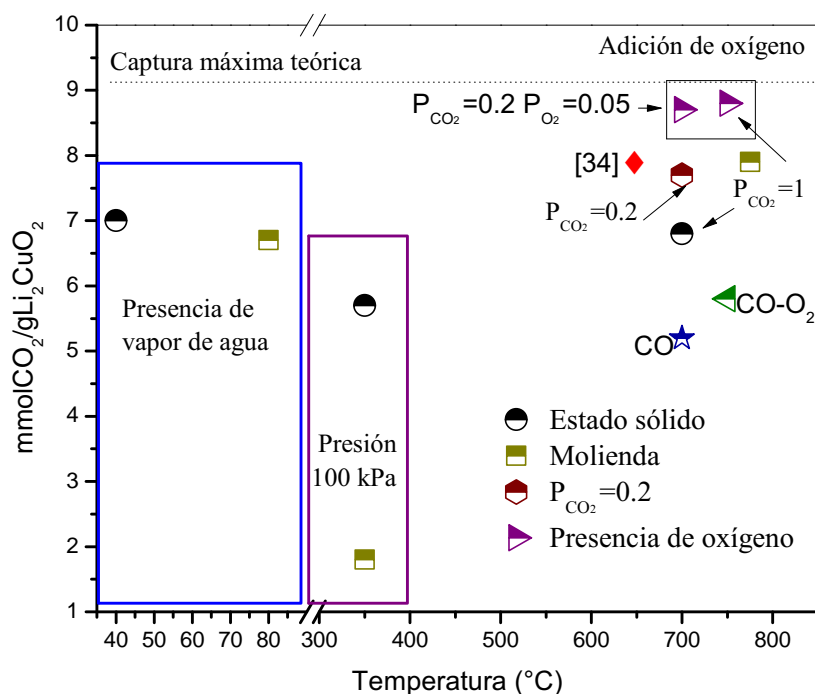


Figura 5.49: Resumen esquemático de la mejor captura de  $CO_2$  experimental, bajo las diversas condiciones fisicoquímicas estudiadas. Los círculos negros representan los resultados para la muestra de molienda mecánica. Los cuadros amarillos los resultados con la muestra de estado sólido, el hexágono rojo es la captura de  $CO_2$  bajo una presión parcial de 0.2 y los triángulos morados son los resultados con adición de oxígeno bajo una presión parcial de  $CO_2$  de 0.2 y una atmósfera saturada. Finalmente, la estrella azul representa la mejor captura en el proceso bifuncional de oxidación-captura de CO en ausencia de oxígeno y el triángulo verde en el mismo proceso pero en presencia de oxígeno





## Capítulo 6

# Conclusiones

Se sintetizó el cuprato de litio ( $Li_2CuO_2$ ), mediante reacción de estado sólido. Posteriormente, mediante un proceso de molienda mecánica, se modificó microestructuralmente el  $Li_2CuO_2$ . Se comprobó por difracción de rayos X que la estructura cristalina del material se mantenía después del proceso de molienda. Por medio de adsorción de nitrógeno se calculó el área superficial de las muestras mediante el modelo BET, encontrándose que el área superficial de las muestras molidas era un orden de magnitud mayor ( $A_{BET}=4.9 \text{ g/m}^2$ ) al área de la muestra sintetizada por estado sólido ( $A_{BET}=0.3 \text{ g/m}^2$ ).

Para evaluar los efectos de el área superficial en la captura de  $CO_2$ , se decidieron hacer experimentos de captura bajo diferentes condiciones fisicoquímicas en esta muestra y la muestra sintetizada por estado sólido.

Inicialmente, se hicieron experimentos termogravimétricos dinámicos, desde temperatura ambiente hasta 850 °C, bajo una atmósfera saturada de dióxido de carbono en las dos muestras. Estos termogramas muestran en términos generales un comportamiento similar, la captura de  $CO_2$ , en ambos materiales, se da en dos procesos: quimisorción en superficie y quimisorción en volumen. Sin embargo, cualitativamente se observa diferencias. En el caso de la muestra con mayor área superficial (molienda), la captura de  $CO_2$  a nivel superficial se ve beneficiada, pues captura tres veces más que el  $Li_2CuO_2$  preparado por reacción en estado sólido, aunque, la captura final es menor en esta muestra. Estos resultados mostraron que las modificaciones microestructurales modifican la captura de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$ .

Después, un conjunto de experimentos termogravimétricos dinámicos e isotérmicos se hicieron para las dos muestras, a temperaturas entre 40 y 80 °C y en presencia de vapor de agua. Bajo estas condiciones, el aumento del área superficial mejora la captura de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$ , debido a que el material con mayor área superficial (molienda) quimisorbe la misma cantidad de  $CO_2$  a 40 °C, que la muestra sintetizada por el método de estado sólido a 80 °C, esta captura corresponde a 7 mmoles de  $CO_2$  por gramo de cerámico.

Cuando los experimentos de captura se hicieron bajo presiones moderadas (hasta 2.5 MPa) y temperaturas moderadas (hasta 350 °C), se encontró lo siguiente: 1) la captura se lleva a cabo en un sistema cerrado, esto hace que la quimisorción a estas temperaturas se incremente considerablemente, ya que a 300 °C el cuprato de litio molido capturó 5.7  $mmolCO_2$  por gramo de material, mientras que en un sistema de flujo continuo a estas temperaturas captura 2.5  $mmolCO_2/g$ , esto se debe al sistema cerrado y no al efecto de las presiones debido a que la captura máxima se alcanzó a menos de 100 KPa. 2) El aumento del área superficial mejora la captura. Como ya se mencionó la captura máxima en la muestra molida fue de 5.7  $mmolCO_2$ , mientras que en la de estado sólido apenas fue de 1.8  $mmolCO_2/g$ , es decir, tres veces menor.

A temperaturas mayores (350 °C) y bajo una atmósfera saturada de dióxido de carbono, la captura disminuye en la muestra que fue microestructuralmente modificada. Por lo tanto, se estudió en la muestra sintetizada por estado sólido el efecto que tenía la presión parcial de  $CO_2$  sobre la captura. Se encontró que la captura no disminuye de manera considerable con una presión parcial de  $CO_2$  igual a 0.2 y 0.1, en comparación con una atmósfera saturada.

La adición de oxígeno en flujo de gas mejoró de muchas formas la captura de dióxido de carbono en el cuprato de litio. Primero, la captura fue observada a temperaturas más bajas en ambos procesos cuando el oxígeno se añadió. Segundo, al hacer el análisis cinético se encontró que la adición de oxígeno mejoraba la velocidad de reacción en los primeros segundos, además de que la entalpía de activación es ligeramente menor en presencia de oxígeno lo que significa a que baja un poco la dependencia de la reacción con respecto a la temperatura. Por último, el cuprato de litio es capaz de realizar ciclos de quimisorción/desorción cuando estos se realizaron en presencia de oxígeno. Estos ciclos siguen un proceso de recristalización mediante una fase diferente de cuprato de litio  $Li_2CuO_2$ . Sin embargo, cuando el ciclo de desorción es completo, se recupera la fase original.

Finalmente, se demostró mediante diversos experimentos catalíticos y termogravimétricos que el cuprato de litio es capaz de capturar monóxido de carbono a través de un doble proceso: 1) la oxidación del monóxido de carbono y 2) la captura del dióxido de carbono producido. Esta captura se da en un intervalo amplio de temperaturas (entre 400 y 750 °C) y tiene eficiencias comparables con la captura de dióxido de carbono. La captura de monóxido de carbono se da incluso en ausencia de oxígeno. Mediante la recaracterización de los productos se pudo determinar el mecanismo de reacción. La oxidación de monóxido de carbono sigue el mecanismo propuesto por Mars-van Krevelen y la captura sigue el mismo mecanismo que se ha descrito extensamente para los cerámicos alcalinos.

Todos estos resultados comprueban que el cuprato de litio es un material que cumple con todos los requisitos que se necesitan para ser considerados un buen material captor. Por lo que, se podría aplicar en diversos procesos industriales mediante el diseño e implementación de diversos sistemas tipo columnas empacadas o membranas para la separación de gases, entre otros.

## Capítulo 7

# Producción científica generada

### 7.1. Estancia de investigación

Se realizó una estancia de investigación en el departamento de ingeniería química y biotecnología de la Universidad de Cambridge del 01 de Octubre de 2016 al 31 de Marzo del 2017, bajo la supervisión de la Dra. Laura Torrente Murciano.

### 7.2. Artículos producto del trabajo de tesis

[1] **H. A. Lara-García**, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, Water steam effect during the high  $CO_2$  chemisorption in lithium cuprate ( $Li_2CuO_2$ ) at moderate temperatures: Experimental and theoretical evidences, *RSC Advances*, 5 (2015) 34157-34165.

[2] **H. A. Lara-García**, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, CO chemical capture on lithium cuprate, through a consecutive CO oxidation and chemisorption bifunctional process, *Journal of Physical Chemistry C*, 7, (2016), 3798-3806.

[3] **H. A. Lara-García**, M. J. Ramírez-Moreno, J. Ortiz-Landeros, H. Pfeiffer,  $CO_2$  chemisorption in  $Li_2CuO_2$  microstructurally modified by ball milling: study performed with different physicochemical  $CO_2$  capture conditions, *RSC Advances*, 6, (2016), 57880-57888.

[4] **H. A. Lara-García**, H. Pfeiffer, High and efficient  $Li_2CuO_2$  chemisorption using different partial pressures and enhancement produced by the oxygen addition, *Chemical Engineering Journal*, 313, (2017), 1288-1294.

### 7.3. Artículos generados como colaboración dentro del grupo

[1] **H. A. Lara-García**, I. C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, Hierarchical Na-doped cubic  $ZrO_2$  synthesis by a simple hydrothermal route and its application in biodiesel production, *Journal of Solid State Chemistry*, 218 (2014) 213-220.

[2] B. Alcántar-Vazquez, E. Vera, F. Buitron, **H. A. Lara-García**, H. Pfeiffer, Evidences of CO oxidation-chemisorption process on sodium zirconate ( $Na_2ZrO_3$ ), *Chemistry Letters*, 44, (2015), 480-482.

[3] M. R. Gonzalez, J. H. Gonzalez-Estefan, **H. A. Lara-García**, P. Sanchez-Camacho, E. I. Basaldella H. Pfeiffer, I. A. Ibarra, Separation of  $CO_2$  from  $CH_4$  and  $CO_2$  capture in the presence of water vapour in NOTT-400, *New Journal of Chemistry*, 39, (2015), 2400-20403.

[4] **Hugo A. Lara-García**, Maximiliano R. Gonzalez, Juan H. González-Estefan, Pedro Sánchez-Camacho, Enrique Lima and Ilich A. Ibarra, Removal of  $CO_2$  from  $CH_4$  and  $CO_2$  capture in the presence of  $H_2O$  vapour in NOTT-401, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2, (2015), 442-447.

[5] **H. A. Lara-García**, P. Sanchez-Camacho, Y. Duan, J. Ortíz-Landeros, H. Pfeiffer, Analysis of the  $CO_2$  chemisorption in  $Li_5FeO_4$ , a new high temperature  $CO_2$  Captor Material. Effect of the  $CO_2$  and  $O_2$  partial pressures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 6, (2017), 3455-3462.

[6] **H. A. Lara-García**, E. Vera, J.A. Mendoza-Nieto, J. F. Gómez-García, Y. Duan, H. Pfeiffer, Bi-functional application of lithium ferrites ( $Li_5FeO_4$  and  $LiFeO_2$ ) during carbon monoxide (CO) oxidation and chemisorption processes. A catalytic, thermogravimetric and theoretical analysis, *Chemical Engineering Journal*, 327, (2017), 783-791.

### 7.4. Congresos

- Fifth International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Material Engineering (ACEME 2015). *CO<sub>2</sub> capture in lithium cuprate ( $Li_2CuO_2$ ) at low temperatures; effect of the water vapour addition*, New York City, 21st-24th Jun 2015

- Segundo Coloquio Nacional de Calorimetría, Análisis Térmico y Termoquímica. *Análisis térmico para la evaluación del proceso de quimisorción de  $CO_2$  en el  $Li_2CuO_2$* , Puebla, México, 6-8 Abril 2016.

- Simposio Anual de Estudiantes Asociados al IIM 2016. *Aplicación del cuprato de litio ( $Li_2CuO_2$ ) en diferentes procesos energético-ambientales*. DF, México, 6-8 Abril 2016.

- International Conference on Carbon Dioxide Utilization 2016. *Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> as catalyst for the co oxidation and the subsequent CO<sub>2</sub> chemisorption*, Sheffield, UK, 11th-15th Sept 2016.
- North American Catalysis Society Meeting 2017. *CO oxidation and subsequent CO<sub>2</sub> chemisorption performed by different lithium ceramics*. KOKES AWARD Denver Co, USA, 4th-9th Jun 2017.
- XV Congreso Mexicano de Catálisis. *Oxidación de monóxido de carbono y su subsecuente quimisorción llevado a cabo en diferentes cerámicos de litio*. Monterrey, México, 1-6 Sept 2017.
- International Pittsburgh Coal Conference. *CO<sub>2</sub> capture on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> under different physicochemical conditions*. Pittsburgh, PA, USA, 5th-8th Sep 2017



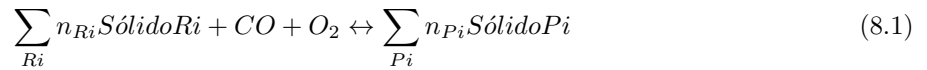
# Capítulo 8

## Apéndice

### 8.1. Cálculos termodinámicos

Los cálculos teóricos termodinámicos fueron realizados por el Dr. Yuhua Duan del Laboratorio Nacional de Energía y Tecnología (NETL por sus siglas en inglés) del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se realizaron cálculos termodinámicos *ab initio* de las reacciones de captura de  $CO_2$ ,  $CO$  y  $CO - O_2$  en el cuprato de litio ( $Li_2CuO_2$ ), basados en la combinación de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) con fonones y dinámica en la red. Las reacciones de captura de  $CO_2$  y  $CO$  en el  $Li_2CuO_2$ , se puede expresar generalmente de la siguiente forma (se normalizaron las reacciones a 1 mol de  $CO_2$  o  $CO$ ):



donde  $n_{Ri}$  y  $n_{Pi}$  son los moles de reactivos ( $Ri$ ) y los productos ( $Pi$ ) involucrados en la reacción. Las fases gaseosas ( $CO_2$ ,  $CO$  y  $O_2$ ) son tratados como gas ideal. Asumiendo que las diferencias entre la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) de las fases sólidas de los reactivos ( $Ri$ ) y los productos ( $Pi$ ) puede ser aproximada por la diferencia en sus energías totales ( $\Delta E_{DFT}$ ) obtenidas directamente de los cálculos DFT y la energía libre vibracional de los fonones e ignorando la contribución de los términos de presión y volumen en los sólidos, la variación de la energía libre de Gibbs se puede escribir como:

$$\Delta G(T, P) = \Delta G^0(T) - RT \ln \frac{P_{gas}}{P_0} \quad (8.2)$$

$$\Delta G^0(T) = \Delta E_{DFT} + \Delta E_{ZP} + \Delta F_{PH}(T) - G_{gas}^0(T) \quad (8.3)$$



donde,  $\Delta E_{DFT}$  es la diferencia de la energía del DFT entre los reactivos y los productos de la ecuación 8.1,  $\Delta E_{ZP}$  es la diferencia de la energía del punto zero entre los reactivos y los productos y puede ser obtenida directamente de los cálculos de los fonones.  $\Delta F_{PH}$  es el cambio en la energía libre del fonón entre los productos y los reactivos sólidos.  $P_{gas}$  es la presión parcial del gas ( $CO_2$  y  $CO$ ) y  $P_0$  es la presión de referencia estándar, la cual se tomó como 1 bar. Finalmente, la entalpía de reacción ( $\Delta H^{cal}(T)$ ) se puede evaluar a través de la siguiente reacción

$$\Delta H^{cal}(T) = \Delta G_{gas}^0(T) + T[\Delta S_{PH}(T) - S_{gas}(T)] \quad (8.4)$$

donde,  $\Delta S_{PH}(T)$  es la diferencia entre las entropías de los sólidos productos y los reactivos. La energía libre del  $CO_2$  o  $CO$  ( $\Delta G_{gas}^0$ ) puede ser obtenida con la mecánica estadística estandar [90-92] y su entropía ( $S_{gas}$ ) se encuentra en la base de datos de termodinámica empírica[93].

Si se quiere obtener más detalles sobre los cálculos se pueden consultar las referencias: [90-92].

# Bibliografía

- [1] Informe de la situación del medio ambiente en México, Edición 2012; Capítulo 6 Atmósfera. SEMARNAT.
- [2] IPCC. Cambio climático 2007; Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (2007)
- [3] U.S. Energy Information Administration, Independent Statistics & Analysis. <http://www.eia.gov/countries/country-data.cfm?fips=MX> (Fecha de consulta 10 Febrero 2017)
- [4] E. Rubin, Leo Meyer L. and Coninck H. IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage (2005) pp.18-30. ISBN 92-9169-319-7.
- [5] UNEPED-GRID-Arendal (2007) (Fecha de consulta 20 Marzo 2017)
- [6] [http : //www.windows2universe.org/earth/climate/greenhouse\\_effect\\_gases.html](http://www.windows2universe.org/earth/climate/greenhouse_effect_gases.html) (Fecha de consulta 20 Marzo 2017)
- [7] ( [http : //climate.nasa.gov/](http://climate.nasa.gov/) Fecha de consulta 20 Marzo 2017)
- [8] CO<sub>2</sub> Emission from Fuel Combustion: Highlights. Statistics Publication of the International Energy Agency ( IEA) 2009.
- [9] A. Samantha, A. Zhao, G. Shimizu, P. Sarkar and R. Gupta. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 1438.
- [10] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *Chem. Sus. Chem.*, 2009, **2**, 796.
- [11] [http : //www.cnyn.unam.mx/Fenomenos%20de%20superficies/ADSORCION](http://www.cnyn.unam.mx/Fenomenos%20de%20superficies/ADSORCION) (Fecha de consulta 20 Marzo 2017)
- [12] S. Holguin, D. Estrada. El oxígeno el azufre y teorías ácido-base, UAM-A, 2009, México.
- [13] K. Nakagawa, T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 1344.
- [14] K. Nakagawa, T. Ohashi, *Electrochemistry*, 1999, **67**, 618.
- [15] T. Ohashi, K. Nakagawa, *Mat. Res. Soc. Sym. Pro.*, 1999, **547**, 249.

- [16] J. Ida, R. Xiong, Y. S. Lin, *Sep Purif Technol.*, 2004, **36**, 41.
- [17] B. N. Nair, T. Yamaguchi, H. Kawamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**, 68.
- [18] K. B. Yi, D. A. Eriksen, *Separ. Sci Tech.*, 2006, **41**, 283.
- [19] Y. Duan, *J. Renew. Sust. Energy.*, 2011, **3**, 013102.
- [20] H. Pfeiffer, P. Bosch, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1704.
- [21] M. Olivares-Marín, M. Castro-Díaz, T. C. Drage, M. M Maroto-Valer, *Sep. Purif. Technol.*, 2010, **73**, 415.
- [22] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 9458.
- [23] K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato, H. Uemoto, *J. Chem. Eng. Japan.*, 2004, **37** 772.
- [24] C. Gauer, W. J. Heschel, *Mater. Sci.*, 2006, **41** 2405.
- [25] V. L. Mejía-Trejo, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 7171.
- [26] R. Mosqueda-Rodríguez, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4535.
- [27] J. Ortiz-Landeros, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 2257.
- [28] R. Mosqueda-Rodríguez, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 13452.
- [29] B. N. Nair, R. P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, *Prog. Mater. Sci.*, 2009, **54**, 511.
- [30] A. López-Ortiz, N. G. Perez-Rivera, A. Reyes, *Separ. Sci. Tech.*, 2004, **39** 3559.
- [31] I. Alcárreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112** 6520.
- [32] T. Zhao, E. Ochoa-Fernández, M. Ránning, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3294.
- [33] G. C. Santillán-Reyes, H. Pfeiffer, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011, **5**, 1624.
- [34] L. M. Palacios-Romero, H. Pfeiffer, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 862.
- [35] L. M. Palacios-Romero, E. Lima, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 193.
- [36] Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-ishi, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 966.
- [37] K. Ohishi, Y. Matsukura, T., Y. Matsunaga, R. Kobayashi, *J. Solid State Chem.*, 2014, **211**, 162.
- [38] T. Ávalos-Rendon, H. Pfeiffer, *Ener. Fuels*, 2012, **26**, 3110.
- [39] T. Ávalos-Rendon, V.H. Lara, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 2622.
- [40] T. Ávalos-Rendon, J. Casa-Madrid, H. Pfeiffer, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**, 6919.

- [41] J. Ortíz-Landeros, T.L. Ávalos-Rendón, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, **108**, 647.
- [42] H. Pfeiffer, Chapter 15., ACS Symposium Series, American Chemical Society, 2010, 235-253.
- [43] L. Martínez-dlCruz H. Pfeiffer, *J. Phys, Chem. C*, 2012, **116**, 9675.
- [44] M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 2407.
- [45] S. Z. Kang, T. Wu, X. Li, J. Mu., *Mater. Lett.*, 2010, **64**, 1404.
- [46] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, *Chem. Eng. J.*, 2011, **174**, 231.
- [47] H. R. Radfarnia, M. C. Iliuta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 9295.
- [48] H. R. Radfarnia, M. C. Iliuta, *Sep. Purif. Technol.*, 2012, **93**, 98.
- [49] M. Khokhani, R. B. Khomane, B. D. Kulkarni, *Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, **61**, 316.
- [50] I. C. Romero-Ibarra, J. Ortíz-Landeros, H. Pfeiffer, *Thermochim. Acta*, 2013, **567**, 118.
- [51] A. Yang, H. Wang, W. Li, J. Shi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**, 1818.
- [52] I. C. Romero-Ibarra, F. Durán-Muñoz, H. Pfeiffer, *Greenhouse Gas Sci. Technol.* 2014, **4**, 145.
- [53] E. Ochoa-Fernandez, T. J. Zhao, M. Ronning, D. Chen, *J. Environ. Eng.*, 2009, **135**, 397.
- [54] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 9038.
- [55] T. Oda, Y. Oya, R. U. Olivares, S. Tanaka, *Fusion Eng. Design.*, 2006, **81**, 613.
- [56] J. Ortíz-Landeros, L. Martínez-dlCruz, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, *Thermochimica Acta.*, 2011, **515**, 73.
- [57] H. Kim, H. D. Jang and M. Choi, *Chem. Eng. J.*, 2015, **280**, 132
- [58] P.R. Díaz-Herrera, M.J. Ramírez-Moreno, H. Pfeiffer, *Chem. Eng. J.*, 2015, **264**, 10.
- [59] J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare, Z. Zhong, *Ener. Environ. Sci.* 2014, **7**, 3478.
- [60] X. Lu, D. Jin, S. Wei, Z. Wang, C. An, W. Guo, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 12118.
- [61] M. Olivares-Marín, M. Maroto-Valer, *Greenhouse Gases Sci. Technol.*, 2012, **2**, 20.
- [62] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, *Ener. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 42.
- [63] H.G. Jo, H.J. Yoon, C.H. Lee, K.B. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 3833.

- [64] A. Iwan, H. Stephenson, W.C. Ketchie, A.A. Lapkin, *Chem. Eng. J.*, 2009, **146**, 249.
- [65] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, *Chem. Eng. J.*, 2016, **283**, 388.
- [66] M.R. Quddus, M.B.I. Chowdhury, H.I. de Lasa, *Chem. Eng. J.*, 2015, **260**, 347.
- [67] M.B.I. Chowdhury, M.R. Quddus, H.I. de Lasa, *Chem. Eng. J.*, 2013, **232**, 139.
- [68] A. López Ortíz, D.P. Harrison, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 5102.
- [69] Y. N. Wang, A. E. Rodrigues, *Fuel*, 2005, **84**, 1778.
- [70] R. Chaubey, S. Sahu, O. James, S. Maity, *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, 2013, **23**, 443.
- [71] M. H. Halabi, M. J de Croon, J. van der Schaaf, P. D. Cobden, J. C. Schouten, *Chem. Eng. J.*, 2011, **168**, 883.
- [72] M. Yancheshmeh, H.R Radfarnia, M. C. Iliuta, *Chem. Eng. J.*, 2016, **283**, 420.
- [73] E. Vera, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 2162.
- [74] B. Alcántar-Vázquez, E. Vera, F. Buitron-Cabrera, H. Lara-García, H. Pfeiffer, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 480.
- [75] B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 9880.
- [76] R. Hoppe and H. Riek, *Zeitschrift Chemie*. 1970, **379**, 157.
- [77] F. J. Owens, *Physica C*, 1999, **313** 65.
- [78] S. Kawamata K. Okuda K. Kindo, *J. Magnet. Magn. Mat.*, 2004, **272**, 939.
- [79] E. M. L. Chung, G. J. McIntyre, D. M. Paul, G. Balakrishnan, M. R. Lees, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2003, **68**, 144410.
- [80] A. S. Prakash, D. Larcher, M. Morcrette, M. S. Hegde, J.-B. Leriche, C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4406.
- [81] G. Vitins, E. A. Raekelboom, M. T. Weller, J. R. Owen, *J. Power Sources*, 2003, **119**, 938.
- [82] K. Nakamura, K. Kawai, K. Yamada, Y. Michihiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, T. Kanashiro, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 2775.
- [83] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, Part. Technol. Series; 568 Kluwer Academic Publishers: London, 2004.
- [84] P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, 1954, **3**, 41.

- [85] B. Alcántar-Vázquez, P. R. Díaz Herrera, A. Barrera González, Y. Duan and H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**, 6884.
- [86] F. Durán-Muñoz, I.C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3919.
- [87] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.*, 2013, **204**, 298.
- [88] M. Olivares-Marín, T.C. Drage, M.M. Maroto-Valer, *Inter. J. Greenhouse Gas Control*, 2010, **4**, 623.
- [89] H. Kim, H. D. Jang and M. Choi, *Chem. Eng. J.*, 2015, **280**, 132
- [90] Y. Duan and D. C. Sorescu, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **79**, 014301.
- [91] Y. Duan and D. C. Sorescu, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 074508.
- [92] B. Zhang, Y. Duan and J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 064516.
- [93] M. W. J. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph, 4th edn, 1998, vol. 9, 1 1951.


 Cite this: *RSC Adv.*, 2015, 5, 34157

# 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

 Hugo A. Lara-García,<sup>a</sup> Brenda Alcántar-Vázquez,<sup>a</sup> Yuhua Duan<sup>b</sup> and Heriberto Pfeiffer\*<sup>a</sup>

Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> was evaluated as a CO<sub>2</sub> captor at moderate temperatures, using water vapor in the gas flow. Different water vapor sorption experiments were performed using N<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub> as carrier gases. If N<sub>2</sub> was used as carrier gas, it was evidenced that Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> is able to trap water physically and chemically, producing in the second case Li–OH superficial species. Moreover, when CO<sub>2</sub> was used as carrier gas, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> continued trapping water, as in the previous case, but in this case CO<sub>2</sub> was mainly trapped, forming Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CuO phases. Additionally, the microstructure changes importantly when CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O are chemically trapped in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CuO seemed to segregate changing the morphology and the specific surface area. The Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sample was able to capture up to 6.7 mmoles of CO<sub>2</sub> per gram of ceramic at 80 °C, a considerably high CO<sub>2</sub> amount. Furthermore, all these experiments were theoretically supported by different thermodynamic calculations. Experimental and theoretical results show that H<sub>2</sub>O acts as a catalytic intermediate, diminishing the activation energy of the whole CO<sub>2</sub> chemisorption process. Therefore, the presence of water vapor strongly favored the CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> at moderate temperatures (30–80 °C).

 Received 27th February 2015  
Accepted 7th April 2015

DOI: 10.1039/c5ra03580e

[www.rsc.org/advances](http://www.rsc.org/advances)

## 1. Introduction

Nowadays, a main contributor to global warming and climate change problems is believed to be carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) produced due human activities, mainly from industrial gas streams.<sup>1,2</sup> It is necessary to reduce the amounts of CO<sub>2</sub> gas produced. Numerous techniques (*e.g.*, adsorption, chemisorption, cryogenic distillation, membrane separation) have been applied in order to reduce the amount of CO<sub>2</sub> emitted from large exhaust sources such as fossil fuel power plants, cement industries, iron and steel mills and other industry sectors which account for about 60% of total CO<sub>2</sub> emissions.<sup>1,3</sup>

Many studies have been focused on the development of solid CO<sub>2</sub> sorbents with high CO<sub>2</sub> sorption capacity and kinetics, good selectivity at low (30–200 °C), moderate (200–400 °C) or high temperature (>400 °C) and excellent regeneration ability.<sup>2</sup> In that way, some materials have been tested as CO<sub>2</sub> captors at low and moderate temperatures, such as carbon-based adsorbents, zeolites, hydrotalcites-like materials, metal–organic

frameworks (MOFs), CaO-based sorbents and alkaline ceramics, among others.<sup>2,4,5</sup> Among alkaline ceramics, lithium and sodium ceramics are the most studied at a wide temperature range (30–800 °C), for example zirconates, aluminates and silicates.<sup>6–34</sup>

In addition, typical flow gas composition post-combustion contain approximately 65–75% N<sub>2</sub>, 7–15% CO<sub>2</sub>, 2–12% O<sub>2</sub>, 5–15% H<sub>2</sub>O, and smaller concentrations of other polluting species.<sup>3</sup> Since water vapor is present in the flue gas post-combustion some works have been performed to understand the capture of CO<sub>2</sub> in different CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O compositions. Particularly, among alkaline and earth alkaline ceramics, there are a few papers showing the effects of water vapor during de CO<sub>2</sub> absorption at low temperatures (30–80 °C).<sup>34–40</sup> Most of these works mention that water vapor improve the CO<sub>2</sub> chemisorption due to the superficial hydroxylation processes. For example, it was recently published that CO<sub>2</sub> capture in Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> is improved under the water vapor presence because the presence of steam enhances Li<sup>1+</sup> diffusion and reactivity between Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>.<sup>40</sup>

On the other hand, lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) presents interesting electronic and magnetic properties, so it has been used for different electrical applications such as cathodes for lithium-ion batteries and as a superconductor material, owing to the excellent lithium diffusion.<sup>41–44</sup> Some of these diffusion

<sup>a</sup>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](mailto:pfeiffer@iim.unam.mx); Fax: +52 (55) 5616 1371; Tel: +52 (55) 5622 46 27

<sup>b</sup>National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy, 626 Cochrans Mill Road, Pittsburgh, Pennsylvania 15236, USA

properties have been attributed to the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  layered crystalline structure, where the lithium atoms are located between the layers (Fig. 1).<sup>45</sup> The  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  presents an orthorhombic phase with the following unit cell parameters:  $a = 3.655 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.860 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.377 \text{ \AA}$  and  $Z = 2$ .

