



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Instituto de Investigaciones en Materiales

**SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA
 $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS
ENERGÉTICO-AMBIENTALES**

TESIS

Que para optar por el grado de:

Maestra en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta :

González González Yocelin Bibian

Tutor Principal

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Instituto de Investigaciones en Materiales

Miembros del Comité Tutor

Dra. Brenda Alcántar Vázquez

Instituto de Ingeniería

Dr. José Gonzalo González Reyes

Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad de México, Enero 2023



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.

AGRADECIMIENTOS OFICIALES

El presente trabajo de tesis se desarrolló en los laboratorios L-E-101 y L-E-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Para la realización de este proyecto se contó con apoyo del proyecto SENER-CONACYT 251801. Además, se contó con la colaboración del Dr. Rubén Mendoza (IIM-UNAM) y la ayuda técnica de la Dra. Adriana Tejeda (difracción de rayos X), de la Dra. Lourdes Bazán y el Dr. Omar Novelo Peralta (microscopía electrónica de barrido) y del Fis. Lázaro Huerta (espectroscopía de fotoelectrones por rayos X).

Agradezco la beca otorgada para realizar los estudios de maestría por parte de CONACYT (No. CVU 1101957).

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Instituto de Investigaciones en Materiales, por brindarme la oportunidad de realizarme profesionalmente.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

Principalmente a mi asesor, el Dr. Heriberto Pfeiffer. Le agradezco enormemente por sus enseñanzas, paciencia y guía durante la realización de este proyecto.

A los miembros del comité tutor, la Dra. Brenda Alcántar y el Dr. José Gonzalo, por su asesoramiento, tiempo y disponibilidad a lo largo de la maestría.

A los miembros del jurado, Dr. José Saniger, Dr. Heriberto Pfeiffer, Dra. Paulina Gómora, Dr. Hugo Lara y Dr. Rubén Mendoza, por sus valiosos comentarios y aportaciones para el enriquecimiento de este documento.

A todos los integrantes del grupo de laboratorio por su apoyo y consejos, además de compartir su experiencia conmigo.

A mi familia y amigos, que me acompañaron y motivaron durante todo este proceso.

INDICE

RESUMEN	1
Capítulo 1: ANTECEDENTES	4
1.1 Problemática ambiental.....	4
1.1.1 El sistema climático	4
1.1.2 Dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero	5
1.2 Iniciativas para la mitigación de CO ₂	8
1.2.1 Reducción de CO ₂	8
1.2.2 Implementación de las CCUS	9
1.2.2.1 Reformado seco de metano	10
1.2.2.2 Catalizadores de óxidos cristalinos	12
1.3 Tecnologías de separación de CO ₂	13
1.4 Captura de CO ₂ en materiales sólidos	15
1.4.1 Cerámicas alcalinas.....	17
1.5 Soluciones sólidas	18
1.5.1 Soluciones sólidas sustitucionales.....	18
1.6 Sistema Li-Zn-O	19
Capítulo 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	22
2.1 Hipótesis	22
2.2 Objetivos	22
2.2.1 Objetivo general.....	22
2.2.2 Objetivos particulares	22
Capítulo 3: METODOLOGÍA	23
3.1 Síntesis de la solución sólida Li ₆ Zn _{1-x} Ni _x O ₄	23
3.2 Técnicas de caracterización.....	25
3.2.1 Difracción de rayos X.....	25
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido	25
3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión	25
3.2.4 Espectroscopía infrarroja	26
3.2.5 Espectroscopía Raman.....	26