Recently, it has been reported that the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is able to trap  $\text{CO}_2$  in a wide range of temperatures ( $120\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>46–49</sup> These papers show that  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is able to chemisorb  $\text{CO}_2$ , where the maximum theoretical  $\text{CO}_2$  chemisorption capacity is 9.11 mmols of  $\text{CO}_2$  per gram of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ( $0.401 \text{ g}_{\text{CO}_2}$  per  $\text{g}_{\text{ceramic}}$ ). These reports show that  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  begins to react with  $\text{CO}_2$  at around  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  in dry conditions. Thus, the presence of water vapor may improve the  $\text{CO}_2$  chemisorption at low temperatures in this lithium ceramic. Therefore, the aim of the work reported here was to study the  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  capture process in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  at a low temperature range ( $30\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 2. Experimental section

Lithium cuprate ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) was synthesized by solid-state method. Initially, lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ , Aldrich) and copper oxide ( $\text{CuO}$ , Across Organics) were mixed mechanically, in order to get a good homogeneity of the reagents. The mixtures were prepared using a lithium excess of 10 wt%, based on the stoichiometric lithium content on  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , as lithium tends to sublimate during high thermal treatments. Then, the powders were calcined at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h in air.

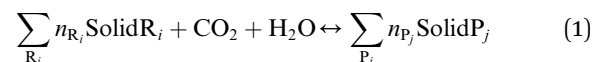
A diffractometer (Siemens D-5000) coupled to an X-ray tube was used to identify the phases obtained. The phase was identified using the Joint Committee Powder Diffraction Standards

(JCPDS) files. The microstructural characteristics of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sample was determined *via*  $\text{N}_2$  adsorption–desorption and scanning electron microscopy (SEM).  $\text{N}_2$  adsorption (Bel-Japan Minisorp II) was used to determine the sample surface area using the BET model. Then, the sample morphology was analyzed by SEM, which was performed on a JEOL JMS-7600F.

The  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  sorption process was evaluated dynamic and isothermally in a humidity-controlled thermobalance (TA Instruments, model Q5000SA) at different temperatures and relative humidity (RH). The experiments were performed using distilled water and two different flow gases: nitrogen ( $\text{N}_2$ , Praxair grade 4.8) or carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ , Praxair grade 3.0). The total flow gas used in all the experiments was  $100 \text{ mL min}^{-1}$  and the RH percentages were controlled automatically by the Q5000SA equipment. Dynamic water vapor sorption/desorption experiments were generated at different temperatures (between  $30$  and  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ), varying the RH from 0 to 80% (sorption) and then from 80 to 0% (desorption) at a rate of 0.5% per min, using  $100 \text{ mL}$  of  $\text{N}_2$  or  $\text{CO}_2$  as flow gas during the entire experiment. Additionally, different isothermal experiments were performed at specific temperatures ( $20$ ,  $40$ ,  $60$  and  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) setting the RH at different values ( $20$ ,  $40$ ,  $60$  and  $80\%$ ) for 180 min, using  $\text{CO}_2$  as carrier gases.

Afterwards, the  $\text{CO}_2$  isothermal products ( $\sim 40 \text{ mg}$ ) were characterized to identify and quantify the products. The samples were analyzed using XRD, infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA). XRD characterization was performed as described above. For FTIR spectroscopy samples were analyzed in an Alpha-Platinum spectrometer from Bruker, using the ATR mode. The TG measurements were performed under a nitrogen atmosphere using a TA Instruments model Q500HR thermobalance from  $30$  to  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  at a rate of  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Additionally, to elucidate if these products presented changes in their microstructural characteristics, the isothermal products were analyzed *via*  $\text{N}_2$  adsorption–desorption and scanning electron microscopy (SEM) using the same methods described above.

Since the thermodynamic properties of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  are not available in the literature, we performed the *ab initio* thermodynamics calculations on these  $\text{CO}_2$  capture reactions by  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  based on combining density functional theory (DFT) with lattice phonon dynamics. The detailed descriptions of the calculation method can be found in previous studies.<sup>50–52</sup> The  $\text{CO}_2$  and/or  $\text{H}_2\text{O}$  capture reactions of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  can be expressed generically in the form (for convenient description, we normalized the reaction to 1 mole of  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}$ ):



where  $n_{R_i}$ ,  $n_{P_j}$  are the reagents ( $R_i$ ) and products ( $P_j$ ) moles involved in the capture reactions. We treat the gas phase  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}$  as an ideal gas. By assuming that the difference between the Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ) of the solid phases of reactants ( $R_i$ ) and products ( $P_j$ ) can be approximated by the difference in their total energies ( $\Delta E_{\text{DFT}}$ ), obtained directly from DFT calculations, and the vibrational free energy of the phonons and by ignoring the PV contribution terms for solids, the variation of the Gibbs

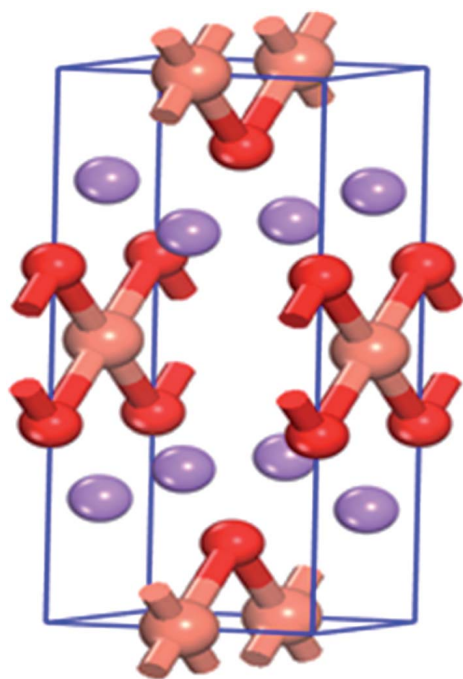


Fig. 1 Crystal structure of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  in space group  $Immm$  (no. 71). Red stands for oxygen, purple stands for lithium, and orange stands for copper.



free energy for reaction with temperature and pressure can be written as:

$$\Delta G(T, P) = \Delta G^0(T) - RT \ln \frac{P_{\text{gas}}}{P_0} \quad (2)$$

where,

$$\Delta G^0(T) \approx \Delta E_{\text{DFT}} + \Delta E_{\text{ZP}} + \Delta F_{\text{PH}}(T) - G_{\text{gas}}^0(T) \quad (3)$$

Here,  $\Delta E_{\text{DFT}}$  is the DFT energy difference between the reactants and products of the reaction (1),  $\Delta E_{\text{ZP}}$  is the zero point energy difference between the reactants and products and can be obtained directly from phonon calculations.  $\Delta F_{\text{PH}}$  is the phonon free energy change excluding zero-point energy (which is already counted into the  $\Delta E_{\text{ZP}}$  term) between the solids of products and reactants.  $P_{\text{gas}}$  is the partial pressure of  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}$  in the gas phase and  $P_0$  is the standard state reference pressure taken to be 1 bar. The heat of reaction ( $\Delta H^{\text{cal}}(T)$ ) can be evaluated through the following equation:

$$\Delta H^{\text{cal}}(T) = \Delta G^0(T) + T[\Delta S_{\text{PH}}(T) - S_{\text{gas}}(T)] \quad (4)$$

where,  $\Delta S_{\text{PH}}(T)$  is the difference of entropies between product solids and reactant solids. The free energy of  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}$  ( $G_{\text{gas}}^0$ ) can be obtained from standard statistical mechanics,<sup>51–53</sup> and its entropy ( $S_{\text{gas}}$ ) can be found in the empirical thermodynamic databases.<sup>54</sup> The DFT calculations with plane-wave basis sets and pseudopotential approximation were done to describe the structural, energetic and electronic properties of solids considered in this study. All calculations were performed using the Vienna *ab initio* simulation package (VASP).<sup>55,56</sup> In this study, the PAW pseudo-potentials and PW91 exchange–correlation functional were used in all of the calculations. Plane wave basis sets were used with a kinetic energy cutoff of 520 eV and an augmentation charge cutoff of 605.4 eV. The  $k$ -point sampling grids of  $m \times n \times l$ , obtained using the Monkhorst–Pack method,<sup>57</sup> are used for these bulk calculations, where  $m$ ,  $n$ , and  $l$  are determined with a spacing of about  $0.028 \text{ \AA}^{-1}$  along the reciprocal axes of their unit cells. In the phonon calculations, for each generated supercell, the displacements of  $0.03 \text{ \AA}$  of non-equivalent atoms were generated. Then, for each supercell, the DFT calculations were performed again to obtain the force on each atom due to the displacements. These forces are carried back to PHONON package<sup>58</sup> to calculate the phonon dispersions and densities from which the partition function can be carried out and used to obtain free energies and entropies as shown in eqn (3) and (4).

### 3. Results and discussion

Fig. 2 shows the XRD pattern of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  synthesized by solid state reaction. The diffraction pattern fitted to the 00-084-1971 JCPDS file, and no other phases were detected. After the structural confirmation, the sample microstructure was analyzed by  $\text{N}_2$  adsorption and SEM. The  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  morphological characteristics are shown in the Fig. 3. The size of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  agglomerates is around 5–15  $\mu\text{m}$ , but a closer analysis

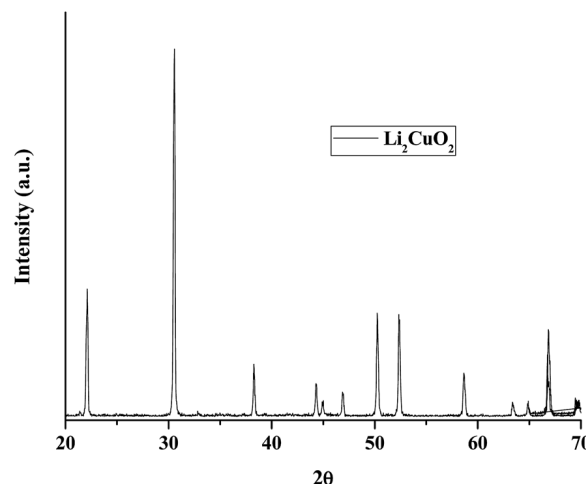


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  synthesized by solid state reaction.

indicated that these agglomerates are formed by polyhedral particles of  $0.5 \mu\text{m}$  in average. Additionally, the  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherm for this sample corresponded to a type II isotherm according to the IUPAC classification (data shown below)<sup>59</sup> and the isotherm did not present hysteresis. Additionally, the surface area of the sample was estimated to be  $0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  using the BET model. This behavior corresponds to a nonporous, dense aggregate of particles, which is in good agreement with the synthesis method (solid-state reaction) and SEM observations.

Experimentally,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  systems were evaluated at different temperatures (30–80 °C). The  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  system was analyzed seeking for any possible reaction between lithium cuprate and water vapor. Fig. 4 shows water vapor sorption–desorption isotherms. It is clearly evident that all of the sorption isotherms corresponded to type III according to the IUPAC classification.<sup>59</sup> Water sorption varied as a function of the temperature, and it was not completed or limited to the increasing relative humidity section ramp (0–80% RH) because during some part of the decreasing RH section ramp (80–0% RH), the samples continued gaining weight. This effect was highly evidenced in the isotherm performed at 80 °C. Therefore, as these curves are dynamic experiments the water sorption equilibrium has not been reached. Final weight increments into the  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  flow did not vary importantly. While the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sample treated at 40 °C

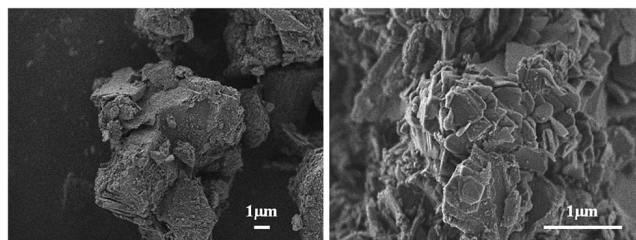


Fig. 3 Secondary electron images of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sample.

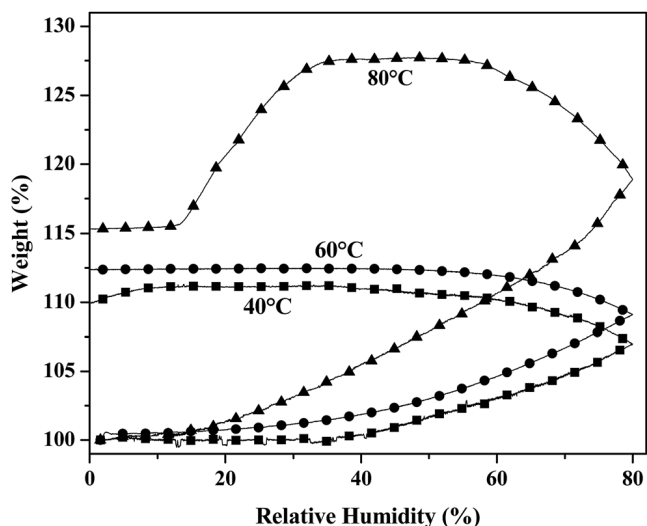


Fig. 4  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  sorption-desorption curves where different weight increments are shown as a function temperatures (40–80 °C).

gained 10.3 wt%, the final weight increment at 80 °C was 15.5 wt%. However, the sorption process began at a much lower RH when temperature was increased. At 40 °C, the weight increased at around 38% of RH, while the sorption process began with 14% of RH at 80 °C. It must be mentioned that the weight decrement observed in the sample thermally treated at 80 °C during the desorption process between 35 and 14 wt% must be attributed to water evaporation. In previous works, the final weight increments observed during the  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  flow experiments has been attributed to a surface hydroxylation process, where different species are produced.<sup>35–39</sup>

Fig. 5 shows the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sorption-desorption curves. Again, the sorption curves were type III, as in the previous case, but the water desorption process and the final weight increments were noticeably different. In all these cases,

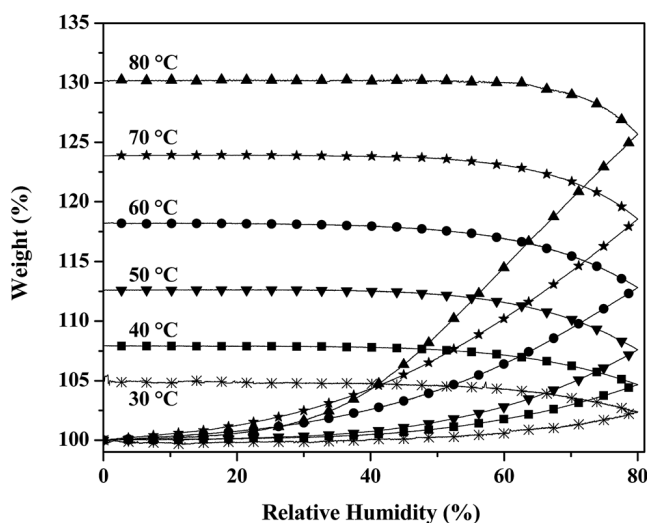
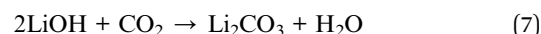


Fig. 5  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sorption-desorption curves where different weight increments are shown as a function temperatures (30–80 °C).

the weight gain increased as a function of the temperature, from 4.9 to 30.2 wt% at 30 and 80 °C, respectively. It means that the final weight gained is twice larger in the  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system (at 80 °C) in comparison to the  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  case. Therefore, the  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system produces different reactions than  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ , where hydration, hydroxylation, and carbonation processes must be performed.

Table 1, Fig. 6 and 7 show the calculated thermodynamic properties of  $\text{CO}_2$  reactions with  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  and  $\text{LiOH}$  (reactions (5) and (7)), as well as the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  hydroxylation reaction (reaction (6)), because lithium hydroxide seems to be the real responsible of the  $\text{CO}_2$  capture under humidity conditions.



As shown in Fig. 6A, the heat of reactions ( $\Delta H$ ) involved in these three reactions, obey the Hess's law, and all of them are exothermic reactions. For example at 27 °C, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  carbonation reaction (reaction (5)) has a  $\Delta H$  value of  $-185 \text{ kJ mol}^{-1}$ , whilst the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  hydroxylation and subsequent carbonation processes (reactions (6) and (7)) have  $\Delta H$  values equal to  $-86$  and  $-98 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively. In other words, the total  $\Delta H$  value of reactions (6) and (7) is  $-184 \text{ kJ mol}^{-1}$ , the alike energy required in reaction (5). The same tendency is observed in the whole temperature range. On the other hand, and according the  $\Delta G$  values (Fig. 6B), the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  hydroxylation and  $\text{LiOH}$  carbonation reactions (reactions (6) and (7)) are less stable than  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  direct carbonation. Thus,  $\Delta G$  values indicate that  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  reaction system is stabilized as  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CuO}$ , where  $\text{H}_2\text{O}$  simply acts as a catalytic intermediate. In other words, these thermodynamic data confirm that water acts as intermediate specie in the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system diminishing the activation energy of the whole reaction process.

Moreover, Fig. 7 shows  $T$  and  $P$  graphs describing where the chemical potential is equal to zero for the reactions (5)–(7), where  $\Delta G = 0$ . Around  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$  and  $\text{LiOH-CO}_2$  reaction lines are determined the chemisorption and desorption regions with optimal conditions because of the minimum energy costs at the respective temperature and pressure conditions. Additionally, in the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-H}_2\text{O}$  reaction curve, the hydroxylation and dehydroxylation regions are determined. All these reactions are thermodynamically favorable over a certain range of temperatures and  $P_{\text{CO}_2}$  or  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , which means that under such conditions  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  are thermodynamically favored to be reacted with  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  or  $\text{LiOH}$ . However, it is evident that the  $\text{CO}_2$  capture is more favored than the dehydroxylation process under the experimental conditions of temperature and  $\text{CO}_2$  pressure. Based in the theoretical and experimental results, the most feasible reaction mechanism is the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  hydroxylation process subsequently followed by the  $\text{LiOH}$  carbonation process. Nevertheless, at standard pressures the  $\text{CO}_2$

**Table 1** The calculated thermodynamic properties of reaction of CO<sub>2</sub> captured by Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> and LiOH comparison with Li<sub>2</sub>O. T<sub>1</sub> and T<sub>2</sub> are the turnover temperatures of the CO<sub>2</sub> capture reactions at P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.1 bar for post-combustion, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 20 bar for pre-combustion condition. For LiOH, assuming P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1 bar

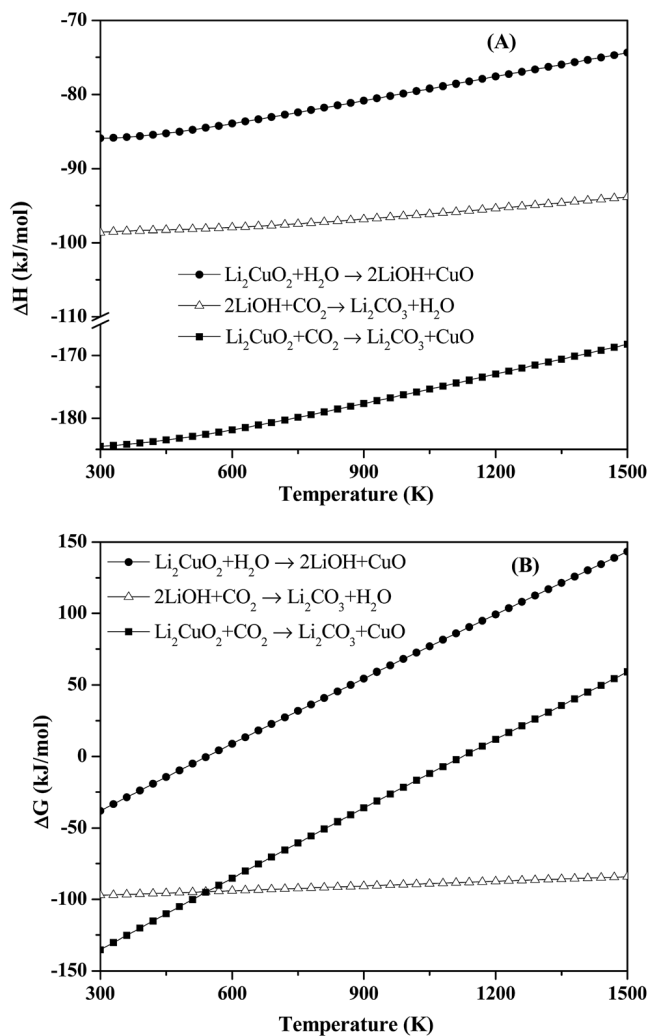
Reactions	CO <sub>2</sub> wt%	ΔE <sup>DFT</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔG (kJ mol <sup>-1</sup> )	T <sub>1</sub> (K)	T <sub>2</sub> (K)
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CuO	59.99	-190.052	-184.516	-135.359	1005	1335
2LiOH + CO <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	91.88	-76.659	-98.623	-97.134	H <sub>t</sub> <sup>a</sup>	H <sub>t</sub>
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = 2LiOH + CuO	—	-113.393	-85.893	-38.225	—	—
Li <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>b</sup>	142.52	-204.786	-226.731	-179.261	1295	H <sub>t</sub>

<sup>a</sup> H<sub>t</sub> stands for the temperature out of the range of 1500 K. <sup>b</sup> Taken from ref. 51 and 63.

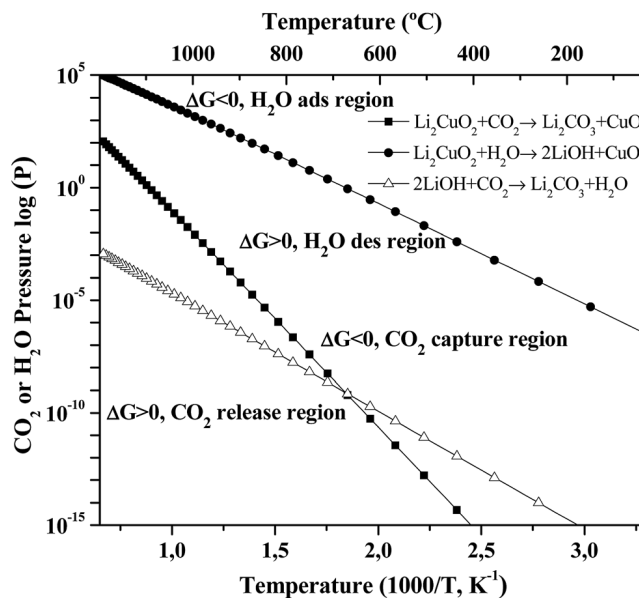
chemisorption in both materials (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> or LiOH) is favored over the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> hydroxylation process.

To further understand and analyze the influence of water during the CO<sub>2</sub> capture in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, different kinetic experiments are presented in Fig. 8, and these isothermal products were re-characterized to determine and quantify the species

produced. Isothermal experiments were performed between 40 and 80 °C at different RH (20, 40, 60, and 80%). Weight increment rates and amounts increased as a function of the RH, as it could be expected. At 40 °C the samples treated with 20 and 40% of RH only increased their weights in 0.2 and 1.2 wt% after 3 h, respectively. When the RH was increased to 60 and 80%, the final weights were 9.2 and 20.5 wt%, respectively. Similar trends were observed at 60 and 80 °C. Nevertheless, the final weight increments increased as a function of temperature and RH. It can be well represented if the isotherms with 80% of RH are compared at different temperatures. The final weights in these cases were 20.5, 24.1 and 37.6 wt% at 40, 60 and 80 °C, respectively. It must be mentioned that after the experimental



**Fig. 6** The calculated thermodynamic data of different reactions of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> and LiOH capturing CO<sub>2</sub> versus temperatures, as well as the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> hydroxylation reaction: (A) heat of reaction (ΔH) and (B) free energy (ΔG).



**Fig. 7** The calculated vant' Hoff Plots of the relationships among the free energy (ΔG), temperature (T) and gas pressure (P in logarithmic scale). It has to be mentioned that only the ΔG = 0 curves are presented here. For Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> = Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CuO, P = P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>0</sub>, where P<sub>0</sub> is the reference pressure set to 1 bar; for 2LiOH + CO<sub>2</sub> = Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, P = P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. For Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 2LiOH + CuO, P = P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>0</sub>, where P<sub>0</sub> is the reference pressure set to 1 bar. For each reaction, above the curve, the sorbent absorbs CO<sub>2</sub> and the reaction goes forward to form Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, whereas below the curve, the carbonate releases CO<sub>2</sub> and the reaction goes backward to regenerate the sorbent.

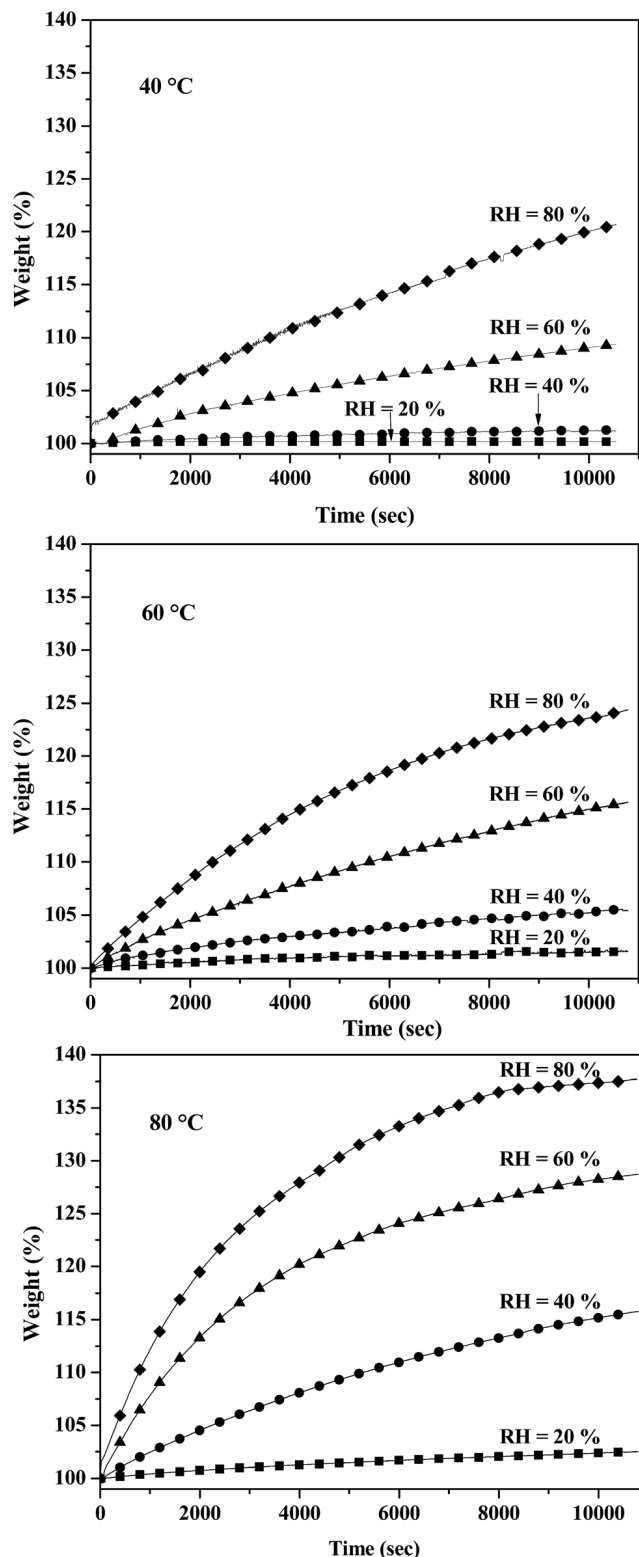


Fig. 8  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  thermogravimetric kinetic isotherms performed at different temperatures (40, 60 and 80 °C) and RH (20, 40, 60 and 80%).

times none of these isothermal conditions reached the equilibrium. So the  $\text{CO}_2$  capture must continue at longer times.

To confirm the  $\text{CO}_2$  chemical capture and to quantify the  $\text{CO}_2$  through the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  formation under the different thermal

and RH conditions, all the isothermal products were characterized using XRD and TGA, through decomposition thermograms. Fig. 9 shows the XRD pattern of one specific isothermal product as an example (80 °C and 80% of RH), where the  $\text{CO}_2$  chemical capture was confirmed by the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CuO}$  formation (see reactions (5)–(7)). In this XRD pattern  $\text{LiOH}$  was not identified. This result strongly suggest that most of the  $\text{LiOH}$  reacted with  $\text{CO}_2$ , producing  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . In fact, this qualitative evidence was corroborated by the TG decomposition analysis described now. Fig. 10 shows the TG and DTG decomposition curves of isothermal products treated at 80 °C with different RH. These thermograms show three different decomposition processes. Initially, between room temperature and 120 °C, the samples lost small quantities of weight (around 1 and 2.5 wt%), which could be attributed to dehydration processes. The second weight decrement was observed between 350 and 470 °C, and it can be attributed to the dehydroxylation process. In fact, the samples treated at lower RH presented lower dehydroxylations than those observed at high HR. Additionally, the DTG dehydroxylation peaks were shifted to higher temperatures as a function of the RH, which may be related to the carbonation process. If the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  shell amounts are higher, the dehydroxylation may become slower due to diffusion processes. In fact, this assumption is in good agreement with the decarbonation process, which was produced at  $T \geq 600$  °C. The decarbonation process was produced in two steps between 610 and 760 °C and between 760 and 925 °C. These two processes can be described as superficial and bulk decarbonation processes. Based in these results the amounts of  $\text{CO}_2$ , trapped as  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (weight lost at  $T \geq 600$  °C), were quantified and plotted in Fig. 11. From these curves it is obvious that when the RH increased from 20 to 80%, the  $\text{CO}_2$  chemisorbed increased, independently of the temperature, although the  $\text{CO}_2$  chemisorptions at 80 °C presented the best results, where the maximum weight increment (29.5 wt%) was obtained at 80 °C and 80% of RH. This weight increment corresponds to a 72.2% of the total efficiency, although the equilibrium was not reached. So the  $\text{CO}_2$  chemisorption may be increased as a function of time. The efficiency obtained after 3 hours

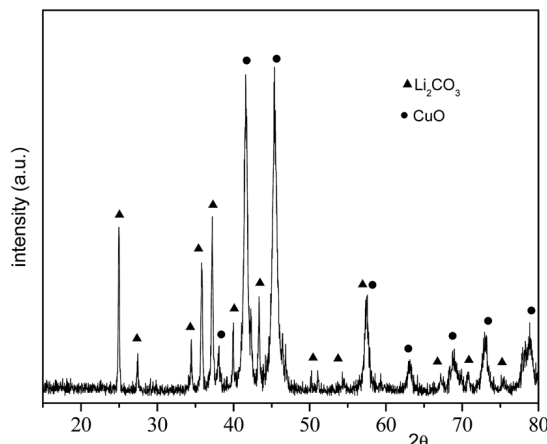


Fig. 9 XRD pattern of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  isothermal product treated at 80 °C with 80% of RH.

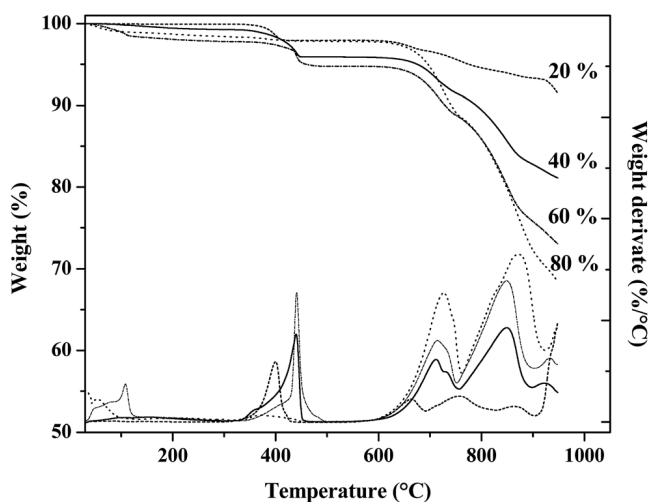


Fig. 10 TG and DTG decomposition curves of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  products treated isothermally at  $80^\circ\text{C}$  and different RH (20–80%).

corresponds to 6.7 mmol of  $\text{CO}_2$  per gram of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . In addition, it could be mentioned that if  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  reacted totally with  $\text{CO}_2$ , the maximum theoretical  $\text{CO}_2$  capture value would correspond to  $9.13\text{ mmol g}^{-1}$  (see reaction (5)).

$\text{Li}_2\text{CuO}_2$  and other alkaline ceramics have shown good  $\text{CO}_2$  capture properties at moderate temperatures in the presence of water steam; in comparison to dry conditions.<sup>35–40</sup> The explanation given for this effect has been associated to the ceramic hydroxylation process, which promotes the  $\text{CO}_2$  reactivity. On the other hand, different microstructural characteristics may have been modified during the  $\text{CO}_2$  chemisorption process. So, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  isothermal products were analyzed by SEM and  $\text{N}_2$  adsorption. Fig. 12 show some secondary and backscattered electron images (BSEI) of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  isothermal products treated at  $80^\circ\text{C}$  with 80% of RH. The morphology of the sample changed importantly in comparison to the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  initial appearance (see Fig. 3). The particles seem to be still agglomerated but the polyhedral particles decreased

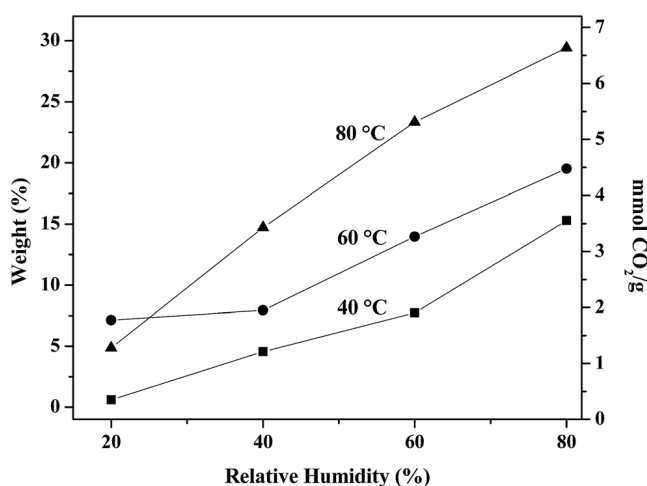


Fig. 11 Quantification of the  $\text{CO}_2$  desorbed during the TG analyses from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  by  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  varying temperature and RH.

in size importantly, from  $15\ \mu\text{m}$  to  $200\ \text{nm}$ . Additionally, BSEI analysis evidenced the presence of two different phases by the particle contrasts observed in the corresponding image. These two phases must correspond to  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CuO}$ , because they are the main  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  carbonation products (excluding the possible hydroxide formation). Thus, the contrast differences arise from the differences in mean atomic number ( $\bar{Z}$ ) of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CuO}$ , 6 and 18.5, respectively. Therefore, the backscattered electron coefficient ( $\eta$ )<sup>60</sup> of these phases increases from 0.064 to 0.212 for  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (dark phase) and  $\text{CuO}$  (light phase), respectively. From this backscattered electron image, it can be observed that  $\text{CuO}$  nanoparticles ( $\leq 200\ \text{nm}$ ) seem to be dispersed over the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  phase. Finally, the  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm of the pristine  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sample and the isothermal product treated at  $80^\circ\text{C}$  and 80% of RH are presented in the Fig. 13. Both samples are isotherms type II, to the IUPAC classification,<sup>59</sup> but only the isothermal product presented hysteresis, H3 type. The presence of hysteresis and the large difference in the  $\text{N}_2$  adsorbed volume clearly indicate high variations in the textural properties of these samples. Additionally, the surface areas of these samples were determined using the BET model. While the surface area of the pristine  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sample was  $0.2\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ , the isothermal product had a surface area of  $11.3\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ . The large difference observed between these samples may be associated  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-CuO}$  external shell, which resulted to have porous and the formation of  $\text{CuO}$  nanoparticles, determined by SEM. Similar results have been published for other alkaline ceramics during the  $\text{CO}_2$  capture.<sup>6–34</sup> Nevertheless, these textural modifications have been observed at much higher temperatures ( $450\text{--}550^\circ\text{C}$ ) during the  $\text{CO}_2$  capture process under dry conditions. In any case, the presence of porosity and/or the nanoparticles formation allows  $\text{CO}_2$  or  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  diffusion, favoring the  $\text{CO}_2$  chemisorption without the necessity of intercrystalline processes. All these results are in good agreement with the SEM and isothermal results.

All these results clearly show that  $\text{CO}_2$  chemisorption in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is importantly improved by the presence of water vapor in moderate temperatures ( $30\text{--}80^\circ\text{C}$ ), in comparison to the dry conditions, as  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  only chemisorbs  $\text{CO}_2$  at higher temperatures than  $250^\circ\text{C}$  under dry conditions.<sup>46–49</sup> If these amounts of  $\text{CO}_2$  trapped are compared with other materials, the results seem to be highly encouraging. For example, several materials including activated carbons, zeolites, hydrotalcites, and

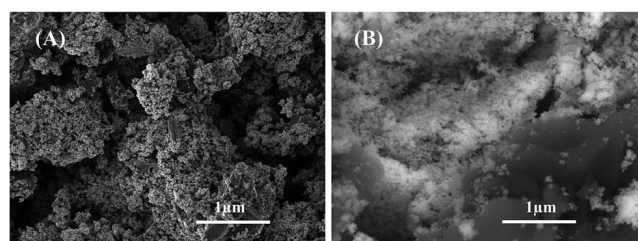


Fig. 12 Secondary (A) and backscattered (B) electron images of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  isothermal products treated at  $80^\circ\text{C}$  with 80% of RH.

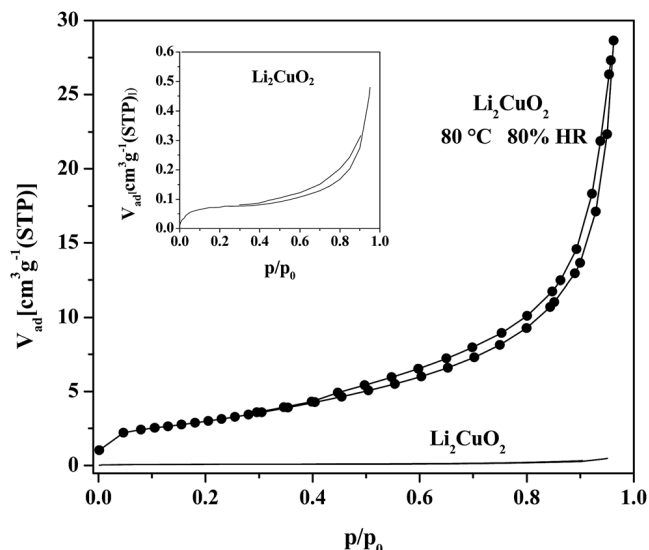


Fig. 13  $N_2$  adsorption–desorption isotherm of the pristine  $Li_2CuO_2$  sample and the  $Li_2CuO_2$ – $CO_2$ – $H_2O$  isothermal product treated at 80 °C and 80% of RH.

amines, are able to trap, physically or chemically, around 4–6 mmoles per g in the same temperature range.<sup>4,5,61,62</sup> In addition, other alkaline ceramics ( $Li_5AlO_4$  and  $Na_2ZrO_3$ , among others) tested as  $CO_2$  captors in similar thermal and humid conditions have shown similar properties.<sup>35–39</sup> Nevertheless, the Li : Al molar ratio on  $Li_5AlO_4$  is importantly higher (5 : 1) than those of  $Na_2ZrO_3$  and  $Li_2CuO_2$  (2 : 1). Hence, the high  $CO_2$  chemisorption in  $Li_5AlO_4$  at low temperatures may be attributed to the high lithium content, while in the  $Li_2CuO_2$  case could be attributed to the high lithium accessibility presented due to its layered crystalline structure. In fact the  $Na_2ZrO_3$  has the same alkaline : metal atomic molar ratio as well as the layered crystalline structure. Consequently, it seems that layered crystalline structures highly favor the  $CO_2$  reactivity with  $Li_2CuO_2$ . Thus, this kind of ceramics may be considered as feasible materials for the  $CO_2$  capture at moderate temperatures.

## 4. Conclusions

The  $Li_2CuO_2$ – $CO_2$ – $H_2O$  system was evaluated at moderate temperatures (30–80 °C).  $Li_2CuO_2$  sample was prepared by solid-state reaction. Initial results, using  $N_2$  as carrier gas, showed that  $Li_2CuO_2$  traps water physically and chemically, where the water vapor adsorption and/or chemisorption depended on temperature and relative humidity. When  $CO_2$  was used as carrier gas, important changes appeared in the results. Although  $Li_2CuO_2$  mainly trapped  $CO_2$  chemically, producing  $Li_2CO_3$  and  $CuO$ . In fact, different isothermal analyses and the characterization of the isothermal products confirmed this statement.  $Li_2CuO_2$  was able to chemisorb 6.7 mmoles of  $CO_2$  per gram of ceramic.

Additionally, all previous results were corroborated based on the theoretical thermodynamic data for the  $Li_2CuO_2$ – $CO_2$ ,  $Li_2CuO_2$ – $H_2O$  and  $LiOH$ – $CO_2$  reaction systems.  $\Delta H$  and  $\Delta G$

values clearly showed the different thermal stability of each reaction process at different temperature ranges, but lithium cuprate carbonation is the most plausible process at moderate temperatures. All the experimental and theoretical results showed that  $H_2O$  acts as catalytic intermediate specie, which must diminish the activation energy of the whole  $CO_2$  chemisorption process. Thus,  $Li_2CuO_2$  must be considered as a possible option for the  $CO_2$  capture process at moderated or environmental temperatures.

## Acknowledgements

This work was financially supported by the projects PAPIIT-UNAM (IN-102313) and SENER-CONACYT (150358). H. Lara-García thanks CONACYT for financial support. The authors thank to Adriana Tejada and Josue Romero-Ibarra for technical help.

## References

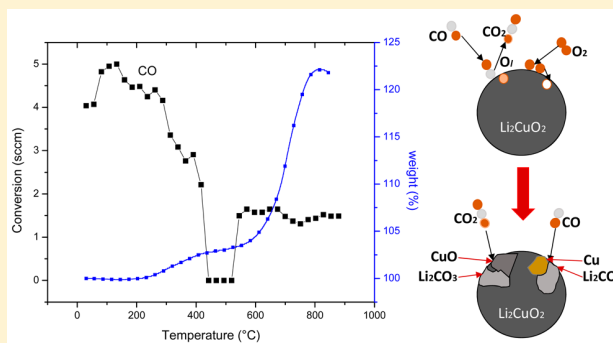
- J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried and R. D. Srivastava, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**, 9–20.
- J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare and Z. Zhong, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3478–3518.
- P. Wattanaphan, T. Sema, R. Idem, Z. Liang and P. Tontiwachwuthikul, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2013, **19**, 340–349.
- S. Choi, J. Drese and C. Jones, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 796–854.
- S. D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A. G. Russell, Q. Wei and M. Fan, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 22739–22773.
- Y. Duan, D. Luebke and H. Pennline, *Int. J. Clean Coal Energy*, 2012, **1**, 1–11.
- P. V. Subha, B. N. Nair, P. Hareesh, A. P. Mohamed, T. Yamaguchi, K. G. K. Warriar and U. S. Hareesh, *J. Mater. Chem A*, 2014, **2**, 12792–12798.
- J. Ida and J. Y. S. Lin, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 1999–2004.
- H. Pfeiffer, C. Vazquez, V. H. Lara and P. Bosch, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 922–926.
- A. Iwana, H. Stephensonb, W. Ketchiec and A. Lapkin, *Chem. Eng. J.*, 2009, **146**, 249–258.
- E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande and D. Chen, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1383–1385.
- L. Martínez-dlCruz and H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 9038–9042.
- Q. Xiao, Y. Liu, Y. Zhong and W. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 3838–3842.
- I. Alcérrecá-Corte, E. Fregoso-Israel and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 6520–6525.
- L. Martínez-dlCruz and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 9675–9680.
- B. Alcántar-Vázquez, C. Diaz, I. C. Romero-Ibarra, E. Lima and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 16483–16491.

- 17 T. Zhao, E. Ochoa-Fernández, M. Ronning and D. Chen, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3294–3301.
- 18 L. Martínez-dlCruz and H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.*, 2013, **204**, 298–304.
- 19 B. Alcántar-Vázquez, J. F. Gómez-García, G. Tavizon, I. A. Ibarra, C. Diaz, E. Lima and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 26212–26218.
- 20 T. Ávalos-Rendón, J. Casa-Madrid and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 6919–6923.
- 21 X. Jiao, H. Li, L. Li, F. Xiao, N. Zhao and W. Wei, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 47012–47020.
- 22 V. Mejia-Trejo, E. Fregoso-Israel and H. Pfeiffer, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 7171–7176.
- 23 C. Gauer and W. Heschel, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 2405–2409.
- 24 R. Rodríguez-Mosqueda and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4535–4541.
- 25 M. Kato, K. Nakagawa, K. Essaki, Y. Maezawa, S. Takeda, R. Kogo and Y. Hagiwara, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, **2**, 467–475.
- 26 M. Kato, S. Yoshikawa and K. Nakagawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21**, 485–487.
- 27 S. Wang, C. An and Q. H. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3540–3550.
- 28 T. Okumura, K. Enomoto, N. Togashi and K. Oh-Ishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2007, **115**, 491–497.
- 29 K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato and H. Uemoto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 2004, **37**, 772–777.
- 30 K. Essaki, M. Kato and H. Uemoto, *J. Mater. Sci.*, 2005, **18**, 5017–5019.
- 31 S. Y. Shan, Q. M. Jia, L. H. Jiang, Q. C. Li, Y. M. Wang and J. H. Peng, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, 5437–5441.
- 32 Z. Qi, H. Daying, L. Yang, Y. Qian and Z. Zibin, *AIChE J.*, 2013, **59**, 901–911.
- 33 S. Kumar and S. K. Saxena, *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 2014, **3**, 30.
- 34 J. Fagerlund, J. Highfield and R. Zevenhoven, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 10380–10393.
- 35 L. Martínez-dlCruz and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 9453–9458.
- 36 G. G. Santillan-Reyes and H. Pfeiffer, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011, **5**, 1624–1629.
- 37 J. Ortiz-Landeros, C. Gomez-Yañez and H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 2257–2262.
- 38 T. Ávalos-Rendon and H. Pfeiffer, *Energy Fuels*, 2012, **26**, 3110–3114.
- 39 R. Rodríguez-Mosqueda and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 13452–13461.
- 40 S. Zhang, Q. Zhang, H. Wang, Y. Ni and Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 17913–17920.
- 41 E. M. L. Chung, G. J. McIntyre, D. M. Paul, G. Balakrishnan and M. R. Lees, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2003, **68**, 144410.
- 42 A. S. Prakash, D. Larcher, M. Morcrette, M. S. Hegde, J.-B. Leriche and C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4406–4415.
- 43 G. Vitins, E. A. Raelboom, M. T. Weller and J. R. Owen, *J. Power Sources*, 2003, **119–121**, 938–942.
- 44 K. Nakamura, K. Kawai, K. Yamada, Y. Michihiro, T. Moriga, I. Nakabayashi and T. Kanashiro, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 2775–2778.
- 45 F. Sapina, J. Rodríguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibanez, A. Beltran and D. Beltran, *Solid State Commun.*, 1990, **74**, 779–784.
- 46 L. M. Palacios-Romero and H. Pfeiffer, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 862–863.
- 47 L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 193–198.
- 48 Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi and K. Oh-ishi, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 966–967.
- 49 K. Oh-ishi, Y. Matsukura, T. Okumura, Y. Matsunaga and R. Kobayashi, *J. Solid State Chem.*, 2014, **211**, 162–169.
- 50 Y. Duan, H. Pfeiffer, B. Y. Li, I. C. Romero-Ibarra, D. C. Sorescu, D. R. Luebke and J. W. Halley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 13538–13558.
- 51 Y. Duan and D. C. Sorescu, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **79**, 014301.
- 52 Y. Duan and D. C. Sorescu, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 074508.
- 53 B. Zhang, Y. Duan and J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 064516.
- 54 M. W. J. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph, 4th edn, 1998, vol. 9, 1 1951.
- 55 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 558–561.
- 56 G. Kresse and J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
- 57 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1976, **13**, 5188–5192.
- 58 K. Parlinski, Software PHONON, *Computing for Materials*, Krakow, Poland, 2006.
- 59 S. Lowell, J. E. Shields and M. A. Thomas, *Particle Technology Series*, Kluwer Academic Publishers, London, 2004.
- 60 H. Pfeiffer and K. Knowles, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 2433–2443.
- 61 Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong and A. Borgna, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 42–55.
- 62 D. A. Torres-Rodríguez, E. Lima, J. S. Valente and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 12243–12250.
- 63 Y. Duan, B. Zhang, D. C. Sorescu and J. K. Johnson, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 304–311.

# CO Chemical Capture on Lithium Cuprate, Through a Consecutive CO Oxidation and Chemisorption Bifunctional Process

Hugo Lara-Garcia,<sup>†</sup> Brenda Alcántar-Vázquez,<sup>†</sup> Yuhua Duan,<sup>‡</sup> and Heriberto Pfeiffer<sup>\*,†</sup><sup>†</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, México D.F., CP 04510, Mexico<sup>‡</sup>National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy, 626 Cochrans Mill Road, Pittsburgh, Pennsylvania 15236, United States

**ABSTRACT:** Lithium cuprate was studied as a possible catalytic and captor material for CO oxidation and the subsequent CO<sub>2</sub> chemisorption process, a bifunctional material. The CO oxidation reaction was analyzed in a high temperature reactor coupled to an FTIR spectrometer and a gas chromatograph. The CO<sub>2</sub> production and consequent chemisorption processes were analyzed by thermogravimetric analysis. All of these experiments were performed in both the presence and absence of oxygen. Experimental results were then compared with theoretical thermodynamic data. The results clearly showed that Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> can be used as a bifunctional material; it is able to catalyze the CO oxidation, producing CO<sub>2</sub>, and, subsequently, it can chemically capture the CO<sub>2</sub>. Both processes occur in the presence or absence of oxygen and follow the Mars–van Krevelen reaction mechanism.



## INTRODUCTION

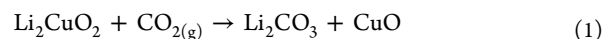
In the past years, rapid growth in the population has caused a large consumption of energy. The dependence on fossil fuels has produced serious environmental problems. One of the most threatening issues is the large emissions of carbon dioxide and other greenhouse gases that have prompted an increase in the global surface temperature.<sup>1</sup> For that reason, different energy systems are currently being studied, and hydrogen seems to be the most promising and important fuel for the future.<sup>2</sup>

Therefore, hydrogen production and enrichment is an important scientific issue. Syngas is a fuel gas mixture of H<sub>2</sub> and CO in varying proportions, and it is an important feed for the production of different materials, including hydrogen, methanol, ammonia and products of the Fischer–Tropsch process, among others.<sup>3,4</sup> However, this gas mixture must be separated in most of these applications.

Syngas can be industrially produced from different catalytic reactions, such as steam and dry methane reforming processes, the partial oxidation of methane, and others.<sup>5</sup> In addition, the sorption-enhanced catalytic reforming of natural gas is a concept that combines the H<sub>2</sub> production with an in situ CO<sub>2</sub> capture process.<sup>6–9</sup> In this process, there are several advantages that can be gained, including a high purity H<sub>2</sub> production (>95%), a minimization of unfavorable side reaction, and a reduction of CO amounts in the gas effluent to ppm levels.<sup>6–9</sup> Based on these reasons, different materials have been proposed as CO<sub>2</sub> captors at high temperatures, for example, CaO-based species,<sup>10–12</sup> MgO,<sup>11</sup> and some alkaline ceramics.<sup>13–15</sup>

The high temperature CO<sub>2</sub> capture process has been studied using different materials, and alkaline ceramics exhibit good CO<sub>2</sub> chemisorption properties. The most studied alkaline ceramics are lithium and sodium zirconates,<sup>16–29</sup> lithium and sodium silicates,<sup>30–38</sup> pentalithium aluminate,<sup>39–41</sup> lithium cuprate,<sup>42–46</sup> and sodium cobaltate,<sup>47</sup> among others. All of these materials are capable of trapping CO<sub>2</sub> chemically under different physicochemical conditions, especially at high temperatures (between 400 and 750 °C). Additionally, sodium zirconate and cobaltate have been reported as possible bifunctional materials: (1) as catalysts in the oxidation of carbon monoxide and (2) as chemical captors of the subsequent carbon dioxide that is produced by the oxidation process.<sup>47,48</sup> For both materials, the oxidation occurs in almost the same temperature range as the capture process does. Therefore, it might be possible to use this kind of ceramic for the production of high-purity H<sub>2</sub> from syngas.

Recently, lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) has been identified as a CO<sub>2</sub> captor over a wide temperature range, from 40 to 750 °C, under different physicochemical conditions.<sup>42–46</sup> According to reaction 1, the maximum theoretical CO<sub>2</sub> chemisorption capacity is 9.11 mmol of CO<sub>2</sub> per gram of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>:



Received: November 13, 2015

Revised: January 4, 2016

Published: February 3, 2016



On the other hand, several copper oxides and metallic copper have been reported as catalysts for the oxidation of CO. These copper compounds are able to catalyze the CO oxidation at  $T \geq 140$  °C.<sup>49</sup> Therefore, the aim of this work was to study the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  capacity as a possible bifunctional material: catalyzing the CO oxidation reaction and consequently as a  $\text{CO}_2$  captor. This study was performed over a wide temperature range.

## EXPERIMENTAL SECTION

Lithium cuprate ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) was synthesized by a solid-state method. Initially, lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ , Aldrich) and copper oxide ( $\text{CuO}$ , Acros Organics) were mechanically mixed, to obtain good reagent homogeneity. The mixture was prepared using a lithium excess of 10 wt %, as based on the stoichiometric lithium content on  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , to compensate for lithium sublimation during the heating processes; powders were calcined at 800 °C for 6 h in air. Later, lithium cuprate structural and microstructural properties were analyzed, as has been previously described<sup>44</sup> by XRD and  $\text{N}_2$  adsorption, where the orthorhombic crystalline structure was confirmed, and the sample surface area was equal to 0.3  $\text{m}^2/\text{g}$  (data not shown).

The consecutive CO oxidation and  $\text{CO}_2$  chemisorption processes were evaluated on a thermobalance (TA Instruments, model Q500HR) and in a catalytic reactor (Bel-Japan, model Bel-Rea). Initially, the chemisorption experiments were carried out on a thermobalance using dynamic and isothermal conditions. These experiments were performed using different gases or gas mixtures. CO was used (5 vol % in  $\text{N}_2$  Praxair, certificate standard) in the presence and absence of  $\text{O}_2$  (Praxair, grade 2.6). The total flow rate was 60 mL/min. Initially, the samples were dynamically heated from 30 to 850 °C using a heating rate of 5 °C/min with different  $\text{CO}:\text{O}_2$  gas mixtures (stoichiometric or without  $\text{O}_2$ ). For comparative purposes, a  $\text{CO}_2$  thermogravimetric dynamic experiment was performed using a gas mixture of 5 vol % of  $\text{CO}_2$  (Praxair, grade 3.0), using  $\text{N}_2$  for the balance. For the isothermal analysis, samples were heated to the desired temperature (between 550 and 750 °C) under a  $\text{N}_2$  flux. Then, the gas flow was switched from  $\text{N}_2$  to the corresponding gas mixture. The isothermal experiments were performed using a total gas flow of 60 mL/min.

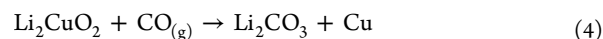
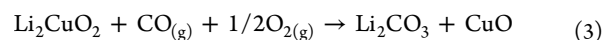
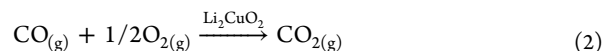
Parallel to the above studies, the CO oxidation was evaluated in a Bel-Rea catalytic reactor (Bel Japan) using the same gas mixtures described above (total flow rate of 100 mL/min and 200 mg of catalyst). Initially, the samples were cleaned under 50 mL/min of  $\text{N}_2$  for 15 min. Then, the samples were dynamically heated from 30 to 850 °C at a heating rate of 5 °C/min. For the isothermal analysis, the samples were cleaned and heated to the corresponding temperature (between 550 and 750 °C) under a  $\text{N}_2$  flux. Once the corresponding temperature was reached, the flow gas was switched from  $\text{N}_2$  to the desired gas mixture. The gas products were analyzed with a GC-2014 gas chromatograph (Shimadzu) with a Carboxen-100 column and an Alpha Platinum FTIR spectrometer (Bruker) connected to a ZnS gas flow cell. After the CO oxidation and  $\text{CO}_2$  chemisorption processes, the structure and morphological characteristics of the samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). For the XRD analysis, a diffractometer D5000 (Siemens) coupled to a cobalt X-ray tube was used to identify the carbonation products. The phases were identified using files from the Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS). Then, the morphological characteristics of the

carbonated  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  products were determined by SEM, which was performed on a JEOL JMS-7600F.

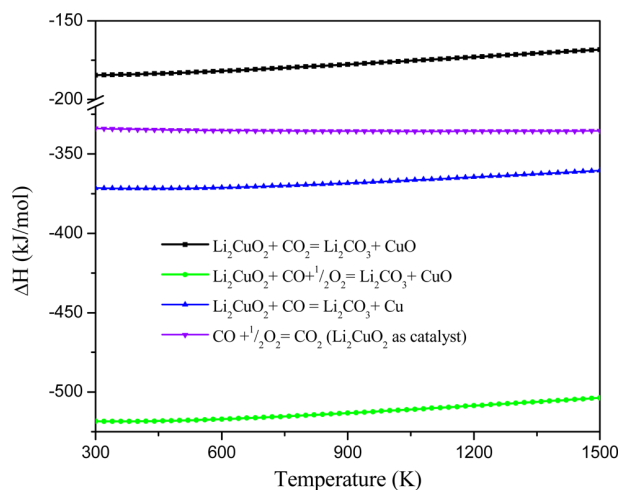
As it has been described in a previous study,<sup>44</sup> different ab initio thermodynamics calculations were performed on CO oxidation using  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  as catalyst as well as CO and  $\text{CO}_2$  capture reactions by  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , which were based on combining density functional theory (DFT) with lattice phonon dynamics. The detailed descriptions of the calculation methods can be found in previous studies.<sup>50–54</sup> From the calculations, the thermodynamic properties ( $\Delta H(T)$ ,  $\Delta G(T)$ ,  $\Delta S(T)$ ) and the temperature-gas pressure relationship could be obtained and used for evaluating the CO oxidation and  $\text{CO}_2$  capture reactions by  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , as discussed in the following sections.