3.2.6 Adsorción-desorción de N ₂	26
3.2.7 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X.....	27
3.2.8 Desorción a temperatura programada	27
3.3 Evaluación de la solución sólida Li ₆ Zn _{1-x} Ni _x O ₄ en procesos de captura y utilización de CO ₂	28
3.3.1 Análisis termogravimétricos	28
3.3.2 Producción de H ₂ mediante reformado seco de metano.....	29
Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1 Caracterización de la solución sólida Li ₆ Zn _{1-x} Ni _x O ₄	31
4.1.1 Difracción de rayos X.....	31
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM).....	39
4.1.5 Adsorción-desorción de N ₂	45
4.1.6 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X	48
4.1.7 Espectroscopía infrarroja ATR-FITR.....	53
4.1.8 Desorción de CO ₂ a temperatura programada.....	54
4.2 Propiedades de captura de CO ₂ en Li ₆ Zn _{1-x} Ni _x O ₄	57
4.2.1 Análisis termogravimétricos en atmósfera saturada	57
4.2.1.1 Análisis cinético de las isothermas en atmósfera saturada	71
4.2.2 Análisis termogravimétricos en atmósfera parcial (P _{CO2} = 0.20)	75
4.2.2.1 Análisis cinético de las isothermas en atmósfera diluida	80
4.2.3 Análisis de ciclabilidad en atmósfera parcial (P _{CO2} = 0.20)	82
4.3 Actividad catalítica del Li ₆ Zn _{1-x} Ni _x O ₄ en la reacción de reformado seco de metano	88
CONCLUSIONES.....	104
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
Anexo A.....	120
Anexo B.....	122

RESUMEN

Durante más de 200 años, nuestra civilización ha dependido en gran medida de la economía basada en el carbono, lo que se asocia con importantes emisiones de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera. A medida que estas emisiones de CO_2 aumentan, se ha establecido como la temperatura media global incrementa, trayendo como consecuencia una crisis climática.

El desarrollo de tecnologías para la captura, almacenamiento y uso de carbono (CCUS, por sus siglas en inglés), busca contribuir a la solución de este problema a través de una cadena de cuatro etapas: captura, transporte, almacenamiento y uso, además de monitoreo. Una amplia variedad de materiales se ha propuesto y estudiado para la captura de CO_2 , todos ellos con propiedades y comportamientos que difieren según su aplicación. Entre estos, la sorción¹ de CO_2 utilizando materiales sólidos se considera un acercamiento prometedor en el sector industrial; en particular los sorbentes sólidos de alta temperatura, que presentan buena capacidad y tasa de captura de CO_2 , permitiendo tratar corrientes de gases calientes inmediatamente después del proceso de combustión.

Recientemente, se expuso que el zincato de hexalítio (Li_6ZnO_4) presenta características importantes como sorbente de CO_2 , demostrando que posee una mayor capacidad de captura que otras cerámicas de litio. Por otro lado, puesto que una de las maneras más comunes de modificar el desempeño de los materiales es a partir de la síntesis de soluciones sólidas y composites que produzcan cambios estructurales y microestructurales, el objetivo de este trabajo fue sintetizar diferentes composiciones de la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ para evaluar cómo el intercambio parcial de iones zinc por iones níquel afecta la capacidad de captura de CO_2 y, al

¹ Sorción: Interacción de un átomo, molécula o partícula con la superficie sólida de una interfaz sólido-líquido o sólido-gas. Este término incluye la absorción, la adsorción, la quimisorción y la fisisorción.

mismo tiempo, dotar de propiedades catalíticas a este material para el reformado seco de metano.

Estas cerámicas se obtuvieron por el método de reacción de estado sólido, determinándose sus propiedades estructurales y microestructurales mediante difracción de rayos X en polvos (XRD, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM, por sus siglas en inglés), adsorción-desorción de N_2 , espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), espectroscopía infrarroja con módulo de refracción atenuada (ATR- FTIR, por sus siglas en inglés), así como con pruebas de desorción de CO_2 a temperatura programada (CO_2 -TPD, por sus siglas en inglés).

La formación de las soluciones sólidas y compositos se determinó mediante el análisis de difracción de rayos X, que confirmó la integración de los iones níquel hasta una concentración del ~ 20 % mol, por encima de la cual la fase secundaria $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$ comienza a formar el composito con la fase Li_6ZnO_4 . Esto se corroboró con EDS, STEM y XPS que demostraron la presencia de iones níquel en la estructura del zincato de hexalítico con una dispersión generalmente homogénea. Adicionalmente, los análisis microestructurales indicaron que los sorbentes corresponden a materiales policristalinos con un área superficial pobre, en buen acuerdo con el método de síntesis.