## RESULTS AND DISCUSSION

To analyze the CO oxidation using  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  catalyst (reaction 2) as well as the CO oxidation and subsequent  $\text{CO}_2$  chemisorption in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , in the presence and absence of oxygen (reactions 3 and 4), different theoretical thermodynamic calculations were performed. The  $\text{CO}_2$  carbonation (see reaction 1) process was included for comparison, as this reaction has already been probed:<sup>42–46</sup>

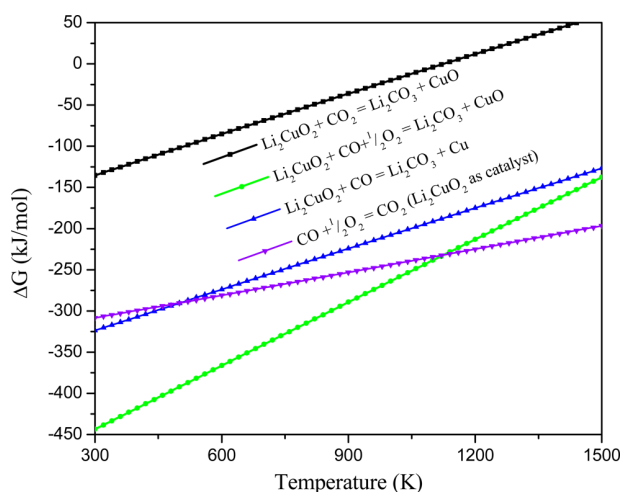


Figures 1 and 2 show the calculated heat of reactions ( $\Delta H$ ) and the Gibbs free ( $\Delta G$ ) energies for the CO oxidation and



**Figure 1.** Calculated heat of reactions ( $\Delta H$ ) for the following reaction systems:  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CO--O}_2$ , and  $\text{CO--O}_2$  using  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  only as catalyst.

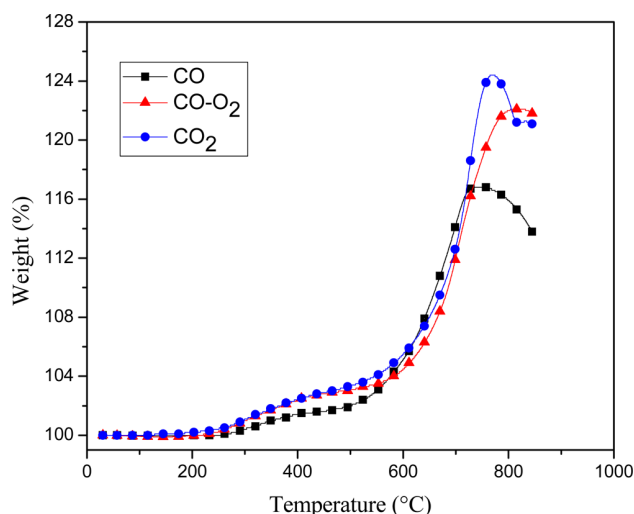
two different CO oxidation and subsequent  $\text{CO}_2$  chemisorption reactions by the lithium cuprate. As shown, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CO}_2$  and  $\text{CO--O}_2$  reactions are less exothermic than the CO oxidation and subsequent chemisorption ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CO--O}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CO}$  systems), independent of the presence of oxygen. Nevertheless, the  $\Delta G$  value of the  $\text{CO--O}_2$  oxidation is not so different from the corresponding CO oxidation and subsequent  $\text{CO}_2$  chemisorption values. Thus,  $\Delta H$  and  $\Delta G$  values indicate that the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CO}$  and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CO}_2\text{--O}_2$  reaction systems are thermodynamically feasible and stable. In



**Figure 2.** Calculated Gibbs free energies ( $\Delta G$ ) for the following reaction systems:  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO-O}_2$  and  $\text{CO-O}_2$  using  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  only as a catalyst.

other words,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is able to trap CO to produce lithium carbonate in the presence or absence of oxygen. Theoretically, in the absence of oxygen,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  can be reduced to Cu, producing  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  as a secondary phase product. Of course, the CO oxidation and chemisorption in the presence of oxygen (reaction 3) is substantially more exothermic, which must correspond to the fact that the  $\text{CO-O}_2$  oxidation reaction (reaction 2) produces large amounts of heat. All of the heat produced during the oxidation process must favor the carbonation process.

In previous papers, it has been shown that  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is able to trap  $\text{CO}_2$  chemically over a wide temperature range.<sup>42–46</sup> Figure 3 shows the dynamic thermogravimetric experiments of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  under different flows:  $\text{CO}_2$ , CO, or stoichiometric  $\text{CO-O}_2$  gas mixture. The three systems presented the same behavior and depict two different processes. In the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$  system, between 210 and 480 °C, there was an initial weight increase of 3.1 wt %. Then, the thermogram presented a slight increase up to 540 °C, where a remarkable increase in



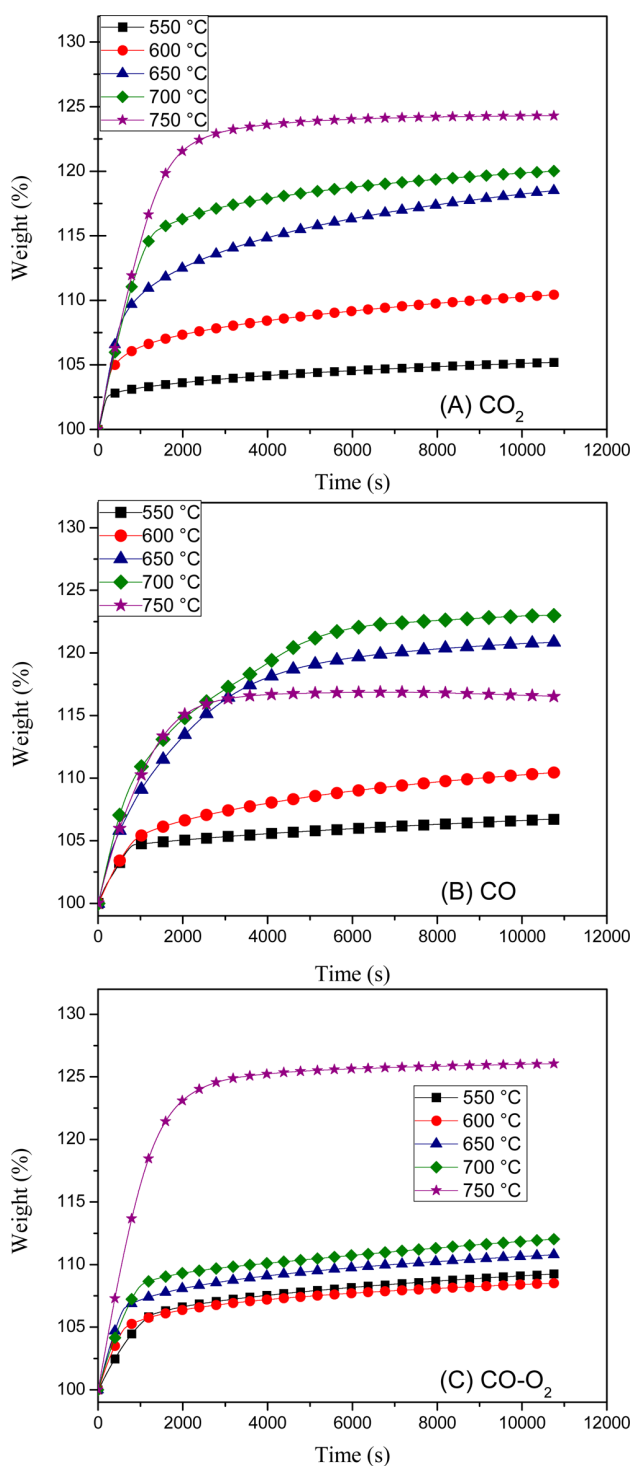
**Figure 3.** Dynamic thermogravimetric analysis of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  in three different flows:  $\text{CO}_2$ , CO, and  $\text{CO-O}_2$ .

weight of approximately 24.4 wt % was produced. Finally, at  $T > 775$  °C the  $\text{CO}_2$  desorption was activated. This result is similar to those previously observed for  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  and other lithium ceramics.<sup>16–37,39–43,45,46</sup> At low temperatures, a superficial reaction occurs, where an external lithium carbonate and copper oxide shell is formed over the surface of the ceramic particles. When the temperature was increased, diffusion processes are activated, and the reaction continues throughout the bulk of the material, thus, completing the  $\text{CO}_2$  capture.

As mentioned above, when  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  was dynamically tested with CO or  $\text{CO-O}_2$  flows, the thermograms presented very similar behaviors, which were like that observed previously with the  $\text{CO}_2$  flow. In all of these cases, the same two weight increments were observed—previously described as superficial and bulk processes—even when a CO flow was used, in the absence of oxygen. Perhaps, the only clear difference was in the maximum weight increase, which may be related to different sorption equilibria. All of these results are in good agreement with the ab initio calculations, which predicted the chemisorption of CO on  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , even in the absence of oxygen. Perhaps, the most evident difference among the systems was observed during the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  decomposition process, which is mainly visible in the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}$  system, in the absence of oxygen. In this case, there is not  $\text{CO}_2$  present in the solid–gas interphase (see reaction 4). Therefore,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  decarbonation equilibrium is higher than in those cases where  $\text{CO}_2$  is present.

To confirm the CO oxidation and subsequent  $\text{CO}_2$  chemisorption, different isothermal experiments were performed. Figure 4 shows the different isotherms performed at various temperatures in  $\text{CO}_2$ , CO, or  $\text{CO-O}_2$  flows. The isotherms at different temperatures using  $\text{CO}_2$  are shown in Figure 4A. At 550 °C, the lowest temperature analyzed, the isotherm showed an exponential behavior, trapping 5.2 wt %  $\text{CO}_2$ . Samples that were treated between 600 and 750 °C presented similar exponential behaviors, where the final weights increased as a function of temperature. The highest weight change of 24.2 wt % was obtained at 750 °C. When these results are compared with those of previous publications,<sup>42,43</sup> the final weight increments are similar, but the initial captures are slower in the present case. This difference must be related to the  $\text{CO}_2$  flow of 5 mL/min diluted in 55 mL/min of  $\text{N}_2$ , while the previous reports used 60 mL of  $\text{CO}_2$ .

Figures 4B and 4C show the isotherms obtained with either a CO or  $\text{CO-O}_2$  flow. In both cases, exponential behaviors were obtained; all of which were more similar than those previously described for the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$  system. Nevertheless, some specific changes were observed. In the stoichiometric  $\text{CO-O}_2$  system (Figure 4C), the final weight increments did not follow a temperature trend.  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  increased its weight by 9.2 wt % at 550 °C, but only by 8.5 wt % at 600 °C. However, for brief reaction times, the weight gains at these temperatures were reduced. After 1000 s, the weight increments at 550 and 600 °C were 4.5 and 5.0 wt %, respectively. These variations may be related to the following factors: (1) oxygen adsorption on  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  superficial active sites, and/or (2) the fact that CO must first be oxidized, before it is chemisorbed as  $\text{CO}_2$ . In addition, between 550 and 700 °C the final weight increments only changed from 9.2 to 12 wt %, (2.8 wt %), whereas at 750 °C, the final weight increment was 26.0 wt %. This means that more than half of the total weight gain occurred at 700 °C. This phenomenon has to be related to the CO oxidation reaction, which must be highly activated at this temperature, and is

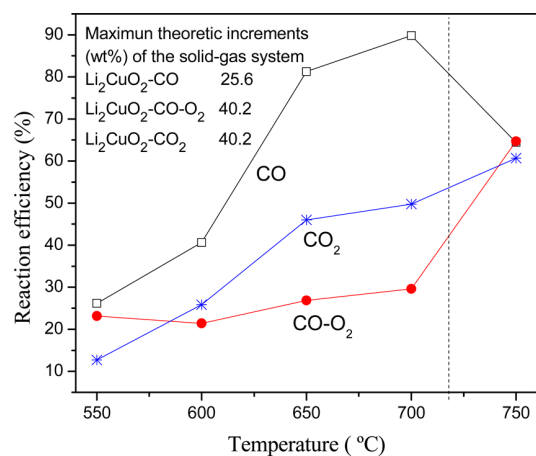


**Figure 4.** Chemisorption thermogravimetric isotherms performed at different temperatures in different flows: (A) CO<sub>2</sub>, (B) CO and (C) CO-O<sub>2</sub>.

enhancing the CO<sub>2</sub> capture. In fact, at 750 °C, the final weight increment of the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> system was higher than that of the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> system. The effect observed at 750 °C may be related to a higher or different CO oxidation process. Of course, all of these results clearly show differences between the CO<sub>2</sub> and the CO-O<sub>2</sub> chemisorptions on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>.

When oxygen was not added, some interesting results were produced (Figure 4B). Initially, it must be noted that CO is chemically trapped, as the isotherms showed similar weight increments than to those observed in the previous cases. Therefore, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> must release oxygen atoms during the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formation. Consequently, Cu<sup>2+</sup> must be reduced to metallic copper (described below). Additionally, in an oxygen-free environment, the maximum weight increase was not observed at 750 °C (16.5 wt %), but at 700 °C (23 wt %).

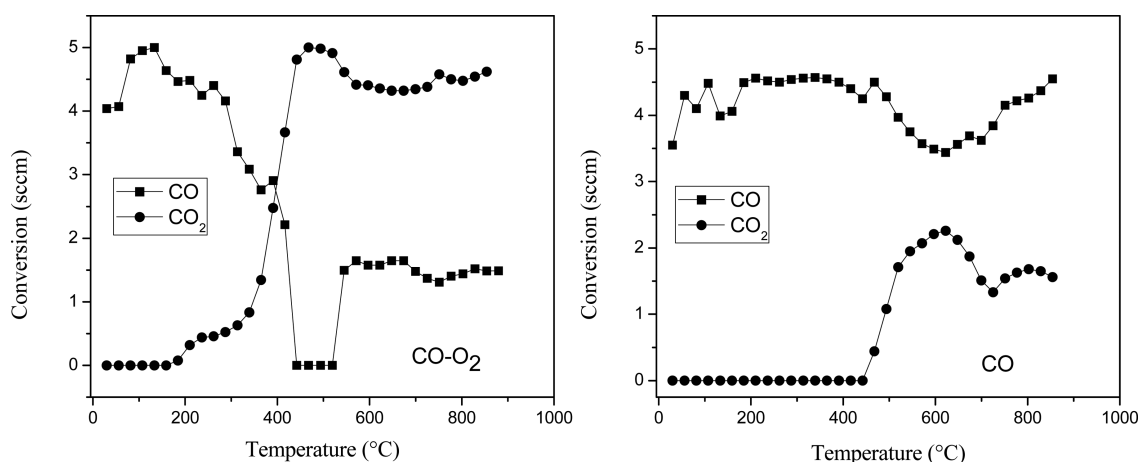
Apart from the previous description and discussion, it should be noted that the maximum theoretical weight increments differ, depending on the reaction system. While the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> reaction systems would trap up to 40.2 wt %, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO would only trap 25.6 wt % (see reactions 1, 3, and 4). Therefore, the final reaction efficiencies are not the same for the three systems. Figure 5 shows the



**Figure 5.** Efficiencies of the different reaction systems (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO, and Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub>) as a function of temperature.

reaction efficiencies for the different systems as a function of temperature. As can be seen, the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO system possesses the highest efficiency; it increased from 26.4 to 89.8% between 550 and 700 °C. Then, at 750 °C, the efficiency was reduced to 64.4%. The final decrement must be related to the lithium carbonate decomposition process, which is activated, due to the CO<sub>2</sub> absence in the solid-gas interphase. Thus, the CO<sub>2</sub> chemisorption-desorption equilibrium must change at the highest isothermal temperature (750 °C). The Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> systems presented lower efficiencies than that obtained by the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO system. However, among the first two systems, the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> presented better efficiencies.

Based on all of the previous thermogravimetric results, the CO conversion to CO<sub>2</sub> was further evaluated. Figure 6 shows the CO dynamic conversion efficiencies as a function of temperature, when lithium cuprate was tested with the same CO-O<sub>2</sub> flows. As can be seen, the conversion temperature varied with the presence of oxygen, as could be expected. In the presence of oxygen (Figure 6A), the CO conversion to CO<sub>2</sub> was evidenced at approximately 160 °C, and a total conversion was obtained between 440 and 520 °C. At higher temperatures, the CO conversion was not complete, but it was stable. The variations in the observed CO<sub>2</sub> concentration may be associated with CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Additionally, the presence of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> may have partially inhibited the CO



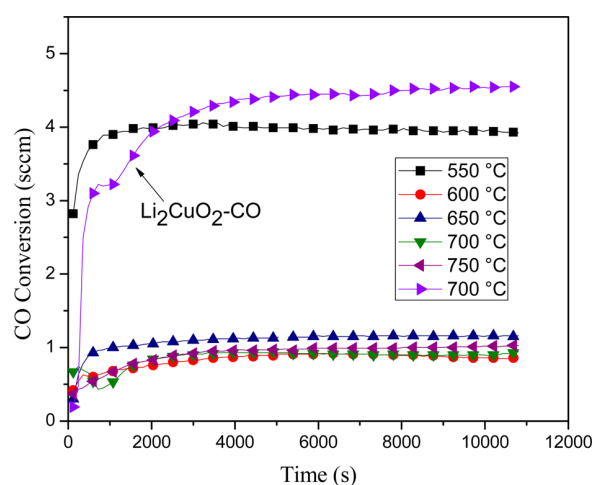
**Figure 6.** Dynamic thermal evolution of CO and CO<sub>2</sub> using Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> as a catalyst in two flows: (A) CO–O<sub>2</sub> and (B) CO.

conversion at temperatures higher than 520 °C. Finally, the CO<sub>2</sub> concentration increase observed at  $T > 700$  °C must be related to the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> decomposition, which occurs at these temperatures. Therefore, the measured CO<sub>2</sub> corresponds to the CO catalytically converted at that specific temperature and a fraction of the CO<sub>2</sub> that had been previously converted and chemisorbed as Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

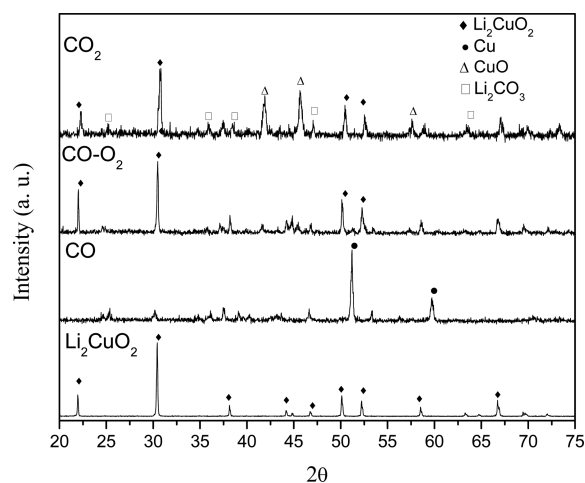
Figure 6B shows that in the absence of oxygen the CO conversion was only produced at  $T \geq 440$  °C. Between 440 and 625 °C, the conversion tended to increase; however, at higher temperatures, the conversion decreased again. In this case, total CO conversion was never observed. On the other hand, the CO<sub>2</sub> production was consistent with the CO conversion between 440 and approximately 700 °C. However, at higher temperatures the CO<sub>2</sub> increased, while the CO conversion decreased. As in the previous case, the CO<sub>2</sub> detection increment must be associated with the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> decomposition.

Thermogravimetric results indirectly showed that CO was converted and then trapped in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. However, these experiments directly evidenced the catalytic CO oxidation. Therefore, different isothermal experiments were performed, and the products obtained from those experiments were characterized by XRD. Figure 7 shows the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> isotherms that were obtained at different temperatures in the CO–O<sub>2</sub> flux, along with the CO concentration. At 550 °C, the isotherm exhibited poor catalytic behavior, with a low CO conversion after 3 h. When the isotherms were performed at higher temperatures (600–750 °C), the CO conversions increased significantly and obtained efficiencies between 80 and 85%. As expected, when these experiments were performed in the absence of oxygen, all of the isotherms showed exponentially decreased CO conversions, which is directly dependent to the oxygen concentration and release from the crystalline structure; as an example, this behavior is shown in the isotherm performed at 700 °C of Figure 7. In other words, in the absence of oxygen the observed process corresponded to a stoichiometric conversion.

After the catalytic isothermal experiments, the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> powders were characterized by XRD and SEM. Figure 8 shows the XRD patterns of some of the isothermal products obtained at 650 °C, in addition to the pristine Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> for comparison. The XRD pattern of the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>–CO–O<sub>2</sub> product shows the formation of CuO and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, as well as unreacted Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. This result is in good agreement with the

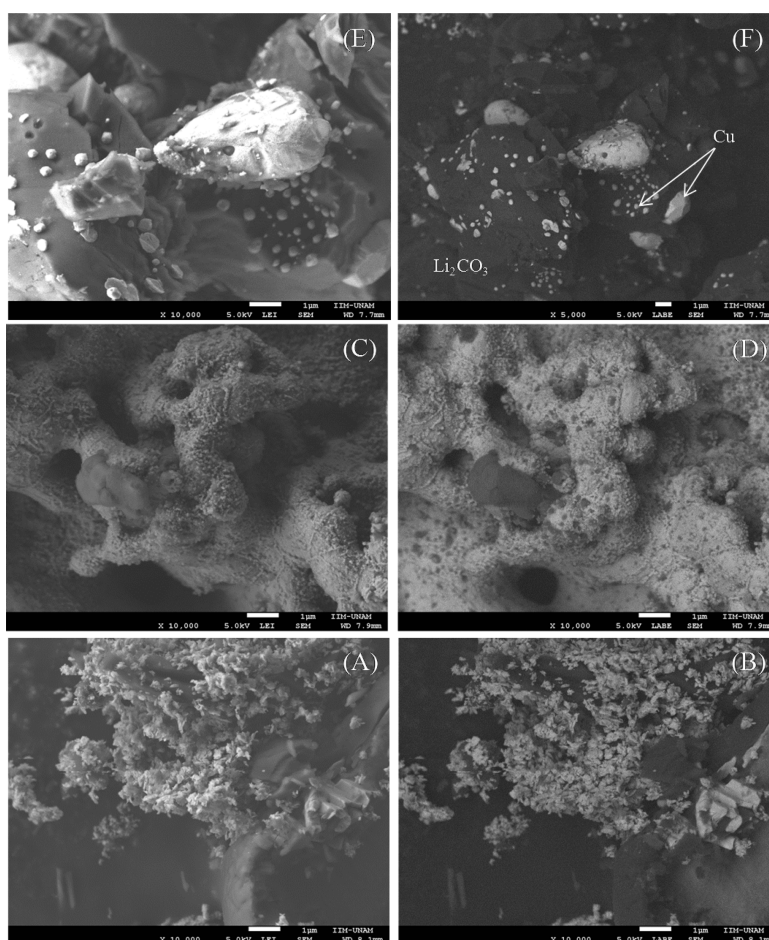


**Figure 7.** Isotherms performed at different temperatures in the CO–O<sub>2</sub> flux (evolution of the CO). For comparison purposes, the isotherm performed at 700 °C in the absence of oxygen was added.



**Figure 8.** XRD patterns of pristine Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> and its isothermal products, after being treated at 650 °C under different flows.

CO oxidation and subsequent CO<sub>2</sub> carbonation, as was described. Additionally, it has been reported that the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> system presents the same products under



**Figure 9.** Scanning electron microscopy images of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  isothermal products obtained at  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

different physicochemical conditions.<sup>44,46</sup> Conversely, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}$  product mainly showed the presence of metallic copper and small amounts of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Again, this result confirmed the ability of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  to release oxygen for use in the CO oxidation process and the subsequent copper reduction.

In addition to the XRD analysis, the same isothermal products were analyzed by SEM. Figure 9 shows the secondary and backscattered electron images of the isothermal products obtained at  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . From these images, superficial and morphological differences can be seen, depending on the gas used for the carbonation process:  $\text{CO}_2$ , CO, or  $\text{CO-O}_2$ . When  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  reacted with  $\text{CO}_2$  (Figure 9A,B), the carbonated samples showed the formation of polyhedral particles varying in size between 200 and 600 nm. These particles are deposited on top of larger particles ( $10\text{ }\mu\text{m}$ ). According to the backscattered electron image (Figure 9B) and the mean atomic numbers of the carbonation products (CuO and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , see reaction 1), the small and large particles must correspond to CuO and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , respectively, and are shown as light and dark phases. When the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  was carbonated by a CO and  $\text{O}_2$  gas mixture, the final morphology changed significantly (Figure 9C,D). In this case, the images show large ( $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ) and sintered particles forming large agglomerates, which are approximately  $10\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ . In this case, the backscattered image (Figure 9D) shows a light and homogeneous surface with several dark dots approximately  $100\text{--}200\text{ nm}$  in size.

Thus, in this case, CuO is covering most of the surface with only some  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  particles on top. Finally, when  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  produced  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and metallic copper after reacting with CO (see reaction 4), the morphology changed again (Figure 9E,F). In such a case,  $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  particles were observed to be the main particles, and the metallic copper was mostly dispersed as tiny particles of approximately  $100\text{--}200\text{ nm}$ . All of these morphological results are in good agreement with the reaction efficiencies observed by the carbonation of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  with  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO-O}_2$  and CO, where the highest gas reactivity was observed with the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}$  system. In this case, the metallic copper production does not seem to block the bulk reaction process, as these particles are highly dispersed. Additionally, the dispersion of these particles may enhance the catalytic function of the whole process, i.e., the CO oxidation reaction. On the contrary, the CuO formation, in the other systems, seems to totally ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO-O}_2$  system) or partially ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$  system) passivate the particle surfaces, which reduces or limits the bulk chemisorption process.

All of these results qualitatively confirm that  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is able to catalyze and trap CO. The most probable reaction mechanism may be the Mars-van Krevelen model.<sup>55</sup> This model proposes the following mechanism (see reactions 5 and 6): Initially, CO is adsorbed on the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  surface and an oxygen atom is released. Consequently, an anionic vacancy is produced, which is later occupied by the oxygen dissociation.



This assumption is based on the fact that  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  was able to catalyze CO to  $\text{CO}_2$ , even in the absence of oxygen. Moreover, this reaction model is well accepted for oxidation processes involving reducible metal oxides.

Summarizing,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is able to catalyze the conversion of CO to  $\text{CO}_2$  and subsequently chemisorb the produced  $\text{CO}_2$ . This reaction was performed in the presence and absence of oxygen. When oxygen was added to the reaction process, the CO oxidation on  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  followed the Mars–van Krevelen mechanism,<sup>55</sup> which implies a double step process: (1) the CO adsorption and an oxygen release from the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  and (2) the subsequent oxygen dissociation on the previously produced anionic vacancies. Once the  $\text{CO}_2$  is produced by  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , then the same ceramic is able to chemically capture the  $\text{CO}_2$ , producing  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and CuO. Apparently, the CO oxidation process is likely faster than the  $\text{CO}_2$  chemisorption; as even at the beginning of the whole reaction process, the  $\text{CO}_2$  was not totally trapped. When oxygen was not added to the reaction, only the first part of the reaction mechanism was the same as that of the oxygen presence. The CO continued to be adsorbed over the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  surface, which released oxygen atoms. However, the second step of the Mars–van Krevelen mechanism could not occur, as there was no oxygen available. Therefore, the final secondary phases obtained in this case were different: lithium carbonate and metallic copper.

## CONCLUSIONS

Lithium cuprate ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) was evaluated as a possible catalytic and captor material for the CO oxidation and subsequent  $\text{CO}_2$  chemisorption processes. In other words,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  was studied as a bifunctional material. CO oxidation to  $\text{CO}_2$  was studied in a high temperature reactor connected to a gas cell FTIR spectrometer and to a gas chromatograph.  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is able to perform the CO oxidation over a wide temperature range and in the presence or absence of oxygen. In the presence of oxygen, the CO oxidation process can be detected at 160 °C, and total conversion was achieved at 440 °C. On the other hand, the CO oxidation process was shifted to 440 °C, when no oxygen was present.

In parallel experiments, the  $\text{CO}_2$  production, specifically the  $\text{CO}_2$  chemisorption on  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , was analyzed with a thermobalance. The thermograms confirmed the  $\text{CO}_2$  chemisorption process, which appears to follow a mechanism identical to what has been reported for other alkaline ceramics directly chemisorbing  $\text{CO}_2$ . Again, these thermal analyses confirmed that the CO oxidation and subsequent  $\text{CO}_2$  chemisorption processes take place independent of the presence or absence of oxygen.

The catalytic and gravimetric  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  products were analyzed to understand the different reaction processes. When oxygen was present in the gas flow, the final sample composition was  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and CuO, as could be expected. Nevertheless, when the reaction processes were performed in the absence of oxygen, metallic copper was obtained instead of CuO. It seems that  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  follows the Mars–van Krevelen reaction model during the CO oxidation process. Initially, there is CO adsorption with the release of oxygen from the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  structure. Then, there must be a subsequent oxygen dissociation. Finally, the produced  $\text{CO}_2$  is chemically captured.

In the absence of oxygen, only the first reaction step takes place. Furthermore, the experimental results were supported with specific theoretically determined thermodynamic data.

All of these analyses confirmed that  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is able to catalyze the conversion of CO to  $\text{CO}_2$  and subsequently chemisorb the product. However, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  crystalline structure, microstructure, and composition changed as a function of the whole reaction process and the flue gas composition.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Phone: +52 (55) 5622 4627, Fax: 52 (55) 5616 1371, E-mail: [pfeiffer@iim.unam.mx](mailto:pfeiffer@iim.unam.mx).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the projects SENER–CONACYT and PAPIIT–UNAM. H. A. Lara-Garcia thanks CONACYT for financial support. The authors thank Adriana Tejada and Omar Novelo for technical help.

## REFERENCES

- (1) IPCC. *CLIMATE CHANGE 2001: Impacts, Adaptation and Vulnerability*. Working Group II: Impacts Adaptation and Vulnerability, 2001.
- (2) Chaubey, R.; Sahu, S.; James, O. O.; Maity, S. A Review on Development of Industrial Processes and Emerging Techniques for Production of Hydrogen from Renewable and Sustainable Sources. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *23*, 443–462.
- (3) Farniaei, M.; Abbasi, M.; Rahnama, H.; Rahimpour, M. R.; Shariati, A. Syngas Production in a Novel Methane Dry Reformer by Utilizing of Tri-Reforming Process for Energy Supplying: Modeling and Simulation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2014**, *20*, 132–146.
- (4) Hadian, N.; Rezaei, M. Combination of Dry Reforming and Partial Oxidation of Methane over Ni Catalysts Supported on Nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Fuel* **2013**, *113*, 571–579.
- (5) Usman, M.; Wan Daud, W. M. a.; Abbas, H. F. Dry Reforming of Methane: Influence of Process Parameters–A Review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *45*, 710–744.
- (6) Halabi, M. H.; de Croon, M. H. J. M.; van der Schaaf, J.; Cobden, P. D.; Schouten, J. C. Reactor Modeling of Sorption-Enhanced Autothermal Reforming of Methane. Part II: Effect of Operational Parameters. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 883–888.
- (7) Ochoa-Fernández, E.; Zhao, T.; Rønning, M.; Chen, D. Effects of Steam Addition on the Properties of High Temperature Ceramic Acceptors. *J. Environ. Eng.* **2009**, *135*, 397–403.
- (8) Shokrollahi Yancheshmeh, M. S.; Radfarnia, H. R.; Iliuta, M. C. High Temperature  $\text{CO}_2$  Sorbents and Their Application for Hydrogen Production by Sorption Enhanced Steam Reforming Process. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 420–444.
- (9) Hufton, J. R.; Mayorga, S.; Sircar, S. Sorption-Enhanced Reaction Process for Hydrogen Production. *AIChE J.* **1999**, *45*, 248–256.
- (10) Broda, M.; Kierzkowska, A. M.; Baudouin, D.; Imtiaz, Q.; Coperet, C.; Mueller, C. R. Sorbent-Enhanced Methane Reforming over a Ni–Ca-Based, Bifunctional Catalyst Sorbent. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1635–1646.
- (11) Aceves Olivas, D. Y.; Baray Guerrero, M. R.; Escobedo Bretado, M. A.; Marques da Silva Paula, M.; Salinas Gutiérrez, J.; Guzmán Velderrain, V.; López Ortiz, A.; Collins-Martínez, V. Enhanced Ethanol Steam Reforming by  $\text{CO}_2$  Absorption Using CaO,  $\text{CaO}^*\text{MgO}$  or  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 16595–16607.
- (12) Xie, M.; Zhou, Z.; Qi, Y.; Cheng, Z.; Yuan, W. Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming by in Situ  $\text{CO}_2$  Capture on a  $\text{CaO}–\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$  Sorbent. *Chem. Eng. J.* **2012**, *207–208*, 142–150.

- (13) Ochoa-Fernández, E.; Rusten, H. K.; Jakobsen, H. A.; Rønning, M.; Holmen, A.; Chen, D. Sorption Enhanced Hydrogen Production by Steam Methane Reforming Using  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  as Sorbent: Sorption Kinetics and Reactor Simulation. *Catal. Today* **2005**, *106*, 41–46.
- (14) Rusten, H. K.; Ochoa-Fernández, E.; Lindborg, H.; Chen, D.; Jakobsen, H. A. Hydrogen Production by Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming Using Lithium Oxides as  $\text{CO}_2$ -Acceptor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8729–8737.
- (15) Shokrollahi Yancheshmeh, M.; Radfarnia, H. R.; Iliuta, M. C. High Temperature  $\text{CO}_2$  Sorbents and their Application for Hydrogen Production by Sorption Enhanced Steam Reforming Process. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 420–444.
- (16) Nakagawa, K.; Ohashi, T. A Novel Method of  $\text{CO}_2$  Capture from High Temperature Gases. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1344–1346.
- (17) Chowdhury, M. B. I.; Quddus, M. R.; deLasa, H. I.  $\text{CO}_2$  Capture with a Novel Solid Fluidizable Sorbent: Thermodynamics and Temperature Programmed Carbonation-Decarbonation. *Chem. Eng. J.* **2013**, *232*, 139–148.
- (18) Yin, X. S.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. Three-Step Calcination Synthesis of High-Purity  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  with  $\text{CO}_2$  Absorption Properties. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2844–2850.
- (19) Iwan, I.; Stephenson, H.; Ketchie, W. C.; Lapkin, A. High Temperature Sequestration of  $\text{CO}_2$  Using Lithium Zirconates. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 249–258.
- (20) Xiao, Q.; Tang, X.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. Citrate Route to Prepare K-Doped  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  Sorbents with Excellent  $\text{CO}_2$  Capture Properties. *Chem. Eng. J.* **2011**, *174*, 231–235.
- (21) Olivares-Marín, M.; Castro-Díaz, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valer, M. M. Use of Small-Amplitude Oscillatory Shear Rheometry To Study the Flow Properties of Pure and Potassium-Doped  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  Sorbents During the Sorption of  $\text{CO}_2$  at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *73*, 415–420.
- (22) 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.
- (23) Wang, S.; An, C.; Zhang, Q. Syntheses and Structures of Lithium Zirconates for High-Temperature  $\text{CO}_2$  Absorption. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3540–3550.
- (24) Pfeiffer, H.; Vazquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. Thermal Behavior and  $\text{CO}_2$  Absorption of  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$  Solid Solutions. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 922–926.
- (25) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Microstructural Thermal Evolution of the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Phase Produced during a  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ – $\text{CO}_2$  Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9675–9680.
- (26) Zhao, T.; Ochoa-Fernandez, E.; Rønning, M.; Chen, D. Preparation and High-Temperature  $\text{CO}_2$  Capture Properties of Nanocrystalline  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3294–3301.
- (27) Ochoa-Fernandez, E.; Rønning, M.; Yu, X.; Grande, T.; Chen, D. Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its  $\text{CO}_2$  Capture Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 434–442.
- (28) Radfarnia, H. R.; Iliuta, M. C. Application of Surfactant Template Technique for Preparation of Sodium Zirconate as High Temperature  $\text{CO}_2$  Sorbent. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *93*, 98–106.
- (29) Zhao, T.; Rønning, M.; Chen, D. Preparation of Nanocrystalline  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  for High-Temperature  $\text{CO}_2$  Acceptors: Chemistry and Mechanism. *J. Energy Chem.* **2013**, *22*, 387–393.
- (30) Kim, H.; Jang, H. D.; Choi, M. Facile Synthesis of Macroporous  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  with Remarkably Enhanced  $\text{CO}_2$  Adsorption Kinetics. *Chem. Eng. J.* **2015**, *280*, 132–137.
- (31) Wang, K.; Wang, X.; Zhao, P.; Guo, X. High-Temperature Capture of  $\text{CO}_2$  on Lithium-Based Sorbents Prepared by a Water-Based Sol-Gel Technique. *Chem. Eng. Technol.* **2014**, *37*, 1552–1558.
- (32) Quinn, R.; Kitzhoffer, R. J.; Hufton, J. R.; Golden, T. C. A High Temperature Lithium Orthosilicate-Based Solid Absorbent for Post Combustion  $\text{CO}_2$  Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 9320–9327.
- (33) Ortiz-Landeros, J.; Gomez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. Surfactant-Assisted Hydrothermal Crystallization of Nanostructured Lithium Metasilicate ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) Hollow Spheres: II-Textural Analysis and  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  Sorption Evaluation. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2257–2262.
- (34) Romero-Ibarra, I. C.; Ortiz-Landeros, J.; Pfeiffer, H. Microstructural and  $\text{CO}_2$  Chemisorption Analyses of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ : Effect of Surface Modification by the Ball Milling Process. *Thermochim. Acta* **2013**, *567*, 118–124.
- (35) Wang, K.; Zhao, P.; Guo, X.; Han, D.; Chao, Y. High Temperature Capture of  $\text{CO}_2$  on  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Based Sorbents from Biomass Ashes. *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2015**, *34*, 526–432.
- (36) Duran-Muñoz, F.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. Analysis of the  $\text{CO}_2$  Chemisorption Reaction Mechanism in Lithium Oxosilicate ( $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ ): A New Option for High-Temperature  $\text{CO}_2$  Capture. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3919–3925.
- (37) Xu, H.; Cheng, W.; Jin, X.; Wang, G.; Lu, H.; Wang, H.; Chen, D.; Fan, B.; Hou, T.; Zhang, R. Effect of the Particle Size of Quartz Powder on the Synthesis and  $\text{CO}_2$  Absorption Properties of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  at High Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1886–1891.
- (38) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. High  $\text{CO}_2$  Capture in Sodium Metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) at Low Temperatures (30–60 °C) through the  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13452–13461.
- (39) Ávalos-Rendon, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates ( $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_3\text{AlO}_4$ ): A New Option for the  $\text{CO}_2$  Absorption. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6919–6923.
- (40) Ávalos-Rendon, T.; Lara, V. H.; Pfeiffer, H.  $\text{CO}_2$  Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs ( $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{AlO}_4$ ). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 2622–2630.
- (41) Ávalos-Rendon, T.; Pfeiffer, H. High  $\text{CO}_2$  Chemisorption in  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{AlO}_4$  at Low Temperatures (30–80 °C): Effect of the Water Vapor Addition. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 3110–3114.
- (42) Palacios-Romero, L. M.; Pfeiffer, H. Lithium Cuprate ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ): A New Possible Ceramic Material for  $\text{CO}_2$  Chemisorption. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 862–863.
- (43) Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural Analysis and  $\text{CO}_2$  Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates ( $\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$ ) Structural Analysis and  $\text{CO}_2$  Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 193–198.
- (44) Lara-García, H. A.; Alcántar-Vázquez, B.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. Water Steam Effect during High  $\text{CO}_2$  Chemisorption in Lithium Cuprate ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) at Moderate Temperatures: Experimental and Theoretical Evidence. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 34157–34165.
- (45) Matsukura, Y.; Okumura, T.; Kobayashi, R.; Oh-ishi, K. Synthesis and  $\text{CO}_2$  Absorption Properties of Single-Phase  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  as a  $\text{CO}_2$  Absorbent. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 966–967.
- (46) Oh-ishi, K.; Matsukura, Y.; Okumura, T.; Matsunaga, Y.; Kobayashi, R. Fundamental Research on Gas–solid Reaction between  $\text{CO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  Linking Application for Solid  $\text{CO}_2$  Absorbent. *J. Solid State Chem.* **2014**, *211*, 162–169.
- (47) Vera, E.; Alcántar-Vázquez, B.; Pfeiffer, H.  $\text{CO}_2$  Chemisorption and Evidence of the CO Oxidation–Chemisorption Mechanisms on Sodium Cobaltate. *Chem. Eng. J.* **2015**, *271*, 106–113.
- (48) Alcántar-Vázquez, B.; Vera, E.; Buitron-Cabrera, F.; Lara-García, H. A.; Pfeiffer, H. Evidence of CO Oxidation–Chemisorption Process on Sodium Zirconate. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 480–482.
- (49) Royer, S.; Duprez, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 24–65.
- (50) Duan, Y.; Pfeiffer, H.; Li, B. Y.; Romero-Ibarra, I. C.; Sorescu, D. C.; Luebke, D. R.; Halley, J. W.  $\text{CO}_2$  Capture Properties of Lithium Silicates with Different Ratios of  $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ : an *ab initio* Thermodynamic and Experimental Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13538–13558.
- (51) Duan, Y.; Sorescu, D. C. Density Functional Theory Studies of the Structural, Electronic, and Phonon Properties of  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : Application to  $\text{CO}_2$  Capture Reaction. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*, 014301.
- (52) Duan, Y.; Sorescu, D. C.  $\text{CO}_2$  Capture Properties of Alkaline Earth Metal Oxides and Hydroxides: A Combined Density Functional

Theory and Lattice Phonon Dynamics Study. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 074508.

(53) Duan, Y.; Luebke, D. R.; Pennline, H. W. Efficient Theoretical Screening of Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture Applications. *Int. J. Clean Coal Energy* **2012**, *1*, 1–11.

(54) Zhang, B.; Duan, Y.; Johnson, J. K. First-Principles Density Functional Theory Study of CO<sub>2</sub> Capture with Transition Metal Oxides and Hydroxides. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 064516.

(55) Mars, P.; Van Krevelen, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41–59.





CrossMark  
click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 57880

# CO<sub>2</sub> chemisorption in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> microstructurally modified by ball milling: study performed with different physicochemical CO<sub>2</sub> capture conditions†

Hugo A. Lara-García,<sup>a</sup> Margarita J. Ramírez-Moreno,<sup>a</sup> José Ortiz-Landeros<sup>b</sup> and Heriberto Pfeiffer\*<sup>a</sup>

Lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) was obtained by a solid state reaction and a subsequent ball milling process; then, the samples were characterized structurally and microstructurally. Additionally, both the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> ball milled and the solid state samples, for comparison purposes, were tested in the CO<sub>2</sub> chemisorption process at moderate and low temperatures under different reaction conditions: (i) at moderate CO<sub>2</sub> pressure and (ii) in the presence of water vapor. In both cases, the textural and microstructural properties of the ball milled Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> samples showed excellent CO<sub>2</sub> chemisorption properties which are significantly enhanced due to CO<sub>2</sub> pressure effects or the presence of water vapor. All these results were attributed to the textural and morphological changes evidenced in the samples. The observed surface area increments show preponderant effects during CO<sub>2</sub> chemisorption at low and moderate temperatures.

Received 15th March 2016  
Accepted 31st May 2016

DOI: 10.1039/c6ra06895b

www.rsc.org/advances

## 1. Introduction

Recently, the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere reached its highest level in history, which is causing serious environmental problems. The principal issue is an increment in the global surface temperature, which is caused by the greenhouse effect. In order to reduce the concentrations of greenhouse gases, several strategies have been proposed. Among the different solutions, CO<sub>2</sub> capture-storage is a possible way to reduce the concentration of these gases.

In this regard, different materials have been studied as CO<sub>2</sub> captors. These materials should have certain properties in order to be considered ideal captors, such as large capacity of capture, adequate kinetics, thermal stability, cyclability and capability to operate in a wide thermal range. Some of the most studied materials are amines, hydrotalcites, zeolites, metal salts, carbon-based materials, metal-organic frameworks (MOFs) and metal oxides, among others. These materials can be separated by their exhibited temperature CO<sub>2</sub> capture ranges as low (<100 °C), moderate (100 to 400 °C) or high (>400 °C) temperature captors.<sup>1-5</sup>

Among the metal oxides, alkaline ceramics are one of the most studied materials for CO<sub>2</sub> capture. These materials

present some of the previously mentioned ideal properties. Among the most analyzed alkaline ceramics are lithium and sodium zirconates,<sup>6-10</sup> lithium silicates,<sup>11-16</sup> and sodium titanate.<sup>17,18</sup> Literature reports show that these materials are able to trap CO<sub>2</sub> at high temperatures (>400 °C), although it has been demonstrated that certain alkaline ceramics can also chemisorb CO<sub>2</sub> at low temperatures in the presence of water vapor. Under these physicochemical conditions, water vapor works as an active catalytic species, enhancing the carbonation process.<sup>19-24</sup>

Alkaline ceramics usually present low surface areas, which limits the CO<sub>2</sub> chemisorption process. In order to improve this microstructural property, some alkaline ceramics have been synthesized by different methods.<sup>25-31</sup> For example, lithium orthosilicate (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) and metasilicate (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) have been synthesized by ball milling<sup>30</sup> and hydrothermal<sup>26</sup> techniques, respectively. In both cases, the surface areas were increased by one order of magnitude, improving the CO<sub>2</sub> chemisorption process. In a different work, macroporous Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> was prepared by a simple solid-state transformation method using LiOH and fumed silica.<sup>37</sup> As expected, the macroporous microstructure improved the CO<sub>2</sub> capture kinetics and efficiency.

Analogously, it was recently proved that the variation of pressure in a closed system enhances CO<sub>2</sub> capture in lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>) at moderate temperatures (*T* < 400 °C). Meanwhile, this material reacts with less than 1 mmol of CO<sub>2</sub> per gram of ceramic at atmospheric conditions, while at pressures higher than atmospheric (up to 1000 kPa) the CO<sub>2</sub> captured was 6.8 mmol g<sup>-1</sup>.<sup>32</sup>

On the other hand, lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) presents very good CO<sub>2</sub> chemisorption properties. Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> is able to trap CO<sub>2</sub>

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, Ciudad de México, Mexico. E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx; Tel: +52 55 5622 4627

<sup>b</sup>Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, CP 07738, Ciudad de México, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6ra06895b

in a wide range of temperatures (40 to 750 °C).<sup>19,33–36</sup>  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  chemisorbs  $\text{CO}_2$  under different thermal conditions, including high and at low temperatures, with the addition of water vapor in the second case. Theoretically, the maximum  $\text{CO}_2$  chemisorption capacity of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is 9.11 mmol of  $\text{CO}_2$  per gram of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ( $0.401 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{Li}_2\text{CuO}_2}$ ). Therefore, the aim of this work was to analyze the microstructural characteristics of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  that has been mechanically modified *via* ball milling and to evaluate the  $\text{CO}_2$  chemisorption process. This study was performed under two different physicochemical conditions: *i.e.*,  $\text{CO}_2$  capture at moderate  $\text{CO}_2$  pressure and in the presence of water vapor.

## 2. Experimental section

Lithium cuprate was synthesized *via* a solid-state reaction. The precursors, lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ , Aldrich) and copper oxide ( $\text{CuO}$ , Acros Organics), were mechanically mixed and heated at 800 °C for 6 h in air. Afterwards, the powders were processed by dry ball milling using a Chemplex shaker ball mill (Spectro Mill II). The milling time was varied between 10 and 60 min, using air atmosphere. After that, the samples were sealed and stored in a moisture and  $\text{CO}_2$  free container. The pristine and milled  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption measurements.

For the XRD analysis, a diffractometer (D5000, Siemens) coupled to a cobalt X-ray tube was used. The crystalline phases were identified using the Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS) database. Then, the morphological characteristics of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  samples were determined by SEM, which was performed using a JEOL JMS-7600F microscope. Finally,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption measurements were conducted using Bel-Japan Minisorp II equipment to determine the samples surface areas by using the BET model.

The  $\text{CO}_2$  capture was evaluated by thermogravimetry. Initially, dynamic temperature experiments were performed in a TA Instruments Q500HR thermobalance. In this case, the samples were heated at  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , from 30 °C to 850 °C, in a  $\text{CO}_2$  saturated atmosphere (Praxair, grade 3.0). Then, the  $\text{CO}_2$  sorption was evaluated in the presence of water vapor; in this case, a Q5000SA thermobalance (from TA Instruments) was used. Here, different dynamic and isothermal experiments were performed with varying temperature and relative humidity (RH). These experiments were performed using distilled water and two different flow gases: nitrogen ( $\text{N}_2$ , Praxair grade 4.8) or carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ , Praxair grade 3.0), following the methodology described in a previous paper.<sup>22</sup>

To evaluate the  $\text{CO}_2$  sorption at moderate pressure on lithium cuprate, a volumetric Belsorp-HP instrument from Bel-Japan and a pressure differential scanning calorimeter (P-DSC, Instrument Specialists Incorporated) were used. In the Belsorp-HP equipment, dynamic pressure experiments were performed at different temperatures (between 30 and 350 °C). The samples were pressured from 5.0 Pa to 2.5 MPa in a  $\text{CO}_2$  atmosphere. Additionally, different dynamic temperature experiments were carried out using pressure DSC equipment at 2.5 MPa using two

different atmospheres:  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$ . The samples were heated from room temperature to 410 °C at  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . It should be noted that during the P-DSC experiments, the pressure varied slightly as a function of temperature.

Finally, after the different  $\text{CO}_2$  capture experiments, the sample products were re-characterized. These powders were analyzed using XRD, decomposition thermogravimetric analysis (TGA),  $\text{N}_2$  adsorption-desorption measurements and scanning electron microscopy (SEM). XRD,  $\text{N}_2$  adsorption and SEM characterizations were performed as described above. Decomposition TG measurements were performed under a nitrogen atmosphere using the same Q500HR TA Instruments equipment, from 30 to 950 °C at  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . These experiments were performed to quantify the  $\text{CO}_2$  captured during the  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  experiments.

## 3. Results and discussion

Lithium cuprate was microstructurally modified by a ball milling process for different times, between 10 and 60 min. All these samples were characterized by XRD (Fig. 1) in addition to the pristine  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  solid state sample. As can be seen, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  structure was preserved in all the ball milled samples; however, the corresponding diffraction peaks became broader than those observed for the solid-state sample. The crystal sizes of the ball milled samples were estimated using the Scherrer equation, varying from  $112.4 \pm 10$  to  $80.2 \pm 8 \text{ \AA}$  after 10 and 60 min of milling, respectively. The crystal size of the solid state sample was measured; however, it was larger than 500 Å, which exceeds the detection limit. In any case, it is evident that the ball milling process decreased the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  crystallite size. Moreover, it should be noted that no secondary phases were detected in any of the ball milled samples within the XRD detection limits, which implies that the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is chemically stable after the mechanical procedure.

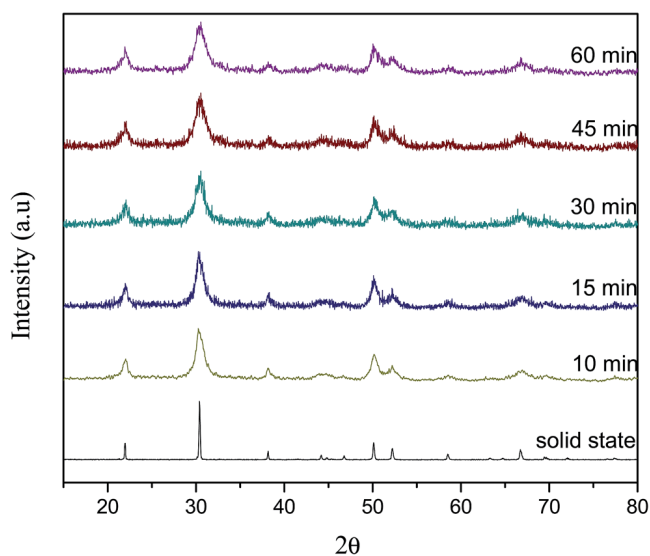


Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  synthesized by solid state reaction and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  microstructurally modified by ball milling for different milling times.

$N_2$  adsorption–desorption and SEM experiments were performed to determine the microstructural characteristics of the  $Li_2CuO_2$  milled samples. Fig. 2 shows the  $N_2$  adsorption–desorption isotherms of  $Li_2CuO_2$  before (solid-state sample) and after the ball milling processes. According to the IUPAC classification,<sup>38</sup> all the samples presented type IIb isotherms with narrow H3 hysteresis loops, corresponding to non-porous or macroporous materials, while the hysteresis loop can be associated with non-rigid aggregates.<sup>38,39</sup> The BET surface area was determined for all these samples; while the solid state sample presented values of  $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , all the milled samples presented surface areas greater than  $2.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . This means that surface area increased by one order of magnitude after the

ball milling process. Additionally, it must be pointed out the greatest surface area was obtained after the shortest ball milling process (10 min); this was equal to  $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . After that, the surface areas tended to decrease, from 4.9 to  $2.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  when the milling times were varied from 10 to 60 min, respectively. It seems that a longer milling process induces an incipient aggregation of the ultimate particles due to the high energy of the process.

Fig. 3 shows the morphology of the  $Li_2CuO_2$  samples before (A and B) and after (C and D) 10 min of ball milling. Although both samples presented similar textural properties, the solid-state  $Li_2CuO_2$  sample appears to present larger particles than the ball milled sample. While the solid-state particle size was around 10 to 20  $\mu\text{m}$ , the ball milled sample image shows the presence of particles with different sizes: 5 to 10  $\mu\text{m}$ , and another fraction of particles of around 0.3 to 0.5  $\mu\text{m}$ . These SEM results are in good agreement with the other microstructural analysis ( $N_2$  adsorption). Hence, these  $Li_2CuO_2$  microstructural variations are expected to induce important improvements in the  $CO_2$  chemisorption process, as has been reported in previous papers for other lithium and sodium ceramics,<sup>25–31,37</sup> where the  $CO_2$  chemisorption is importantly related to the particle size and surface area.

After the structural and microstructural characterization of the  $Li_2CuO_2$  ball milled sample, the  $CO_2$  chemisorption was evaluated dynamically as a function of temperature. According to the literature,  $Li_2CuO_2$  reacts with  $CO_2$  as shown in reaction (1). Here, the  $Li_2CuO_2$  sample ball milled for 10 min was selected for all the  $CO_2$  capture experiments, as it presented the highest surface area. In this case, Fig. 4 shows the thermograms of the  $Li_2CuO_2$  sample prepared by the solid-state reaction and the same sample after the ball milling process in a  $CO_2$  saturated atmosphere.

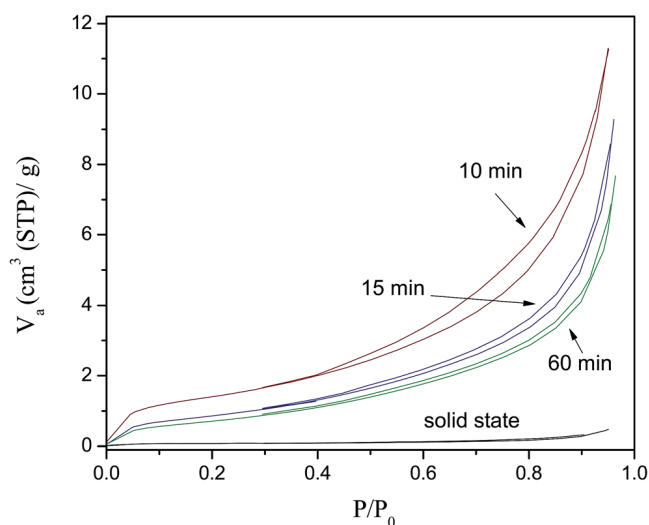


Fig. 2  $N_2$  adsorption–desorption isotherms of pristine  $Li_2CuO_2$  and after different milling times of the dry ball milling process.

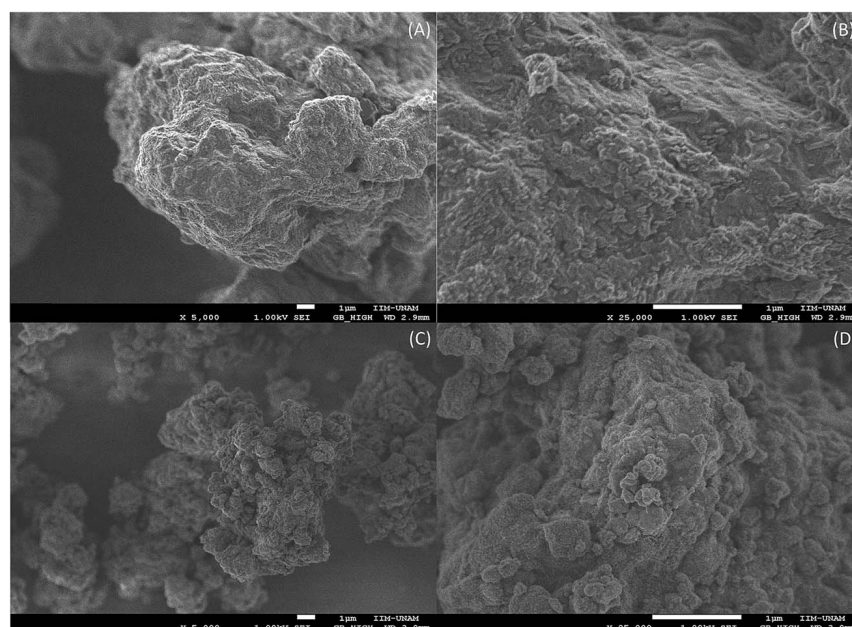


Fig. 3 Secondary electron images of the  $Li_2CuO_2$  solid state sample (A and B) and after 10 minutes of dry ball milling (C and D).

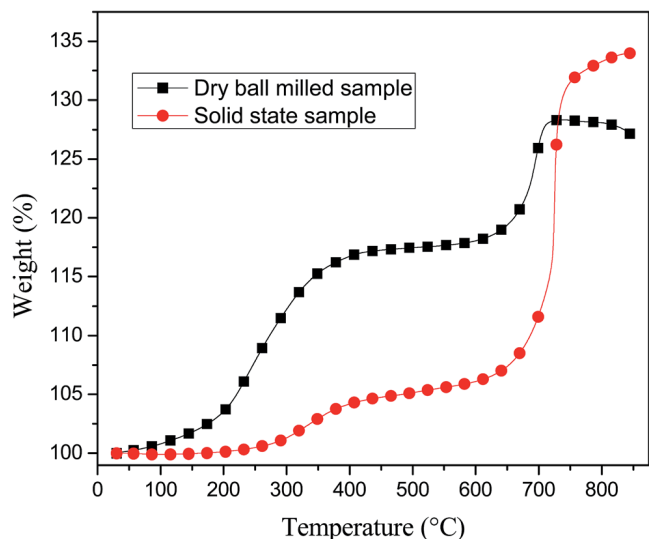


Fig. 4 Dynamic thermogravimetric analysis of solid state  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  dry ball milled for 10 minutes, under a saturated atmosphere of  $\text{CO}_2$  ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ).



The  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  solid state sample exhibited typical carbonation behavior, which is in good agreement with previous reports wherein dynamic thermogravimetric studies were performed.<sup>33–36</sup> This sample presented a double chemisorption process, where the superficial and bulk processes were performed between 250 to 450 and 610 to 740 °C, respectively. The maximum  $\text{CO}_2$  chemisorption was obtained and stabilized at 850 °C, being equal to 34 wt%. This sample did not present any desorption process; nevertheless, it should be pointed out that this is a dynamic process in a  $\text{CO}_2$  saturated atmosphere. In contrast, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ball milled sample showed a significant improvement in its  $\text{CO}_2$  chemisorption at moderate temperatures (100 to 400 °C).

Although the maximum superficial chemisorption temperature was not shifted ( $\sim 400$  °C), the  $\text{CO}_2$  chemisorption temperature range was importantly broadened to lower temperatures; the range of the ball milled sample began at around 80 °C, while the solid state sample only began to chemisorb  $\text{CO}_2$  superficially at 250 °C.

The maximum increase in mass due to superficial chemisorption was equal to 17.3 wt%, which corresponds to more than three times the amount of  $\text{CO}_2$  chemisorbed in the solid-state sample (4.7 wt%). On the other hand, at high temperatures, the  $\text{CO}_2$  chemisorption observed on the ball milled sample was not as high as that on the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  solid state sample. In this case, the maximum  $\text{CO}_2$  chemisorbed was 28.3 wt%, and the thermogram shows the beginning of a  $\text{CO}_2$  desorption process. This may have occurred due to different solid–gas interface saturations; these are modified by the increment of the surface area, which consequently modifies the  $\text{CO}_2$  chemisorption–desorption equilibrium. Similar results

have been obtained in other lithium ceramics once their initial surface areas are improved.<sup>26–31</sup>

Based on these results, it is clearly evident that the microstructural changes have important influence at low and moderate temperatures during the  $\text{CO}_2$  capture process in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Therefore, two different sets of experiments were performed: (1)  $\text{CO}_2$  chemisorption at low-moderate temperatures (30 to 350 °C) under different pressures (up to 2500 kPa) and (2)  $\text{CO}_2$  chemisorption at low temperatures (30 to 80 °C) in the presence of water vapor. These physicochemical variations were selected because it has been reported that alkaline ceramics improve their  $\text{CO}_2$  chemisorption when the  $\text{CO}_2$  pressure is increased<sup>32</sup> and in the presence of water vapor,<sup>19–24</sup> both in the same temperature range; under these conditions, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ball milled sample presented important improvements in comparison to the solid-state sample.