La capacidad de captura de CO_2 de las soluciones sólidas² y compositos³ $Li_6Zn_{1-x}Ni_xO_4$ se evaluó, en comparación con la fase prístina Li_6ZnO_4 mediante análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos en atmósfera saturada y diluida de CO_2 . La tendencia en la evolución del proceso de quimisorción en ambas condiciones mostraron comportamientos similares, existiendo una mejora en la capacidad de sorción de CO_2 debido a la presencia de níquel en la fase cristalina. Aunque todas las muestras presentaron una cinética más lenta en atmósfera diluida,

² Se forma cuando al adicionar átomos de soluto al disolvente, la estructura cristalina se mantiene y no se forman nuevas estructuras ni fases.

³ Los compositos están formados por dos o más fases químicamente diferentes.

las eficiencias de captura se mantuvieron por encima del 80 %. Por otro lado, el efecto más visible ocasionado por la adición de iones níquel se presentó en la capacidad de captura máxima de CO₂ en función de la temperatura debido a un desplazamiento de los procesos de sinterización de las partículas a menores temperaturas. Además, las pruebas de ciclabilidad demostraron que la solución sólida Li₆Zn_{0.80}Ni_{0.20}O₄ mantiene una eficiencia de captura de ~ 50 % después de ocho ciclos, en atmósfera diluida de CO₂.

Dado que la incorporación de iones Ni²⁺ en el Li₆ZnO₄ no disminuyó la capacidad de captura de CO₂ y; además, mantuvo un buen desempeño a temperatura alta y concentración baja de CO₂, se evaluaron las propiedades catalíticas de los sorbentes Li₆Zn_{1-x}Ni_xO₄ en el proceso de reformado seco de metano, demostrándose que la producción de hidrógeno se vio favorecida con la presencia de iones níquel en estos materiales.

Los resultados indicaron que los cerámicos estudiados presentan ciertas ventajas en la separación de CO₂, ya que pueden ser utilizados como un material bifuncional en la conversión de CO₂, posterior a su captura, en un producto de valor añadido, como el hidrógeno.

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

1.1.1 El sistema climático

El sistema climático de la Tierra está compuesto por tres elementos principales¹: la atmósfera, la cual es una capa muy delgada compuesta principalmente por nitrógeno (78 %) y oxígeno (21 %), las alteraciones en su composición pueden tener consecuencias importantes para la vida. Los océanos, que actúan como vastos depósitos de agua y gas disueltos contribuyendo con la mayor parte del vapor de agua que se encuentra en la atmósfera y como absorbentes de CO₂. Y, la superficie terrestre, que consiste en la vegetación, el suelo y roca expuestos, estructuras humanas, nieve y hielo; las propiedades reflectantes de estas superficies marcan una gran diferencia en la forma en que el planeta se calienta.