Fig. 5 shows the  $\text{CO}_2$  chemisorption isotherms on the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ball milled sample for 10 min at different temperatures (30 to 350 °C) and moderate pressures (5 to 2500 kPa). Between 30 and 150 °C, the  $\text{CO}_2$  chemisorption was very low ( $\leq 0.2 \text{ mmol g}^{-1}$ ). However, at 200 °C, the  $\text{CO}_2$  chemisorption increased exponentially up to  $2 \text{ mmol g}^{-1}$ , while the pressure only reached 100 kPa. At higher pressures, the  $\text{CO}_2$  capture did not seem to increase. When the temperature was increased between 250 and 350 °C, the  $\text{CO}_2$  capture presented similar exponential behavior, trapping up to  $5.7 \text{ mmol g}^{-1}$  of  $\text{CO}_2$  at 350 °C. For comparison purposes, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  solid-state sample was evaluated at 350 °C. This sample presented the same exponential behavior; however, the  $\text{CO}_2$  trapped was only  $1.7 \text{ mmol g}^{-1}$ , at 600 kPa. Therefore, if the trapped  $\text{CO}_2$  is compared between the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  prepared by solid-state and ball milled processes, it is clearly evident that the microstructurally modified  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  has significantly better  $\text{CO}_2$  capture properties, as it captured more than three times the  $\text{CO}_2$  captured by the solid state sample. Additionally, the amount of  $\text{CO}_2$  captured by the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ball milled sample under these temperature and pressure

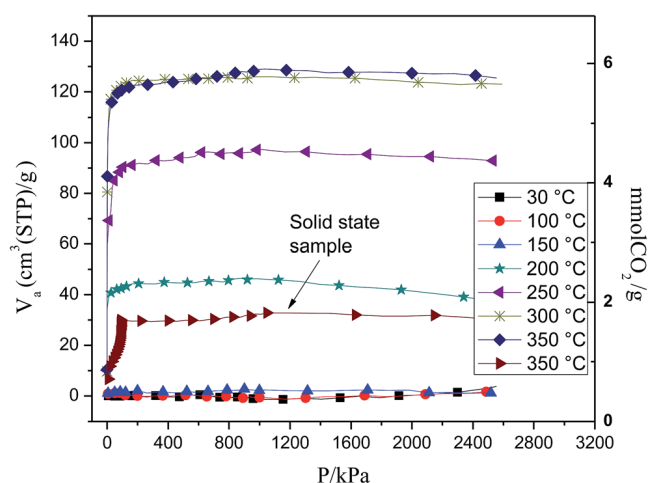


Fig. 5 Moderate-pressure  $\text{CO}_2$  sorption isotherms at different temperatures of solid state  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  dry ball milled for 10 minutes.

conditions in a closed system is substantially higher than those observed in previous studies of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  at atmospheric pressures between 30 and 350 °C,<sup>33–36</sup> where the  $\text{CO}_2$  chemical capture was not higher than 0.5 mmol  $\text{g}^{-1}$ . The highest chemisorption under these physicochemical conditions was achieved at 350 °C with the ball milled sample, corresponding to 63% of the maximum theoretical  $\text{CO}_2$  chemisorption capacity for lithium cuprate. It should be noted that most of the chemisorption process occurred when the pressure reached 100 kPa; at higher pressures, the chemisorption did not increase

significantly. Considering that in this temperature range the diffusion processes are not activated, these results strongly suggest that ball milled  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sample trapped more  $\text{CO}_2$  than the solid-state sample at moderate temperatures because of the surface area and because the chemisorption process occurs in a close system.

In order to confirm that  $\text{CO}_2$  was chemically trapped, the isothermal products were re-characterized using X-ray diffraction (structurally),  $\text{N}_2$  adsorption–desorption, and scanning electron microscopy (microstructurally). Fig. 6 shows the XRD patterns of all the isothermal products. The sample treated at 30 °C did not evidence any kind of structural change, as only the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  diffraction peaks were depicted. Perhaps the most evident change corresponds to an incipient recrystallization process in comparison to the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  XRD pattern obtained after 10 min of ball milling. At higher temperatures, other crystalline phases were detected: copper oxide (CuO) and lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), as expected. The presence of these phases confirmed that  $\text{CO}_2$  was chemically trapped. In other words,  $\text{CO}_2$  was chemisorbed according to reaction (1).

After the XRD characterization, the isotherm products were microstructurally evaluated by  $\text{N}_2$  adsorption–desorption (see complementary data) and scanning electron microscopy (Fig. 7). The  $\text{N}_2$  adsorption–desorption results showed type-II isotherms according to the IUPAC classification,<sup>38</sup> without any kind of hysteresis loop. Moreover, in all the isothermal products, the surface area decreased after the  $\text{CO}_2$  moderate pressure capture process, from 4.9  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ball-milled sample) to 1.9 to 2.7  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  in the isothermal products. These results provide evidence of densification, which should be attributed to both the carbonation and moderate pressure

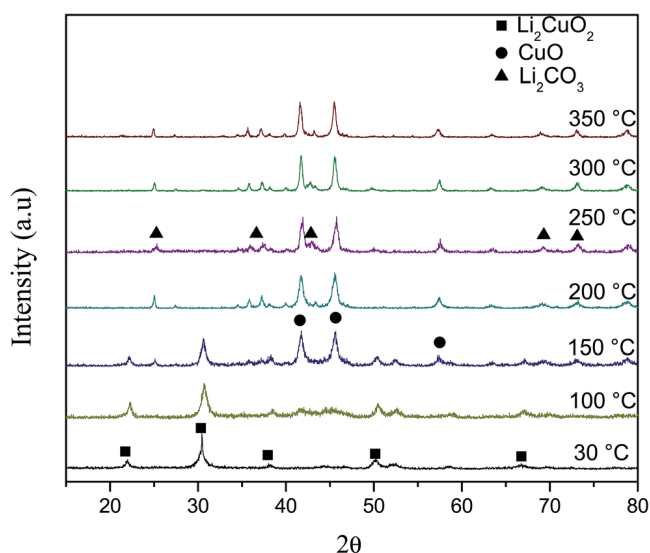


Fig. 6 XRD patterns of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  isothermal products after moderate pressure experiments.

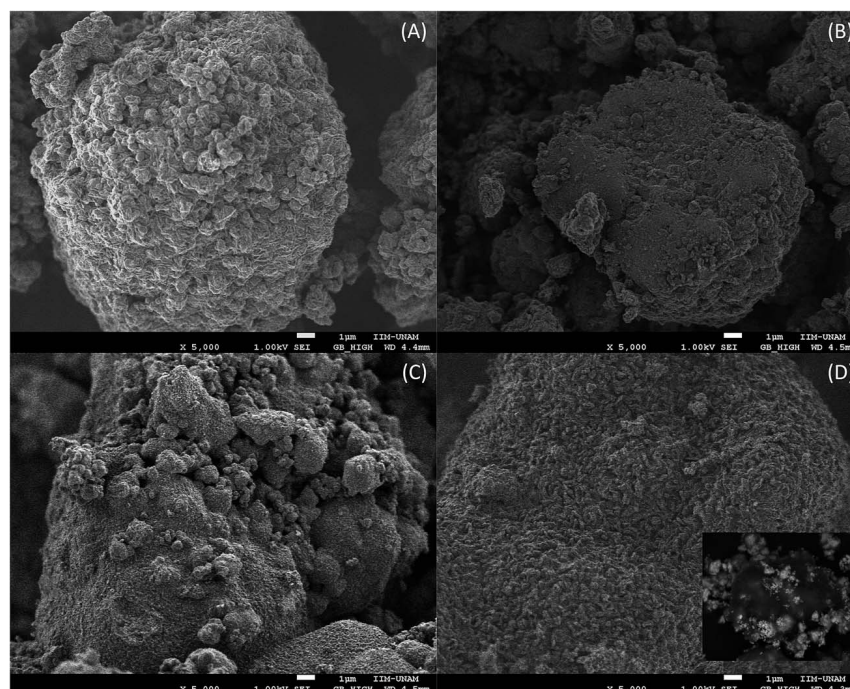


Fig. 7 Secondary electron images of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ball milled moderate pressure isothermal products at different temperatures: (A) 30 °C, (B) 100 °C, (C) 250 °C and (D) 350 °C, whit the corresponding BSE image added as inset.

effects. To complement the CO<sub>2</sub> chemisorption analysis on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> at moderate pressure, the microstructural characterization was completed using SEM. Fig. 7 shows the secondary electron images of the ball milled Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sample after the moderate pressure CO<sub>2</sub> capture process. All the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> product particles presented a dense polyhedral morphology, increasing the particle size from 10 to 40 μm as a function of temperature. This means that particle size increased up to four times after the CO<sub>2</sub> carbonation, due to the moderate pressure effect. Additionally, these large particles presented a well-defined roughness, which seems to be produced by the sintering process and the coalescence of very tiny particles. The backscatter electron image of these particles evidenced the presence of two different phases (see the inset in Fig. 7D), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CuO, which corresponds to the dark and light phases, respectively.<sup>19</sup> For comparison purposes, Fig. 8 shows the morphology evolution of the solid-state Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sample after the CO<sub>2</sub> capture process at moderate pressure and 350 °C. In this case, the final particles grew to 50 μm on average, and the surface showed high densification but without any evident roughness. As was previously shown, the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> solid-state particles were much larger; however, their CO<sub>2</sub> capture was three times smaller than that observed for the ball-milled Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sample. Therefore, the final particle size corresponds to the initial large particles and the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CuO external shell may not have the same texture observed in the case of the ball-milled sample.

In addition, moderate pressure DSC experiments were performed for the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> solid-state and ball milled samples in CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmospheres at a pressure of 2.5 MPa (Fig. 9). Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> presented different P-DSC thermograms, depending on atmosphere (N<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>). Although both atmospheres induced an endothermic trend, in the solid state case, the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> system presented a wide exothermic peak between 250 and 400 °C. This exothermic peak must be related to the CO<sub>2</sub> chemisorption process. In fact, when the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> ball milled sample was tested in 2.5 MPa of CO<sub>2</sub>, the exothermic peak was wider than in the solid-state sample. In this case, the CO<sub>2</sub> chemisorption was evidenced by the exothermic behavior to occur from 70 to 400 °C.

In a previous paper,<sup>19</sup> it was already shown that Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> is able to trap CO<sub>2</sub> chemically at low temperatures in the presence of water vapor, where H<sub>2</sub>O works as a superficial catalytic

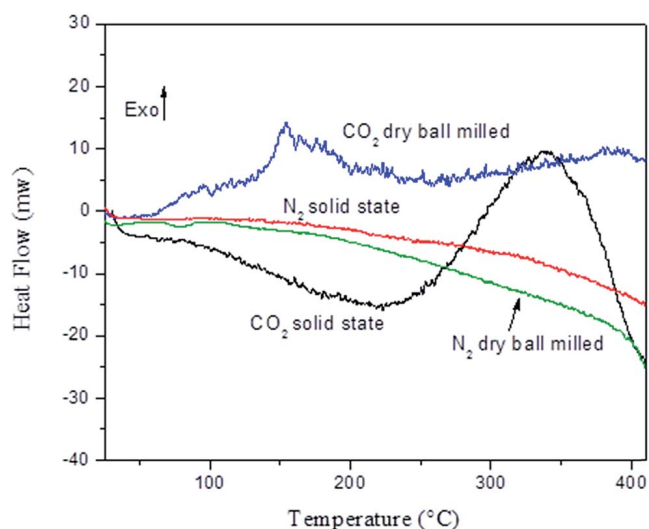


Fig. 9 DSC experiments at 2.5 MPa of pressure of the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> solid state and ball milled samples under N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres.

intermediate, decreasing the activation energy of the CO<sub>2</sub> chemisorption process. Therefore, the ball-milled Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, possessing a larger surface area, is expected to present an interesting CO<sub>2</sub> capture process in the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at low temperatures (30 to 80 °C). Fig. 10 shows different isothermal experiments performed with the ball-milled Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sample. Isothermal experiments were performed at 40, 60 and 80 °C at different relative humidities (RH = 20%, 40%, 60%, and 80%). Independently of temperature, the weight gained increased as a function of RH with growing exponential trends. If these curves are compared to previously reported solid-state isotherms,<sup>19</sup> the ball milled Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> isotherms presented higher weight increments, except at 80 °C. Specifically at 80 °C and 80% RH, the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> solid-state and ball milled samples gained 37.6 and 31.8 wt%, respectively. Therefore, in order to further analyze the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O (hydroxides and water adsorbed) amounts, the isothermal products were analyzed and quantified by decomposition TG analysis. Fig. 11 shows the TG decomposition curves of the isothermal products treated at 80 °C with different RH, where different weight decrements are evidenced. In addition, as example, the derived thermogravimetric (DTG) curve of product treated at 80 °C and 20% RH was included. At low temperature, there is a slight, continuous

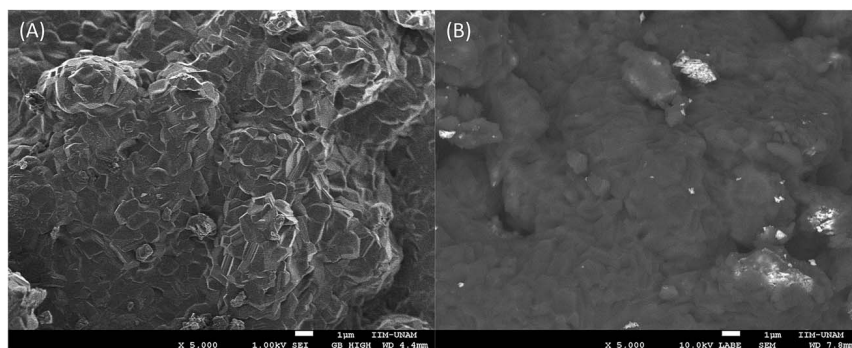


Fig. 8 Secondary (A) and backscattered (B) electron images of the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> solid state sample treated at 350 °C under moderate CO<sub>2</sub> pressure.

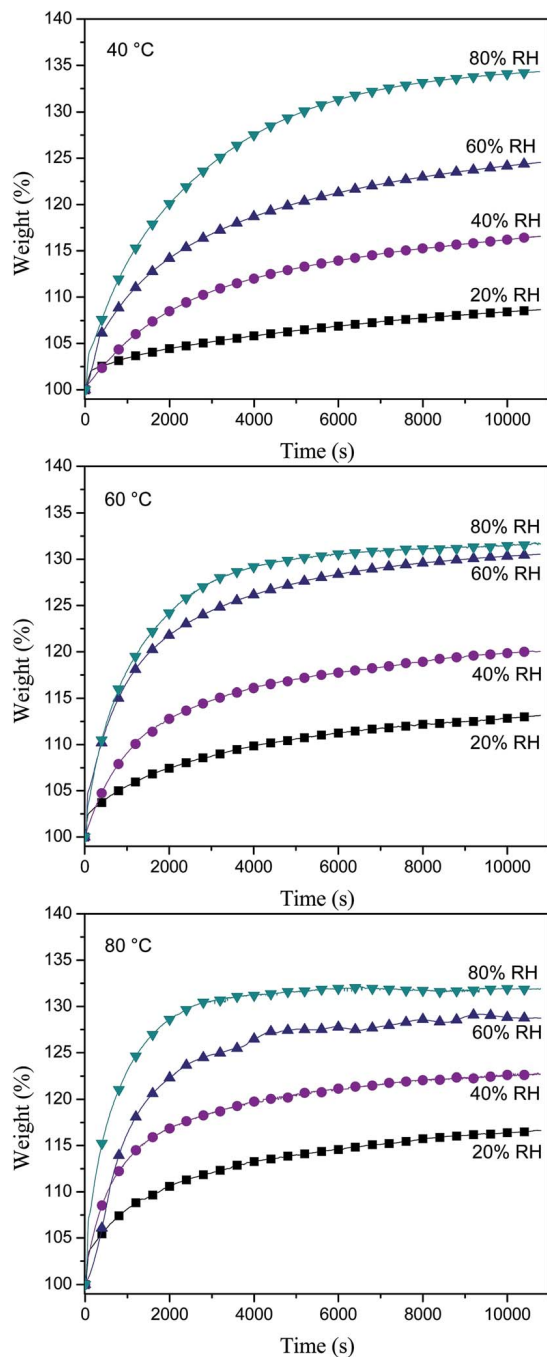


Fig. 10  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  thermogravimetric isotherms performed with the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ball milled sample at different temperatures (40, 60 and 80 °C) and RH (20%, 40%, 60% and 80%).

weight decrement (around 1 to 3 wt%), which corresponds to the evaporation of adsorbed water. Then, between 340 and 440 °C, a dehydroxylation process is produced, as is evident in the DGT curve. In fact, this process was more marked at low RH, which suggests a lower  $\text{CO}_2$  capture, as the lithium atoms are responsible for these hydroxylated species. Finally, at  $T \geq 600$  °C, the main weight loss is produced by the decarbonation process. In the DTG curve, it can be seen that the decarbonation process occurred in two steps, between 580 and 690 °C and

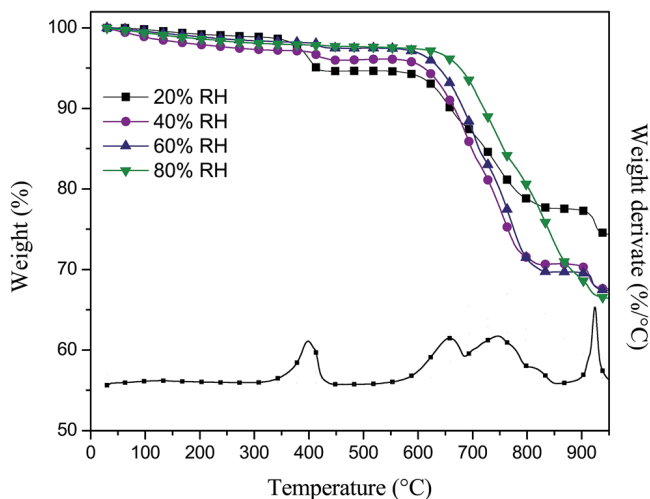


Fig. 11 Decomposition TG curves of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  products treated isothermally at 80 °C and different RH (20% to 80%), and the DTG curve of the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sample treated at 80 °C and 20% RH.

between 690 and 910 °C. This double process can be explained as the superficial and bulk decarbonation processes.

Based on these quantitative results, the  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (hydroxides and water adsorbed) amounts were determined, as shown in Fig. 12. The adsorbed and chemisorbed  $\text{H}_2\text{O}$  basically decrease with temperature. For example, at 80% RH, the amounts of water adsorbed and chemisorbed (as  $-\text{OH}$  species) were 4.2, 3.2 and 2.6 wt% at 40, 60 and 80 °C, respectively. This can be simply explained by the fact that at a higher temperature,  $\text{H}_2\text{O}$  evaporation as well as the reactivity of the hydroxyl species increases, promoting the carbonation process. Conversely, the chemisorbed  $\text{CO}_2$  tended to increase as a function of temperature and RH, where the maximal amounts of  $\text{CO}_2$  captured were 6.1, 6.3 and 6.9  $\text{mmol g}^{-1}$  at 40, 60 and 80 °C, respectively, in 80% RH. If these results are compared to previous reports,<sup>19</sup> the  $\text{CO}_2$  amounts captured at 40 and 60 °C were higher in the

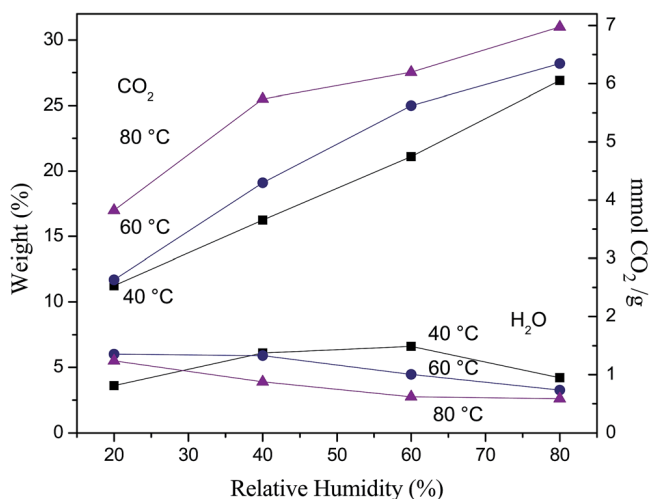


Fig. 12 Quantification of the  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (adsorbed water and surface hydroxylation) desorbed in the TG analyses.

present case (40 to 50%); however, the CO<sub>2</sub> captured at 80 °C did not vary significantly. As in the previous case, the CO<sub>2</sub> capture increments should be attributed to the ceramic hydroxylation process, which promotes the CO<sub>2</sub> reactivity; the increased capture with the ball milled sample compared to the solid state sample is an effect of the surface area.

## 4. Conclusions

Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> was microstructurally modified by a ball milling process, and different CO<sub>2</sub> capture experiments were performed and compared to the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> solid-state sample. The XRD results evidenced that the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> crystalline structure was preserved after the ball milling process; however, the crystallite size, surface area and texture microstructure were modified. Later, the effects of these factors proved to be very important in the CO<sub>2</sub> capture process under different physicochemical conditions. An initial dynamic CO<sub>2</sub> capture experiment showed that these new microstructural features enhanced the CO<sub>2</sub> capture in the following ways, in comparison to the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> solid state sample: (i) the CO<sub>2</sub> chemisorption was significantly shifted to lower temperatures ( $T \geq 80$  °C) and (ii) the efficiency tended to increase.

The Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> microstructural changes were shown to have an important influence at low-moderate temperatures during the CO<sub>2</sub> capture process; additionally, two different kinds of CO<sub>2</sub> capture experiments were performed, with moderate pressure at moderate temperature or at low temperature in the presence of water vapor.

Moderate-pressure CO<sub>2</sub> capture on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> showed that CO<sub>2</sub> is chemisorbed, and much more CO<sub>2</sub> is trapped than that chemisorbed at atmospheric pressure in the same temperature range. In fact, the highest chemisorption under these physicochemical conditions was achieved between 300 and 350 °C, where Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> trapped 5.7 mmol of CO<sub>2</sub> per gram of ceramic (63% of the maximum theoretical CO<sub>2</sub> chemisorption capacity).

Simultaneously, the CO<sub>2</sub> capture, in the presence of water vapor, was evaluated at low temperatures for the ball milled Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sample. As in the previous case, the microstructural modifications enhanced the CO<sub>2</sub> chemisorption. Here, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> was able to chemisorb between 6.1 and 6.9 mmol of CO<sub>2</sub> per gram of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> at temperatures between 40 and 80 °C. All these results strongly suggest that ball milled Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sample trapped more CO<sub>2</sub> under these physicochemical conditions than the solid-state sample because of the microstructural modifications, where the crystallite size, surface area and solid-gas interphase changes enhanced the CO<sub>2</sub> capture. Therefore, all these results strongly suggest that Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> could be considered as a possible CO<sub>2</sub> captor at low-moderate temperatures under different physicochemical conditions, as the CO<sub>2</sub> amounts captured are comparable with other systems and materials. Moreover, in this temperature range, the CO<sub>2</sub> capture is mostly produced by a physisorption process, while in the present case, CO<sub>2</sub> is trapped chemically. Thus, this material may present different possible applications.

## Acknowledgements

This work was financially supported by the projects SENER-CONACYT and PAPIIT-UNAM. H. A. Lara-García thanks CONACYT for their financial support. The authors thank A. Tejeda, D. Cabrero and J. Romero-Ibarra for their technical help.

## References

- 1 S. D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A. G. Russell, Q. Wei and M. Fan, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 22739–22773.
- 2 J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare and Z. Zhong, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3478–3518.
- 3 X. Jiao, H. Li, L. Li, F. Xiao, N. Zhao and W. Wei, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 47012–47020.
- 4 L. Li, N. Zhao, W. Wei and Y. Sun, *Fuel*, 2013, **108**, 112–130.
- 5 S. Choi, J. H. Drese and C. W. Jones, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 796–854.
- 6 X. Lu, D. Jin, S. Wei, Z. Wang, C. An and W. Guo, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 12118–12132.
- 7 K. Nakagawa and T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 1344–1346.
- 8 Q. Xiao, Y. Liu, Y. Zhong and W. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 3838–3842.
- 9 S. Wang, C. An and Q.-H. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3540–3550.
- 10 T. Zhao, E. Ochoa-Fernández, M. Ronning and D. Chen, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3294–3301.
- 11 Y. Duan, H. Pfeiffer, B. Li, I. C. Romero-Ibarra, D. C. Sorescu, D. R. Luebke and J. W. Halley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 13538–13558.
- 12 S. M. Amorim, M. D. Domenico, T. L. P. Dantas, H. J. José and R. F. P. M. Moreira, *Chem. Eng. J.*, 2016, **283**, 388–396.
- 13 M. Seggiani, M. Puccini and S. Vitolo, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011, **5**, 741–748.
- 14 P. V. Subha, B. N. Nair, P. Hareesh, A. P. Mohamed, T. Yamaguchi, K. G. K. Warriar and U. S. Hareesh, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 12792–12798.
- 15 M. Kato, K. Nakagawa, K. Essaki, Y. Maezawa, S. Takeda, R. Kogo and Y. Hagiwara, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, **2**, 467–475.
- 16 F. Durán-Muñoz, I. C. Romero-Ibarra and H. Pfeiffer, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3919–3925.
- 17 A. López-Ortiz, N. G. P. Rivera, A. R. Rojas and D. L. Gutierrez, *Sep. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 3559–3572.
- 18 P. Sánchez-Camacho, I. C. Romero-Ibarra, Y. Duan and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19822–19832.
- 19 H. A. Lara-García, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan and H. Pfeiffer, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 34157–34165.
- 20 J. Fagerlund, J. Highfield and R. Zevenhoven, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 10380–10393.
- 21 L. Martínez-dlCruz and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 9453–9458.
- 22 E. Ochoa-Fernández, T. Zhao, M. Rønning and D. Chen, *J. Environ. Eng.*, 2009, **135**, 397–403.



- 23 R. Rodríguez-Mosqueda and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 13452–13461.
- 24 S. Zhang, Q. Zhang, H. Wang, Y. Ni and Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 17913–17920.
- 25 Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong and W. Zhu, *Chem. Eng. J.*, 2011, **174**, 231–235.
- 26 J. Ortiz-Landeros, C. Gómez-Yáñez and H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 2257–2262.
- 27 H. R. Radfarnia and M. C. Iliuta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 9295–9305.
- 28 H. R. Radfarnia and M. C. Iliuta, *Sep. Purif. Technol.*, 2012, **93**, 98–106.
- 29 M. Khokhani, R. B. Khomane and B. D. Kulkarni, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, **61**, 316–320.
- 30 I. C. Romero-Ibarra, J. Ortiz-Landeros and H. Pfeiffer, *Thermochim. Acta*, 2013, **567**, 118–124.
- 31 A. Yang, H. Wang, W. Li and J. Shi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**, 1818–1821.
- 32 P. R. Díaz-Herrera, M. J. Ramírez-Moreno and H. Pfeiffer, *Chem. Eng. J.*, 2015, **264**, 10–15.
- 33 L. M. Palacios-Romero and H. Pfeiffer, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 862–863.
- 34 L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 193–198.
- 35 Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi and K. Oh-ishi, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 966–967.
- 36 K. Oh-ishi, Y. Matsukura, T. Okumura, Y. Matsunaga and R. Kobayashi, *J. Solid State Chem.*, 2014, **211**, 162–169.
- 37 H. Kim, H. D. Jang and M. Choi, *Chem. Eng. J.*, 2015, **280**, 132–137.
- 38 S. Lowell, J. E. Shields and M. A. Thomas, *Particle Technology Series*, Kluwer Academic Publishers, London, 2004.
- 39 J. Rouquerol, F. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.



# High and efficient $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ - $\text{CO}_2$ chemisorption using different partial pressures and enhancement produced by the oxygen addition

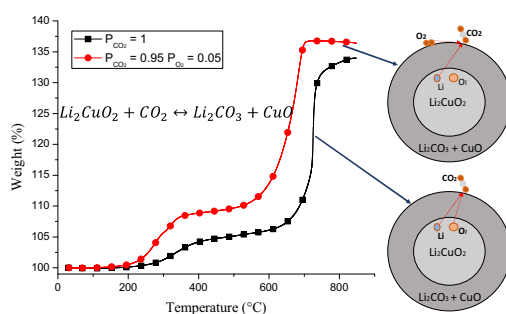
Hugo A. Lara-García, Heriberto Pfeiffer\*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510 Ciudad de México, Mexico

## HIGHLIGHTS

- $\text{CO}_2$  partial pressure does not affect the  $\text{CO}_2$  chemisorption.
- Oxygen addition highly improve the  $\text{CO}_2$  chemisorption kinetics.
- $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  can be used cyclically in the  $\text{CO}_2$  carbonation-decarbonation process.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 14 September 2016  
Received in revised form 3 November 2016  
Accepted 5 November 2016  
Available online 8 November 2016

### Keywords:

Lithium cuprate  
 $\text{CO}_2$  capture  
Chemisorption

## ABSTRACT

$\text{CO}_2$  chemisorption in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  was studied under different  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  partial pressures, through thermogravimetric analysis. Results showed that using low  $P_{\text{CO}_2}$  (0.05–0.2) did not impact in the final  $\text{CO}_2$  chemisorption, in comparison to the  $P_{\text{CO}_2} = 1$ . When oxygen was added to the flow ( $P_{\text{O}_2}$  between 0.03 and 0.2) the  $\text{CO}_2$  chemisorption presented different modifications: The  $\text{CO}_2$  chemisorption is produced at lower temperatures; the  $\text{CO}_2$  carbonation kinetics is improved and the material is able to perform  $\text{CO}_2$  carbonation-decarbonation cycles.  $\text{CO}_2$  chemisorption kinetic parameters were determined assuming a first order reaction between 450 and 750 °C, where  $k$  and  $\Delta H^\ddagger$  values confirmed that  $\text{CO}_2$  carbonation on  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is importantly enhanced with oxygen addition. If oxygen is not present in the flow gas, it has to be released from the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  crystalline structure to complete the carbonation process, while if oxygen is supplied in the flow gas the carbonation process is strongly facilitated, as the carbonation does not depend on the oxygen crystalline diffusion. Additionally, results evidenced that  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  recrystallization, during the cyclic process, is performed by a different reaction mechanism. During the decarbonation process, partial lithium reincorporation, to the cuprate phase, produces  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ . The formation of this secondary phase ( $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ ) implies a partial copper oxidation, which must be induced by the  $P_{\text{O}_2}$ . When a total decarbonation is produced,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  is totally recovered.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Carbon capture and storage (CCS) technology is one of the most promising ways to reduce the emission of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ).

Nowadays, the global warming is one of the most threatening problems in the world, where  $\text{CO}_2$  is the major emitted greenhouse gas (GHG).  $\text{CO}_2$  is emitted into the atmosphere through numerous processes, but fossil-fuel-burning power plants are the largest anthropogenic emission sources globally. In this regard three main strategies are generally available for  $\text{CO}_2$  capture and storage; post-combustion, pre-combustion and oxyfuel combustions, and their specific application depends on the concentrations of  $\text{CO}_2$  gas

\* Corresponding author.

E-mail address: [pfeiffer@iim.unam.mx](mailto:pfeiffer@iim.unam.mx) (H. Pfeiffer).

pressure [1–4]. Pre-combustion systems basically separate the CO<sub>2</sub> from the flue [5,6]. Post-combustion capture involves separating the CO<sub>2</sub> from other exhaust gases after combustion of the fossil fuel. Typical post-combustion flow gases contain approximately N<sub>2</sub> (65–75%), CO<sub>2</sub> (7–15%), O<sub>2</sub> (2–12%), H<sub>2</sub>O (5–15%) and smaller concentrations of other polluting species [7]. Oxyfuel combustion technology involves the combustion of coal with the use of pure oxygen. Therefore, the major composition of the flue gases is CO<sub>2</sub>, water, particulates and SO<sub>2</sub>. The concentration of carbon dioxide is major in the oxyfuel process that the others [3,5,8].

Among these processes, several materials have been studied as CO<sub>2</sub> captors and some of them are used now in the industry. Nevertheless, all these materials may present several disadvantages such as saturation, corrosion, etc [1,4,9]. Numerous factors describe the quality or utility of CO<sub>2</sub> captors; fast sorption and desorption kinetics, large sorption capacities, infinite regenerability and stability, and a wide range of operating temperatures [9]. One of the most studied materials, for high temperature CO<sub>2</sub> capture, are the alkaline ceramics. It has been proved that this kind of materials exhibits some of the CO<sub>2</sub> capture properties described above [10–16]. However, most of the reports presented for these ceramics were performed under a saturated CO<sub>2</sub> atmosphere, which is far from the real industrial CO<sub>2</sub> concentrations. However, there are some reports using alkaline ceramics as CO<sub>2</sub> captors under non-saturated CO<sub>2</sub> atmospheres (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>), for example; sodium and lithium zirconates (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) [10,17–20], lithium silicates (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> and Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>) [11,21,22] and lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) [23]. Most of these reports mentioned that CO<sub>2</sub> chemisorption tends to importantly decrease when CO<sub>2</sub> partial pressure decreases. Nevertheless, the CO<sub>2</sub> chemisorption ability of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> does not seem to present any important variation on the CO<sub>2</sub> capture process, even using P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.05 [23]. However this result was only analyzed dynamically. Thus, it is necessary to perform a deeper study. Additionally, lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) has been reported as a material able to trap chemically CO<sub>2</sub> with saturated atmospheres according to the reaction (1), in a wide range of temperatures (40–750 °C) under different physicochemical conditions [23–29].



Among the alkaline ceramics studied as possible CO<sub>2</sub> captors it has been proposed different models to explain their reaction mechanism. Most of these reports assumed that the chemisorption process is composed of two main steps; i) the CO<sub>2</sub> superficial chemisorption and ii) the CO<sub>2</sub> bulk chemisorption controlled by ion-diffusion, meaning that once CO<sub>2</sub> reacts with the ceramic on the solid surface forming an external shell of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CuO (for the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> case). Thus, Li<sup>1+</sup> and O<sup>2-</sup> ions have to diffuse through the product layer in order to continue the carbonation process [30]. Most of these studies mention that ion diffusion seems limit the whole reaction process. However, there is only one reported including oxygen into the flow gas. The Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system described that the activation enthalpy (ΔH<sup>‡</sup>) of the CO<sub>2</sub> bulk chemisorption process is reduced when oxygen is added into the gas flow [31], indicating that oxygen addition somehow helps to the CO<sub>2</sub> chemisorption in that case. Therefore, the aim of this work was to study, dynamic and isothermally, the CO<sub>2</sub> chemisorption and cyclability in the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> under different partial pressure of carbon dioxide, in the absence or presence of oxygen. The present analysis should help to elucidate the use of this material into a more realistic combustion flow gas.

## 2. Experimental section

Lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) was synthesized *via* solid-state method. Lithium oxide (Li<sub>2</sub>O, Aldrich) and copper oxide (CuO,

Acros Organics) were mixed mechanically. The mixture was prepared using a lithium excess of 10 wt%, based on the stoichiometric lithium content on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Then, the powders were calcined at 800 °C for 6 h in air. The Lithium cuprate structural and microstructural properties were analyzed as it was described in a previous paper (data not shown) [27].

To evaluate CO<sub>2</sub> chemisorption under different partial pressure of CO<sub>2</sub> and the effect of the oxygen addition in the flow a thermobalance (TA Instruments, model Q500SA) was used, where various dynamic and isothermal experiments were carried out. The experiments were performed using different gas mixtures of CO<sub>2</sub> (Praxair, grade 3), O<sub>2</sub> (Praxair, grade 2.6) and N<sub>2</sub> (Praxair, grade 4.8) as balance and carrier gas with a total flow rate of 60 mL/min. Mixtures were performed into a digital gas mixer (CHEM flow, Microtrac-Bel). Initially, the samples were dynamically heated from 30 to 850 °C at a heating rate of 5 °C/min using different CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> gas mixtures, where the P<sub>CO<sub>2</sub></sub> varied between 0.05 and 1, while P<sub>O<sub>2</sub></sub> was varied between 0.03 and 0.2. For the isothermal analysis samples were heated to the desired temperature (between 450 and 750 °C) under a N<sub>2</sub> flow. Then, when each sample reached the corresponding temperature, the gas flow was switched from N<sub>2</sub> to the corresponding gas mixture.

The Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> cyclability experiments were performed at 700 °C using the following partial pressures; P<sub>CO<sub>2</sub></sub>:P<sub>O<sub>2</sub></sub>:P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0.2:0.05:0.75 for the chemisorption and P<sub>O<sub>2</sub></sub>:P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0.05:0.95 for the desorption processes. As desorption process resulted to be slower than sorption one, the cyclability experiments were evaluated for 1 and 2 h for sorption and desorption processes, respectively. Finally, some cyclic products were analyzed by X-ray diffraction (XRD) using an equipment D8 Advance from Bruker.

## 3. Results and discussion

Dynamic TG curves of the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> system, using different P<sub>CO<sub>2</sub></sub> are shown in the Fig. 1. Initially, for the CO<sub>2</sub> saturated atmosphere case (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1.0), the thermogram presented the typical behavior according to previous Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> reports and other lithium ceramics [23–29]. First, between 250 and 500 °C the sample weight increased by 6 wt%. Here, a superficial reaction occurs, where an external lithium carbonate and CuO shell is formed over the surface of the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> ceramic particles. Then, the thermogram presented a slight weight increase up to 640 °C where a second CO<sub>2</sub>

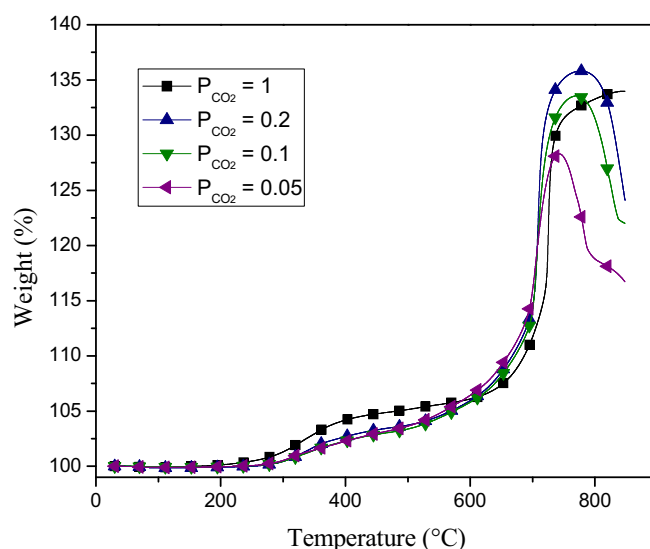
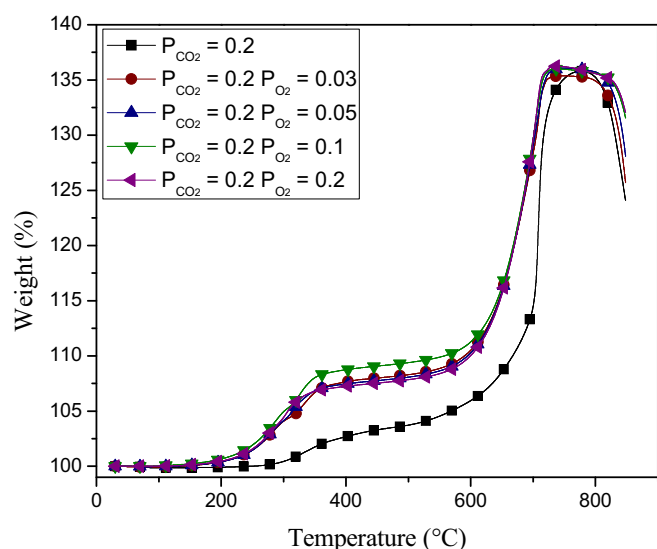


Fig. 1. Dynamic thermogravimetric analysis of the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sample using different P<sub>CO<sub>2</sub></sub> (0.05, 0.1, 0.2 and 1.0).

chemisorption process began. Between 650 and 840 °C the sample gained 28 wt%. Thus, the total weight increased by 34 wt%. In this temperature range, temperature increases sufficiently and the lithium and oxygen diffusion processes are activated (see [reaction 1](#)). Therefore, the reaction continues through the bulk of the material completing the CO<sub>2</sub> capture.

When the CO<sub>2</sub> capture was performed using different partial pressures (0.05, 0.1 and 0.2), thermograms presented similar trends than that observed at  $P_{\text{CO}_2} = 1.0$ . In fact, there were only small quantitative differences when the CO<sub>2</sub> concentration was reduced: 1) At moderate temperatures the superficial reaction seemed to be slightly reduced, from 6 wt% to ~4 wt% for the CO<sub>2</sub> saturated and partial pressures experiments, respectively; 2) The bulk CO<sub>2</sub> capture was shifted to lower temperatures in around 30 °C, from 710 to 680 °C, for the CO<sub>2</sub> saturated and partial pressures experiments, respectively; and 3) The CO<sub>2</sub> desorption process was evidenced at lower temperatures for the partial pressure systems. All these changes can be attributed to variations in the CO<sub>2</sub> sorption-desorption equilibrium produced by the CO<sub>2</sub> partial pressure modifications. Nevertheless, something else must be pointed out, qualitatively, the CO<sub>2</sub> captured were not so different even at a  $P_{\text{CO}_2} = 0.05$ , from the saturated experiment ( $P_{\text{CO}_2} = 1.0$ ).

As it was shown, the  $P_{\text{CO}_2}$  partial pressure does not seem to modify the CO<sub>2</sub> capture process on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, which is in good agreement with a previous report [23]. In addition, it has been already mentioned that Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> carbonation process involves the lithium reaction and diffusion, but oxygen as well. Therefore, a second set of dynamic TG experiments were performed using different  $P_{\text{O}_2}$  (0.03, 0.05, 0.1 and 0.2, see [Fig. 2](#)). These experiments were performed using a  $P_{\text{CO}_2}$  of 0.2, which may resemble a CO<sub>2</sub> concentration in different combustion flow gases. As it could be expected, thermograms presented the same general trend. However, a very important difference was observed. In the oxygen presence, the CO<sub>2</sub> superficial chemisorption was highly enhanced and the CO<sub>2</sub> chemisorptions were shifted to lower temperatures. The CO<sub>2</sub> superficial process was observed at 180 °C, if oxygen was present in the gas mixture, in comparison to 280 °C (temperature where CO<sub>2</sub> superficial process began in absence of oxygen). Moreover, the maximum weight increment observed in the CO<sub>2</sub> superficial process, without oxygen was 5 wt%, while the experiments in the presence of oxygen double the weight increments (~10 wt%). It should be mentioned that this variation was observed indepen-



**Fig. 2.** Dynamic thermogravimetric analysis of the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sample into a  $P_{\text{CO}_2} = 0.2$  and different  $P_{\text{O}_2}$  (0.03, 0.1 and 0.2).

dently of the  $P_{\text{O}_2}$  used. Later, the CO<sub>2</sub> bulk chemisorption was shifted from 710 to 650 °C, in the oxygen presence. It means that in the oxygen presence the bulk CO<sub>2</sub> chemisorption is active at a lower temperature than in the oxygen absence. As a deeper analysis, [Fig. 3](#) shows two specific comparison cases, where the oxygen effect is more than evident. [Fig. 3-A](#) shows the dynamic thermograms when the  $P_{\text{CO}_2}$  was equal to 0.2, in the absence and presence of oxygen ( $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ). Under these physicochemical conditions CO<sub>2</sub> superficial process began at 280 and 180 °C, in the absence and presence of oxygen, respectively. It means that the oxygen reduces, in 100 °C, the CO<sub>2</sub> superficial chemisorption. Moreover, the amount of CO<sub>2</sub> captured was increased as well, from 5 to 10 wt% in the oxygen presence. In the second case ([Fig. 3-B](#)), dynamic TG of saturated CO<sub>2</sub> atmospheres are presented in absence and presence of oxygen ( $P_{\text{CO}_2} = 0.95$  and  $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ). Although the gas flow was CO<sub>2</sub> saturated, oxygen enhanced, again, the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> carbonation. Here, the CO<sub>2</sub> superficial chemisorption process was very similar than in the previous case. However, the bulk CO<sub>2</sub> chemisorption was shifted, to lower temperatures, in more than 100 °C between 590 and 650 °C. All these results clearly show that oxygen enhances, at least qualitatively, the CO<sub>2</sub> chemisorption in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> at superficial and bulk levels. It must be pointed out that pure oxygen flows does not produce any weight change in the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (data not shown). These initial qualitative results clearly show that oxygen addition importantly improves the CO<sub>2</sub> capture at different CO<sub>2</sub> chemisorption steps, at the surface and during the bulk processes. Therefore, in order to further understand the CO<sub>2</sub> chemisorption reaction and mechanism different analyses were performed in the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> systems, varying the gas partial pressures.

[Figs. 4 and 5](#) show different isothermal experiments performed at specific  $P_{\text{CO}_2}$  and  $P_{\text{O}_2}$ . Initially, two different sets of isothermal experiments were performed under saturated CO<sub>2</sub> atmospheres;  $P_{\text{CO}_2} = 1.0$  ([Fig. 4-A](#)) and  $P_{\text{CO}_2}$ - $P_{\text{O}_2} = 0.95$ - $0.05$  ([Fig. 4-B](#)). In both cases, isotherms presented growing exponential behaviors, chemisorbing more CO<sub>2</sub> as a function of temperature, as it could be expected. However, from these isotherms it is clearly evident that oxygen addition, into a saturated CO<sub>2</sub> atmosphere, improves the rate and final CO<sub>2</sub> chemisorptions. For example, at 450 °C the final weight increments in absence and presence of oxygen were 1 and 5 wt%. Similar effects were observed in the whole temperature range, where finally at 750 °C the weight increments were 38 and 35 wt%, with and without oxygen, respectively. Moreover, the initial reaction rate was clearly improved, as it is evidenced from the first couple of minutes of each isotherm; after 100 s of reaction the isotherm without oxygen gained 23.9 wt% while in presence of oxygen the weight increment was 35.6 wt%.

Based on the previous isothermal results, two new set of experiments were performed using a  $P_{\text{CO}_2}$  of 0.2 in the presence and absence of the same  $P_{\text{O}_2}$  ([Fig. 5](#)). As in the CO<sub>2</sub> saturated atmosphere, isotherms presented growing exponential behaviors, chemisorbing more CO<sub>2</sub> as a function of temperature, but in these cases the chemisorption-desorption equilibrium seem to be modified. Isotherms performed with  $P_{\text{CO}_2}$  of 0.2 and without oxygen, presented a growing trend as a function of temperature between 450 and 700 °C, capturing approximately 5 and 35 wt%, respectively. However, the isotherm performed at 750 °C only chemisorbed 25 wt%. This isotherm did presented the fastest CO<sub>2</sub> carbonation rate at short time (between 0 and 400 s), but after that time a partial CO<sub>2</sub> desorption process was evidenced. As it could be expected, CO<sub>2</sub> chemisorption-desorption equilibrium was shifted to lower temperatures due to the  $P_{\text{CO}_2}$ , in comparison to the CO<sub>2</sub> saturated isotherms previously described. Then, when oxygen was added ( $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ) the CO<sub>2</sub> isotherms ( $P_{\text{CO}_2} = 0.2$ ) presented higher weight increments and the CO<sub>2</sub> chemisorption-desorption equilibrium shift to lower temperatures was not present. Here,

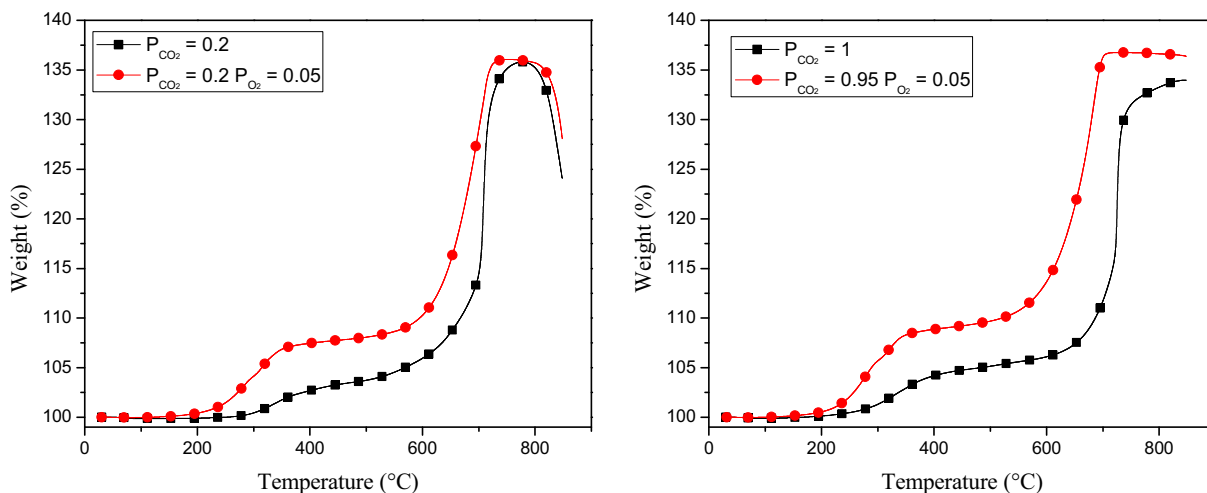


Fig. 3. Comparison of two specific cases of dynamic TG analysis: A)  $P_{CO_2} = 0.2$  with and without oxygen; B)  $CO_2$  saturated atmosphere with and without oxygen.

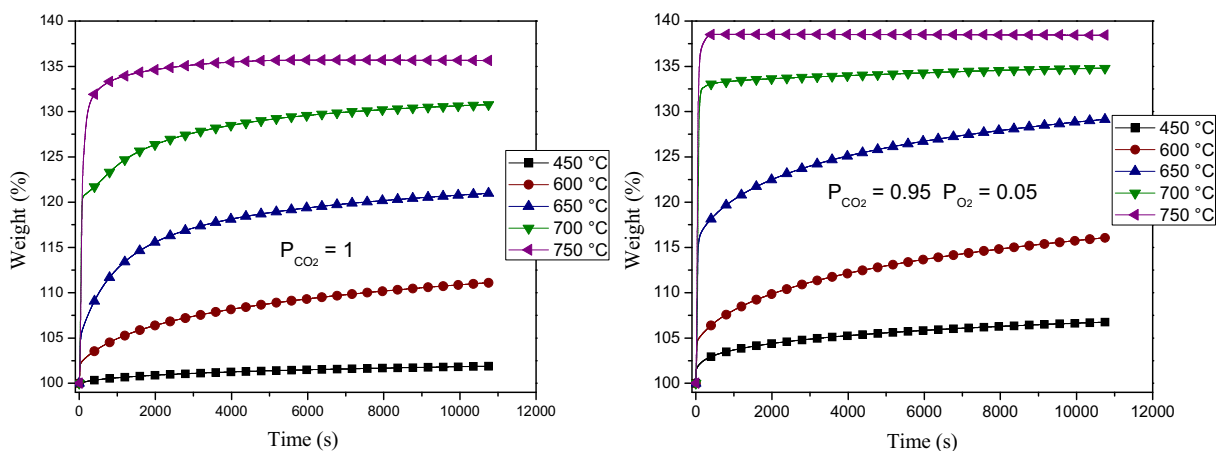


Fig. 4. Chemisorption thermogravimetric isotherms performed with  $CO_2$  saturated atmospheres in the absence and presence of  $O_2$ .

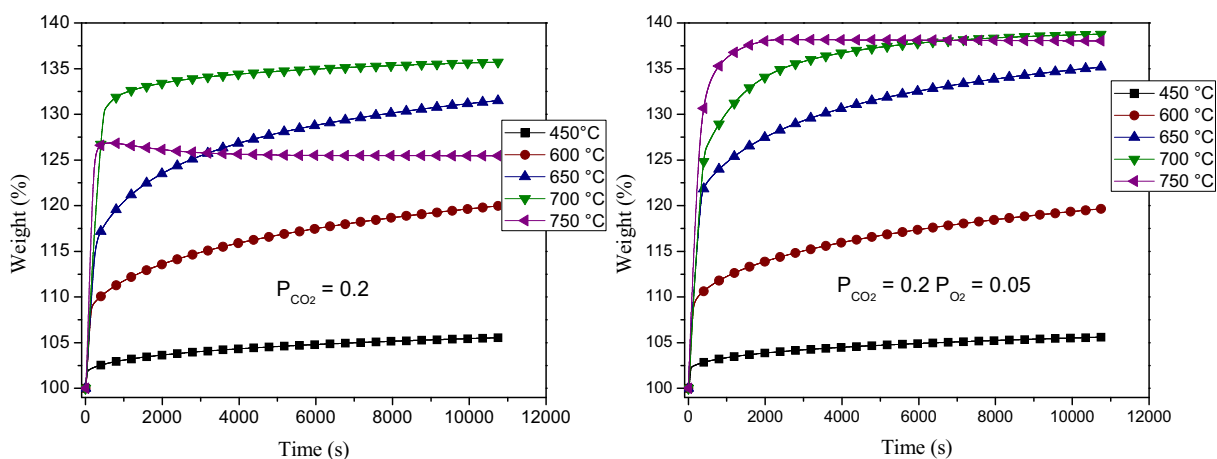


Fig. 5. Chemisorption thermogravimetric isotherms performed with  $P_{CO_2} = 0.2$  and  $P_{CO_2} = 0.2$  and  $P_{O_2} = 0.05$ .

the final weight increments at 450 and 600 °C did not seem to present variation due to the oxygen addition. Nevertheless, at higher temperatures (650–750 °C) the final weights did increase by the oxygen addition. The three final weights at 650, 700 and 750 °C in the absence of oxygen were 32, 35 and 25 wt%, while in the oxy-

gen presence the final weights were 35, 38 and 37.5 wt%. As the  $CO_2$  chemisorption rate seems to be faster in the oxygen presence, the  $CO_2$  desorption is kinetically reduced. All these results confirmed that oxygen addition does enhance the  $CO_2$  chemisorption process in  $Li_2CuO_2$ . In fact this enhancement must be attributed

**Table 1**

Table 1. Kinetic constant values obtained from the first order reaction model for the CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> into a CO<sub>2</sub> saturated atmosphere, in the oxygen absence ( $k_{\text{CO}_2}$ ) or presence ( $k_{\text{CO}_2\text{-O}_2}$ ).

T (°C)	$k_{\text{CO}_2}$ (1/s)	R <sup>2</sup>	$k_{\text{CO}_2\text{-O}_2}$ (1/s)	R <sup>2</sup>
450	$2.24 \times 10^{-5}$	0.9991	$2.88 \times 10^{-3}$	0.9849
600	$9.47 \times 10^{-4}$	0.9632	$2.49 \times 10^{-3}$	0.9962
650	$1.61 \times 10^{-3}$	0.9612	$2.62 \times 10^{-3}$	0.9848
700	$1.97 \times 10^{-3}$	0.9647	$3.49 \times 10^{-3}$	0.9971
750	$2.23 \times 10^{-3}$	0.9815	$5.49 \times 10^{-3}$	0.9809

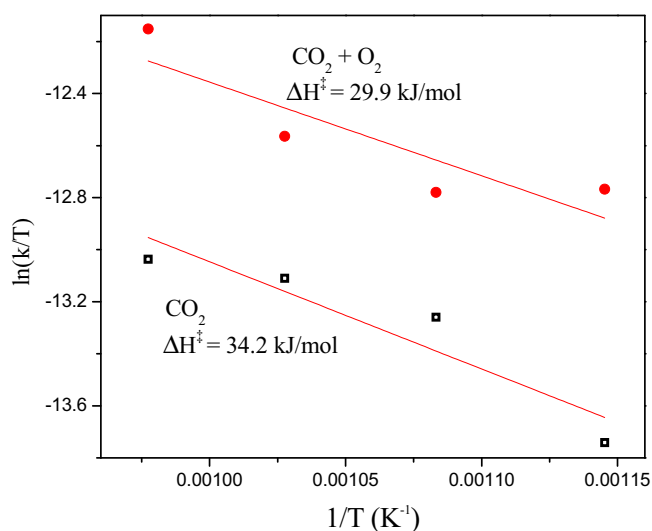


Fig. 6. Eyring-type plot of  $\ln(k/T)$  vs  $1/T$  for data obtained assuming a first-order reaction of  $[\text{Li}_2\text{CuO}_2]$ .

to the oxygen accessibility during the reaction process instead oxygen lattice atoms must diffuse and react with CO<sub>2</sub> to produce Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. These reaction rates and mechanism are further supported and described below.

To further analyze the isothermal curves shown in Fig. 4, these data were fitted to a first-order reaction model [32]. This model was selected because there are several processes involved in this reaction mechanism, for example different CO<sub>2</sub> chemisorption processes and the addition of the oxygen into the flow. Therefore, it was not possible to fit the data to the exponential model [32–34]. However, during the first moments of the CO<sub>2</sub> chemisorption process, it can be assumed that a first-order reaction occurred with respect to Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> surface particles because CO<sub>2</sub> was present in excess ( $P_{\text{CO}_2}$  of 1 or 0.95). Therefore, the rate law can be described as:

$$\ln[\text{Li}_2\text{CuO}_2] = -kt \quad (2)$$

where  $k$  is the reaction rate constant,  $t$  is the time, and  $[\text{Li}_2\text{CuO}_2]$  is the molar concentration of the unreacted ceramic. Assuming a superficial Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> carbonation reaction, data presented linear trends over a very short time periods (~15 s). Table 1 shows the  $k$  values obtained for both isothermal sets, in presence or absence of oxygen. In the oxygen absence,  $k_{\text{CO}_2}$  values tend to increase between 450 and 750 °C. On the other hand,  $k_{\text{CO}_2\text{-O}_2}$  decrease between 450 and 600 °C, but after that,  $k_{\text{CO}_2\text{-O}_2}$  values tend to increase. However, the  $k$  values for the CO<sub>2</sub> chemisorption in presence of oxygen are always higher than those obtained in the oxygen absence ( $k_{\text{CO}_2\text{-O}_2} > k_{\text{CO}_2}$ ). It means that oxygen improves the reaction kinetics. Moreover, using Eyring's model (Eq. (3)) for heterogeneous reactions, the activation enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ , Fig. 6) could be determined.

$$\ln(k/T) = (\Delta H^\ddagger/RT) + (\Delta S^\ddagger/R) + C \quad (3)$$

where  $R$  is the universal gas constant and  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  correspond to the activation enthalpy and entropy, respectively.

To obtain  $\Delta H^\ddagger$  in both cases, it was used the temperature range between 600 and 750 °C, since in a previous report of lithium cuprate,  $\Delta H^\ddagger$  could not be determined at temperatures below 600 °C, due to other thermodynamic or diffusion factors are influencing the reaction [25].  $\Delta H^\ddagger$  value in presence or absence of oxygen were 29.9 and 34.2 kJ/mol, respectively. Hence, the oxygen addition tends to decrease, slightly, the CO<sub>2</sub> chemisorption temperature dependence. Additionally,  $\Delta H^\ddagger$  values are in the range of the same range than those reported for other alkaline ceramics [32]. All this results confirms that addition of oxygen enhances the CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium cuprate.

After the isothermal analysis, the CO<sub>2</sub> chemisorption was evaluated cyclically under  $P_{\text{CO}_2}$  and  $P_{\text{O}_2}$  of 0.2 and 0.05, respectively. The chemisorption process was performed at 700 °C for 1 h, while desorptions were conducted at 700 °C for 1 or 2 h into a N<sub>2</sub> flow with the same oxygen addition ( $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ), otherwise the desorption process was not produced (Fig. 7). In both cyclic experiments the first CO<sub>2</sub> chemisorption reached 33–35 wt%, meaning an 85% of efficiency. However, when the desorption process was limited to one hour (Fig. 7-A) the sample did not completely the decarbonation process. In this case, only half of the initial CO<sub>2</sub>, previously trapped, was desorbed. Then, in the subsequent cycles, the CO<sub>2</sub> chemisorption was limited to half of the initial CO<sub>2</sub> captured, although the procedure was stable. Therefore, in the second cyclic experiment desorption process was set to two hours (Fig. 7-B). Under this condition, the desorption process went almost to completion, as 85–88% of the initial CO<sub>2</sub> trapped was desorbed. Again, using two hours of desorption cycles presented a very good stability. The total CO<sub>2</sub> cycled and the stability of these cycles is shown on the Fig. 7-C, where it is clear that around 4 or 6 mmol<sub>CO2</sub>/gr<sub>ceram</sub> can be cycled under low  $P_{\text{CO}_2}$  and in the presence of small amounts of oxygen, depending on the desorption time.

In order to further understand the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> chemisorption process in the presence of oxygen, the final cyclic products were analyzed by XRD. These results are presented in the Fig. 8, where the initial Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> was included for comparison purposes. The cyclic products were analyzed by XRD after one or two hours of desorption. The XRD pattern of the two hours desorption cyclic product showed the presence of different crystalline phases (Fig. 8-b); Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (22-1141 PDF file), Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (42-0477 PDF file) and CuO (48-1548 PDF file). The formation of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CuO are in good agreement with the CO<sub>2</sub> chemisorption proposed in the reaction 1. Moreover, as it is a partially desorbed product, their presence is justified. On the other hand, the presence of Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase indicates that Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> recrystallizes through intermediate crystalline phases. To prove this hypothesis, a total desorbed cycle experiment was analyzed via XRD. In this case the XRD pattern fitted very well with the 20-0623 PDF file, corresponding to Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. This result confirms the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> carbonation and subsequent decarbonation processes, where the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> is recovered through an intermediate; Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Cyclic results indicates that Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> can be regenerated using oxygen, observing similar desorption temperatures than other

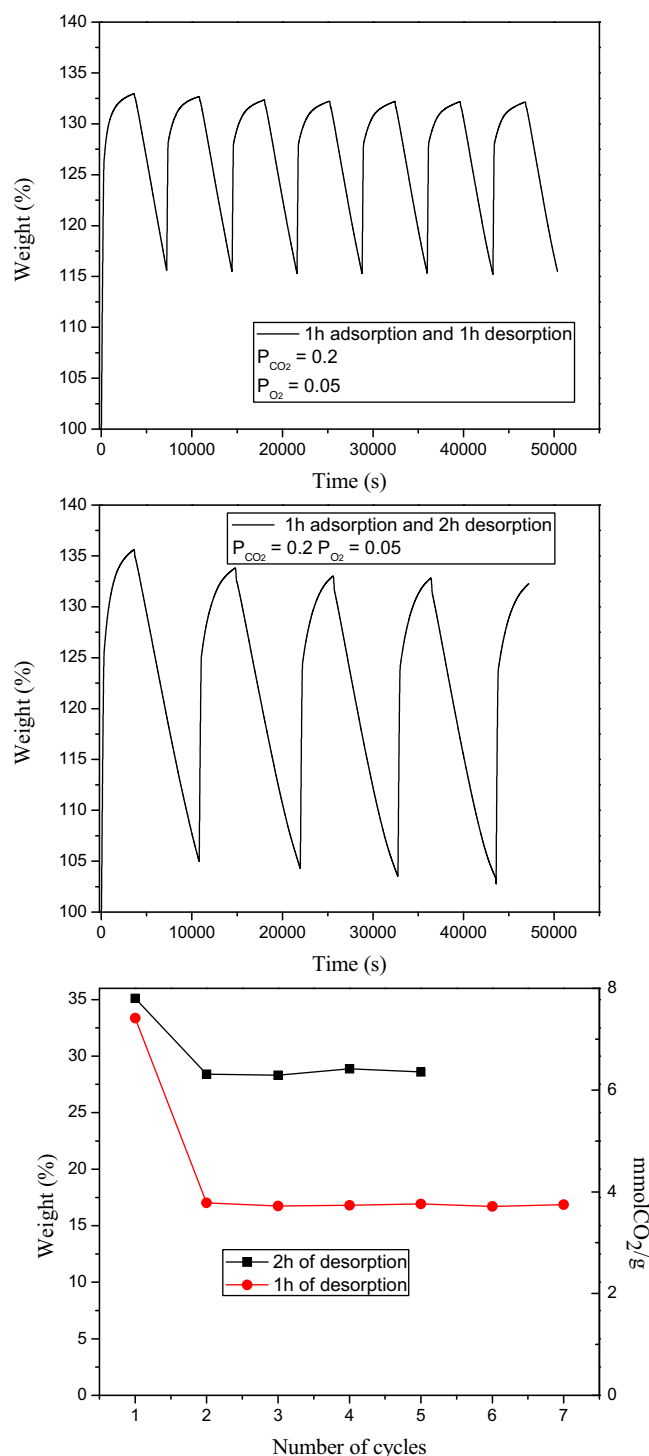


Fig. 7. Cyclability experiments performed with  $P_{\text{CO}_2} = 0.2$  and  $P_{\text{O}_2} = 0.05$ , using different desorption times; 1 h (a), 2 h (b) and cycle efficiency (c).

alkaline ceramics, such as  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (550–800 °C) [35],  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  (750 °C) [36], and  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (600–850 °C) [33,36,37]. In any case, the use of oxygen shows the desorption viability in this material, which suggests that other alkaline ceramics may be benefited by using oxygen during the cyclic desorption process.

Based in all these results the following reaction mechanism can be proposed for the  $\text{CO}_2$  chemisorption on  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  in the oxygen absence or presence. In both cases,  $\text{CO}_2$  must initially interact with the lithium atoms of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , through an acid-base interaction.

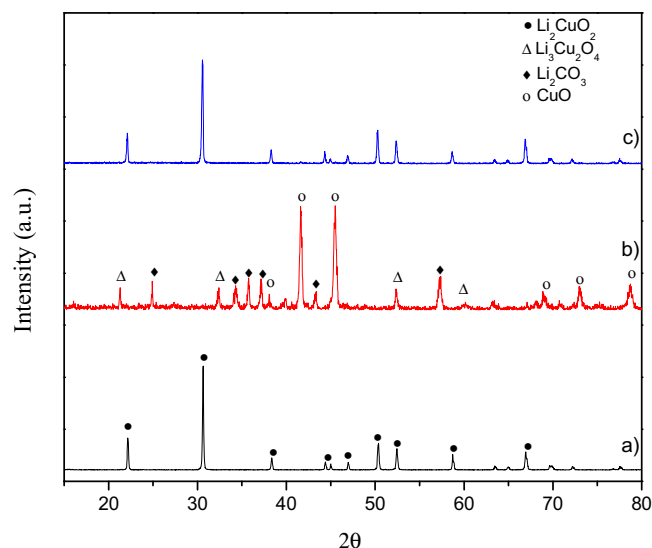
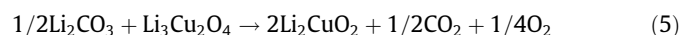
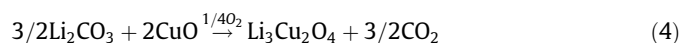


Fig. 8. XRD patterns of the pristine  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  (a) and products of the cycles; after an unfinished desorption (b) and after a total desorption (c) processes.

Thus,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  production depends on the  $\text{CO}_3^{2-}$  ion formation, which seems to highly depend on the oxygen viability. In the first case, oxygen has to be released from the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  crystalline structure, while in the second case oxygen can be obtained, more easily, from the gas flow. Moreover, the presence of copper facilitates the oxygen dissociation, as it has been report [28]. In such a case, the oxygen surplus, present in the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  structure, must be released without affecting the kinetic reaction mechanism.

On the contrary, the  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  recrystallization, produced during the decarbonation process, follows an alternative way by the  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  intermediate formation. In this case, the  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  intermediate phase is produced by the partial reincorporation of lithium liberated after the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  decomposition into the  $\text{CuO}$  structure. In this case, half of the total copper atoms have to be further oxidized, from 2+ to 3+. It seems that  $P_{\text{O}_2} = 0.05$  produces the partial copper oxidation and subsequently the  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  stabilization. After that, if all the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  is decomposed  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  evolves to  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  by the lithium reincorporation (reactions 4 and 5). Finally, it must be mentioned that  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  was not observed during the carbonation process at none of the physicochemical conditions used in the present work, as all the isothermal products were analyzed by XRD (data not show).



#### 4. Conclusions

Lithium cuprate was produced via a solid state reaction to study the  $\text{CO}_2$  capture under different partial pressures of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$ . The  $\text{CO}_2$  chemisorption process was dynamically and isothermally analyzed using thermogravimetric analysis. Initially, the use of different  $\text{CO}_2$  partial pressures ( $P_{\text{CO}_2}$  between 0.03 and 0.2) did not show any important difference during the  $\text{CO}_2$  chemisorption in comparison to the experiment performed with  $\text{CO}_2$  saturated atmosphere ( $P_{\text{CO}_2} = 1$ ). Then, when oxygen was added to the gas flow ( $P_{\text{O}_2}$  between 0.03 and 0.2) the  $\text{CO}_2$  chemisorption process was importantly enhanced at different levels, even when different  $\text{CO}_2$  saturated atmospheres were used ( $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2} = 1.0$ , where  $P_{\text{O}_2} \leq 0.2$ ); 1) The  $\text{CO}_2$  capture temperature was shifted to lower

temperatures, 2) the CO<sub>2</sub> capture rate was improved and 3) Li<sub>2</sub>-CuO<sub>2</sub> could perform a carbonation-decarbonation process.

A kinetic analyses were performed assuming first order reaction. The kinetic constant values obtain when oxygen was added ( $k_{CO_2-O_2}$ ) were higher than without oxygen ( $k_{CO_2}$ ). Then, the reaction kinetics is improved with the addition of oxygen. Furthermore,  $\Delta H^\ddagger$  values ( $\Delta H^\ddagger_{CO_2+O_2} = 29.9$  kJ/mol and  $\Delta H^\ddagger_{CO_2} = 34.2$  kJ/mol), showed that oxygen addition decreases the reaction temperature dependence. Therefore, CO<sub>2</sub> chemisorption strongly depends on the oxygen viability. In the oxygen absence, oxygen atoms have to be released from the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> crystalline structure. Then an anionic crystalline diffusion has to be performed, limiting the whole carbonation process. On the contrary, if oxygen is supplied through the gas flow, the carbonation process is facilitated. In this case, the presence of copper in lithium cuprate crystalline must facilitate the oxygen dissociation, which can be taken from the gas flow without any crystalline diffusion process dependency. The oxygen remaining in the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> decomposed crystalline structure must be released without affecting the kinetic reaction mechanism, producing the CuO.

Finally, it has to be taken into account the Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> recrystallization is performed by a different reaction mechanism, where Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase is produced as an intermediate during the decarbonation process. This intermediate phase was observed when only half, or less, of the lithium atoms had been reincorporated to the cuprate structure. The Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation implies a partial copper oxidation, which must be induced by the P<sub>O<sub>2</sub></sub>. Nonetheless, a further lithium reincorporation enables a total Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> regeneration.

These results show the importance of the oxygen viability during the carbonation process of lithium cuprate and perhaps of other alkaline ceramics used for the CO<sub>2</sub> capture. It seems that oxygen addition into the gas flow strongly enhances the ceramic carbonation and decarbonation processes.

## Acknowledgements

This work was financially supported by the projects SENER-CONACYT and PAPIIT-UNAM (IN-101916).

## References

- [1] J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare, Z. Zhong, Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3478–3518.
- [2] X. Lu, D. Jin, S. Wei, Z. Wang, C. An, W. Guo, Strategies to enhance CO<sub>2</sub> capture and separation based on engineering adsorbent materials, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 12118–12132.
- [3] M. Olivares-Marín, M. Maroto-Valer, Development of adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from waste materials: a review, *Greenhouse Gases Sci. Technol.* 2 (2012) 20–35.
- [4] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 42–55.
- [5] L. Fu, G. Qi, O. Shekha, Y. Belmabkhout, L. Estevez, M. Eddaoudi, E.P. Giannelis, Synthesis and carbon dioxide sorption of layered double hydroxide/silica foam nanocomposites with hierarchical mesostructure, *ChemSusChem* 7 (2014) 1035–1039.
- [6] S.D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A.G. Russell, Q. Wei, M. Fan, Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture, *RSC Adv.* 3 (2013) 22739–22773.
- [7] P. Wattanaphan, T. Sema, R. Idem, Z. Liang, P. Tontiwachwuthikul, Effects of flue gas composition on carbon steel (1 0 2 0) corrosion in MEA-based CO<sub>2</sub> capture process, *Inter. J. Greenhouse Gas Control* 19 (2013) 340–349.
- [8] E.S. Rubin, H. Mantripragada, A. Marks, P. Versteeg, J. Kitchin, The outlook for improved carbon capture technology, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2012) 630–671.
- [9] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem* 2 (2009) 796–854.
- [10] S. Wang, C. An, Q.H. Zhang, Syntheses and structures of lithium zirconates for high-temperature CO<sub>2</sub> absorption, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 3540–3550.
- [11] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture with high regeneration capacity: kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 388–396.
- [12] K.M. Ooi, S.P. Chai, A.R. Mohamed, M. Mohammadi, Effects of sodium precursors and gelling agents on CO<sub>2</sub> sorption performance of sodium zirconate, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 10 (2015) 565–579.
- [13] C. Gauer, W. Heschel, Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2405–2409.
- [14] A. Gaur, J.W. Park, J.H. Jang, S. Maken, J. Lee, H.J. Song, Characteristics of alkaline wastewater neutralization for CO<sub>2</sub> capture from landfill gas, *Energy Fuels* 23 (2009) 5467–5473.
- [15] A. Castillo Villa, J. Salinas Gutiérrez, C.J. Navarro Gómez, G.S. Aquino de los Rios, M. Rentería Villalobos, L. Cortés Palacios, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Kinetic study of the CO<sub>2</sub> desorption process by carbonated Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> solid adsorbent, *Inter. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 17338–17343.
- [16] B.N. Nair, R.P. Burwood, V.J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511–541.
- [17] H.R. Radfarnia, M.C. Iliuta, Application of surfactant-template technique for preparation of sodium zirconate as high temperature CO<sub>2</sub> sorbent, *Sep. Purif. Technol.* 93 (2012) 98–106.
- [18] H.G. Jo, H.J. Yoon, C.H. Lee, K.B. Lee, Citrate sol-gel method for the preparation of sodium zirconate for high-temperature CO<sub>2</sub> sorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 3833–3839.
- [19] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Citrate route to prepare K-doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sorbents with excellent CO<sub>2</sub> capture properties, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 231–235.
- [20] A. Iwan, H. Stephenson, W.C. Ketchie, A.A. Lapkin, High temperature sequestration of CO<sub>2</sub> using lithium zirconates, *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 249–258.
- [21] M.R. Quddus, M.B.I. Chowdhury, H.I. de Lasa, Non-isothermal kinetic study of CO<sub>2</sub> sorption and desorption using a fluidizable Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 347–356.
- [22] M.B.I. Chowdhury, M.R. Quddus, H.I. de Lasa, CO<sub>2</sub> capture with a novel solid fluidizable sorbent: thermodynamics and temperature programmed carbonation-decarbonation, *Chem. Eng. J.* 232 (2013) 139–148.
- [23] K. Oh-Ishi, Y. Matsukura, T. Okumura, Y. Matsunaga, R. Kobayashi, Fundamental research on gas-solid reaction between CO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> linking application for solid CO<sub>2</sub> adsorbent, *J. Solid State Chem.* 211 (2014) 162–169.
- [24] L.M. Palacios-Romero, H. Pfeiffer, Lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>): a new possible ceramic material for CO<sub>2</sub> chemisorption, *Chem. Lett.* 37 (2008) 862–863.
- [25] L.M. Palacios-Romero, E. Lima, H. Pfeiffer, Structural analysis and CO<sub>2</sub> chemisorption study on non-stoichiometric lithium cuprates (Li<sub>2+x</sub>CuO<sub>2+x/2</sub>), *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 193–198.
- [26] Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-Ishi, Synthesis and CO<sub>2</sub> adsorption properties of single-phase Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> as a CO<sub>2</sub> adsorbent, *Chem. Lett.* 39 (2010) 966–967.
- [27] H.A. Lara-García, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, 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.* 5 (2015) 34157–34165.
- [28] H.A. Lara-García, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, CO chemical capture on lithium cuprate, through a consecutive CO oxidation and chemisorption bifunctional process, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 3798–3806.
- [29] H.A. Lara-García, M.J. Ramírez-Moreno, J. Ortiz-Landeros, H. Pfeiffer, CO<sub>2</sub> chemisorption in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> microstructurally modified by ball milling: study performance with different physicochemical CO<sub>2</sub> capture conditions, *RSC Adv.* 6 (2016) 57880–57888.
- [30] J. Ortiz-Landeros, T.L. Ávalos-Rendón, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, Analysis and perspectives concerning CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 647–655.
- [31] L. Martínez-díCruz, H. Pfeiffer, Effect of oxygen addition on the thermokinetic properties of CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9038–9042.
- [32] F. Durán-Muñoz, I.C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, 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 (2013) 3919–3925.
- [33] H. Kim, H.D. Jang, M. Choi, Facile synthesis of macroporous Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> with remarkably enhanced CO<sub>2</sub> adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 132–137.
- [34] K. Wang, Z. Yin, P. Zhao, Synthesis of macroporous Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> via a citric acid-based sol-gel route coupled with carbon coating and its CO<sub>2</sub> chemisorption properties, *Ceram. Inter.* 42 (2016) 2990–2999.
- [35] L. Martínez-díCruz, H. Pfeiffer, Cyclic CO<sub>2</sub> chemisorption-desorption behavior of Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: structural, microstructural and kinetic variations produced as a function of temperature, *J. Solid State Chem.* 204 (2013) 298–304.
- [36] T. Ávalos-Rendón, V.H. Lara, H. Pfeiffer, 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 (2012) 2622–2630.
- [37] M. Olivares-Marín, T.C. Drage, M.M. Maroto-Valer, Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures, *Inter. J. Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 623–632.





# Índice de figuras

1.1. Emisión mundial de $CO_2$ . [2] . . . . .	6
1.2. Incremento en la emisión de $CO_2$ en México en los últimos 30 años. [3] . . . . .	6
1.3. Representación esquemática de el Efecto Invernadero. [5] . . . . .	7
1.4. Materiales probados para captura de $CO_2$ , el intervalo de temperaturas donde son capaces de capturar el $CO_2$ y su capacidad de catura en mmoles/g. [10] . . . . .	10
1.5. Estructura del cuprato de litio. Los átomos de litio estan en color morado, los de cobre en naranja y los de oxígeno en rojo. . . . .	17
5.1. Difractograma de rayos X del $Li_2CuO_2$ sintetizado por el método de estado sólido. . . . .	29
5.2. Difractogramas de rayos X del $Li_2CuO_2$ sintetizado por el método de estado sólido y después de diferentes tiempos de molienda. . . . .	30
5.3. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del $Li_2CuO_2$ sintetizado por el método de estado sólido. . . . .	32
5.4. Comparación entre las isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras del $Li_2CuO_2$ molidas durante diferentes tiempos y la muestra sintetizada por estado sólido. . . . .	33
5.5. Microscopía electrónica de barrido de la muestra del $Li_2CuO_2$ sintetizada por estado sólido, con dos diferentes ampliaciones. . . . .	34
5.6. Microscopía electrónica de barrido de la muestra del $Li_2CuO_2$ sintetizada por estado sólido y sometida a 10 min de molienda, con dos diferentes ampliaciones. . . . .	34
5.7. Curvas de análisis termogravimetricos dinámicos de las muestras de $Li_2CuO_2$ sintetizado por estado sólido y con 10 min de molienda, bajo una atmósfera saturada de $CO_2$ . . . . .	35
5.8. Termogramas dinámicos de humedad relativa: a) a diferentes temperaturas (entre 40 y 80 °C) y bajo un flujo de $N_2$ y b) a temperaturas entre 30 y 80 °C bajo un flujo de $CO_2$ en la muestra de $Li_2CuO_2$ sintetizado por reacción en estado sólido. . . . .	38
5.9. Termogramas dinámicos de humedad relativa: a) a diferentes temperaturas (entre 40 y 80 °C) y bajo un flujo de $N_2$ y b) bajo un flujo de $CO_2$ en la muestra de $Li_2CuO_2$ con molienda de 10min. . . . .	39

5.10. Termogramas isotérmicos realizados a tres diferentes temperaturas: 40, 60 y 80 °C, bajo un flujo de $CO_2$ a diferentes humedades relativas ( 20, 40, 60 y 80 %) en la muestra de $Li_2CuO_2$ sintetizado por reacción en estado sólido. . . . .	40
5.11. Difractograma de la muestra tratada a 80 °C bajo humedad del 80 %. . . . .	41
5.12. Termogramas dinámicos de descomposición hechos bajo una atmósfera saturada de nitrógeno en los productos isotérmicos del sistema $H_2O-CO_2$ en la muestra sintetizada de $Li_2CuO_2$ por reacción en estado sólido. . . . .	42
5.13. Termograma dinámico de descomposición y su derivada, para el producto de la isoterma realizada a 80 °C y 60 % de HR. . . . .	43
5.14. Cuantificación del $CO_2$ desorbido mediante las descomposiciones de los productos de $Li_2CuO_2-CO_2-H_2O$ (muestra obtenida por reacción en estado sólido. . . . .	43
5.15. Termogramas isotérmicos realizados a tres diferentes temperaturas: 40, 60 y 80 °C, bajo un flujo de $CO_2$ a diferentes humedades relativas ( 20, 40, 60 y 80 %) en la muestra de $Li_2CuO_2$ sintetizada por reacción de estado sólido y molida durante 10 min. . . . .	45
5.16. Termogramas dinámicos de descomposición hechos bajo una atmósfera saturada de nitrógeno en los productos isotérmicos del sistema $H_2O-CO_2$ en la muestrade $Li_2CuO_2$ sintetizada por reacción de estado sólido y molida durante 10 min. . . . .	46
5.17. Dinámico de descomposición y su derivada para el producto de la isoterma de $Li_2CuO_2$ sintetizada por reacción de estado sólido y molida durante 10 min, realizada a 40 °C y 80 % de HR. . . . .	47
5.18. Cuantificación del $CO_2$ desorbido mediante las descomposiciones de los productos de $Li_2CuO_2$ sintetizada por reacción de estado sólido y molida durante 10 min, en cada una de las condiciones fisicoquímicas. . . . .	47
5.19. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido en la muestra de $Li_2CuO_2$ sintetizada por reacción de estado sólido y la muestra de $Li_2CuO_2$ molida durante 10 min, bajo atmósferas de $CO_2$ o $N_2$ a una presión de 2.5 MPa. . . . .	49
5.20. Isotermas de sorción de $CO_2$ en el cuprato de litio molido y de estado sólido a 350 °C, en una atmósfera seca a alta presión. . . . .	50
5.21. Difracción de rayos X hecha a los productos de $Li_2CuO_2$ de las isotermas mostradas en la figura anterior. . . . .	51
5.22. Isotermas de adsorción de nitrógeno para los productos de $Li_2CuO_2$ de las isotermas de molienda hechas en el equipo de altas presiones a 30 °C y 350 °C en comparación con la pristina. . . . .	52
5.23. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios de los productos de isotermas bajo presiones moderadas del $Li_2CuO_2$ molido: (A) 30 °C, (B) 100 °C, (C) 200 °C y (D) 350 °C. . . . .	53

5.24. Imagen de electrones retrodispersados del producto de la isoterma a 350 °C de la muestra de $Li_2CuO_2$ molida. . . . .	54
5.25. Imagen de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios (A) y retrodispersados (B) del producto de la isoterma a 350 C de la muestra de $Li_2CuO_2$ sintetizada por reacción en estado sólido. . . . .	54
5.26. Isotermas hechas bajo una atmósfera seca y saturada de dióxido de carbono en la muestra de $Li_2CuO_2$ de estado sólido (A) y la muestra de $Li_2CuO_2$ de molienda (B). . . . .	55
5.27. Comparación de la captura de $CO_2$ en los experimentos isotérmicos en ambas muestras de $Li_2CuO_2$ , estado sólido y molienda. . . . .	56
5.28. Termogramas dinámicos de captura de $CO_2$ en el $Li_2CuO_2$ usando diferentes presiones parciales ( $P_{CO_2}$ ) 1, 0.2, 0.1 y 0.05 y balanceando con un flujo de $N_2$ . . . . .	59
5.29. Termogramas dinámicos de captura de $CO_2$ en el $Li_2CuO_2$ usando una presión parcial $P_{CO_2} = 0.2$ y diferentes presiones parciales ( $P_{O_2}$ ) 0.2, 0.1, 0.05 y 0.03, los experimentos fueron balanceados a 60 ml/min usando $N_2$ . . . . .	60
5.30. Termogramas dinámicos de captura de $CO_2$ en el $Li_2CuO_2$ usando diferentes presiones parciales de $CO_2$ ((a) $P_{CO_2} = 1$ , (b) $P_{CO_2} = 0.2$ , (c) $P_{CO_2} = 0.1$ y (d) $P_{CO_2} = 0.2$ ) en presencia y ausencia de oxígeno ( $P_{O_2} = 0.05$ ). . . . .	61
5.31. Termogramas isotérmicos realizados bajo una presión parcial de $CO_2$ de 0.95 en presencia de oxígeno (a) y en ausencia de (b). . . . .	63
5.32. Termogramas isotérmicos realizados bajo una presión parcial de $CO_2$ igual a 0.2 en presencia (a) y en ausencia de oxígeno (b) en el $Li_2CuO_2$ . . . . .	64
5.33. Gráfico de Eyring para al ajuste al modelo de reacción de primer orden de los sistemas $Li_2CuO_2-CO_2$ y $Li_2CuO_2-CO_2-O_2$ . . . . .	65
5.34. Gráfico de Eyring para al ajuste al modelo de reacción de doble exponencial de los sistemas $Li_2CuO_2-CO_2$ y $Li_2CuO_2-CO_2-O_2$ . . . . .	67
5.35. Ciclos de quimisorción-desorción de $CO_2$ en el cuprato de litio bajo una atmósfera de $P_{CO_2} = 0.2$ , $P_{O_2} = 0.05$ y $P_{N_2} = 0.75$ durante la quimisorción y $P_{N_2} = 0.95$ y $P_{O_2} = 0.05$ durante la desorción. Los ciclos tuvieron una duración de 1 h por proceso. . . . .	69
5.36. Ciclos de quimisorción-desorción de $CO_2$ en el cuprato de litio bajo $P_{CO_2} = 0.2$ , $P_{O_2} = 0.05$ y $P_{N_2} = 0.75$ durante la quimisorción y $P_{N_2} = 0.95$ y $P_{O_2} = 0.05$ durante la desorción. Los ciclos fueron hechos durante 1 h en el proceso de quimisorción y 2 h en el proceso de desorción. . . . .	70
5.37. Eficiencia de captura en los ciclos previamente descritos. . . . .	70
5.38. Patrones de difracción de rayos X de: (a) la muestra pristina de $Li_2CuO_2$ , (b) el producto después de un ciclo incompleto (desorción parcial) (c) el producto después de un ciclo completo (desorción total). . . . .	71
5.39. Entalpías de reacción ( $\Delta H$ ) calculadas teóricamente para las reacciones 5.2, 5.12, 5.13 y 5.14. . . . .	73

5.40. Datos de dinámicos en temperatura de la oxidación catalítica del $CO$ utilizando el $Li_2CuO_2$ como catalizador bajo dos flujos: (a) $CO$ y (b) $CO - O_2$ . . . . .	74
5.41. Isotermas hechas a diferentes temperaturas bajo un flujo de $CO$ en ausencia de oxígeno. Seguimiento del $CO$ . . . . .	76
5.42. Isotermas hechas a diferentes temperaturas bajo un flujo de $CO$ en presencia de oxígeno. Seguimiento del $CO$ . . . . .	77
5.43. Análisis termogravimétricos dinámicos del $Li_2CuO_2$ bajo tres diferentes flujos $CO$ , $CO - O_2$ y $CO_2$ . . . . .	78
5.44. Análisis termogravimétricos isotérmicos del $Li_2CuO_2$ bajo tres diferentes flujos $CO_2$ A), $CO$ B) y $CO - O_2$ C). . . . .	79
5.45. Eficiencia del proceso de captura en los tres sistemas de reacción: $CO$ , $CO - O_2$ y $CO_2$ . . . .	80
5.46. Patrones de difracción de rayos X del $Li_2CuO_2$ y los productos de las isotermas a $650\text{ }^\circ\text{C}$ bajo los flujos de $CO_2$ , $CO$ , $CO - O_2$ . . . . .	81
5.47. Microscopía electrónica de barrido de los productos de las isotermas a $650\text{ }^\circ\text{C}$ bajo los tres flujos : $CO_2$ A) y B), $CO$ C) y D) y $CO - O_2$ E) y F). . . . .	83
5.48. Esquema del mecanismo de reacción para el doble proceso que se lleva a cabo en la captura del $CO$ en el $Li_2CuO_2$ . . . . .	84
5.49. Resumen esquemático de la mejor captura de $CO_2$ experimental, bajo las diversas condiciones fisicoquímicas estudiadas. Los círculos negros representan los resultados para la muestra de molienda mecánica. Los cuadros amarillos los resultados con la muestra de estado sólido, el hexagono rojo es la captura de $CO_2$ bajo una presión parcial de 0.2 y los triángulos morados son los resultados con adición de oxígeno bajo una presión parcial de $CO_2$ de 0.2 y una atmósfera saturada. Finalmente, la estrella azul representa la mejor captura en el proceso bifuncional de oxidación-captura de $CO$ en ausencia de oxígeno y el triángulo verde en el mismo proceso pero en presencia de oxígeno . . . . .	85