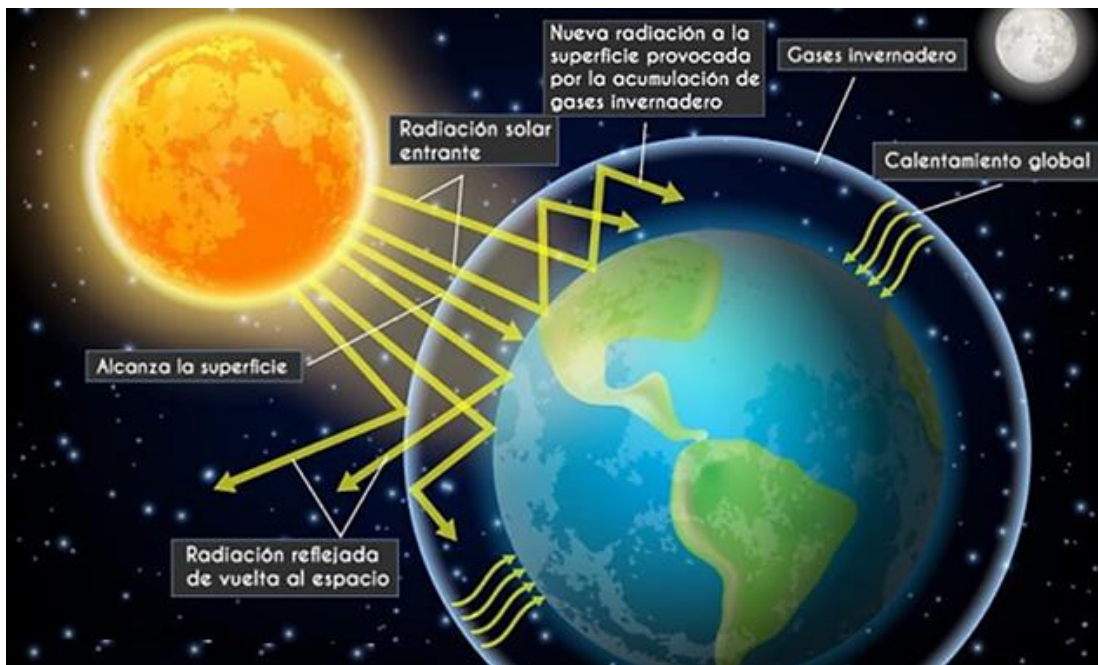


Figura 1.1 El sol emite radiación de alta energía, una parte es reflejada, otra absorbida por la atmósfera y la restante calienta la superficie terrestre. Al proceso de calentamiento del planeta por la retención atmosférica de la radiación infrarroja se conoce como efecto invernadero².

Ocurre que la radiación de onda larga (calor) emitida por la superficie terrestre y los océanos es absorbida por los gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , N_2O , HFCs, PFCs, SF_6)³ en la atmósfera, esta energía se vuelve a irradiar en todas direcciones, siendo el efecto neto la captura de una porción de la energía en la atmósfera, este fenómeno es conocido como efecto invernadero⁴, cuya representación esquemática se muestra en la figura 1.1.

Las interacciones entre la atmósfera, el agua y las configuraciones continentales gobiernan el clima, de manera que el sistema climático queda forzado tanto por procesos naturales como por procesos impulsados por el hombre. En las últimas décadas, las actividades industriales y humanas han llevado a cambios gradualmente acelerados en el clima, incluido un aumento anual de la temperatura media de la superficie, que se ha definido como cambio climático⁵.

1.1.2 Dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero

El aumento en el CO_2 debido a la quema de combustibles y la deforestación se ha seguido en un estudio realizado en el volcán Mauna Loa en Hawái, se seleccionó esta localización debido a que su elevación y ubicación lo colocan lejos de la contaminación a corto plazo de la ciudad y la contaminación del aire, por lo que el registro en Mauna Loa se considera puro. Los análisis de las muestras tomadas en la cima son claros, el CO_2 en la atmósfera está aumentando dramáticamente. El aumento se ha observado cada año desde aproximadamente 1960, figura 1.2, dada la gran cantidad de petróleo, gas y carbón que se quemaron como combustible cada año⁴.

No obstante, el CO_2 no es el único gas de efecto invernadero. El metano, el vapor de agua y otros gases tienen efectos de calentamiento, algunos de ellos mucho más pronunciados que los del CO_2 ; en la tabla 1.1 se muestra el cambio que ha habido en las concentraciones de estos gases desde antes de la industrialización, así como la tasa de cambio. Otro factor importante es el tiempo que los gases residen en el ambiente; una sustancia puede ser un gas de efecto invernadero muy fuerte, pero si este solo es estable durante unos días, su efecto

será menor en comparación con los que persisten durante muchos años⁶. El efecto de estos gases ha sido medido y los registros muestran que la temperatura global media está aumentando⁴, figura 1.3.

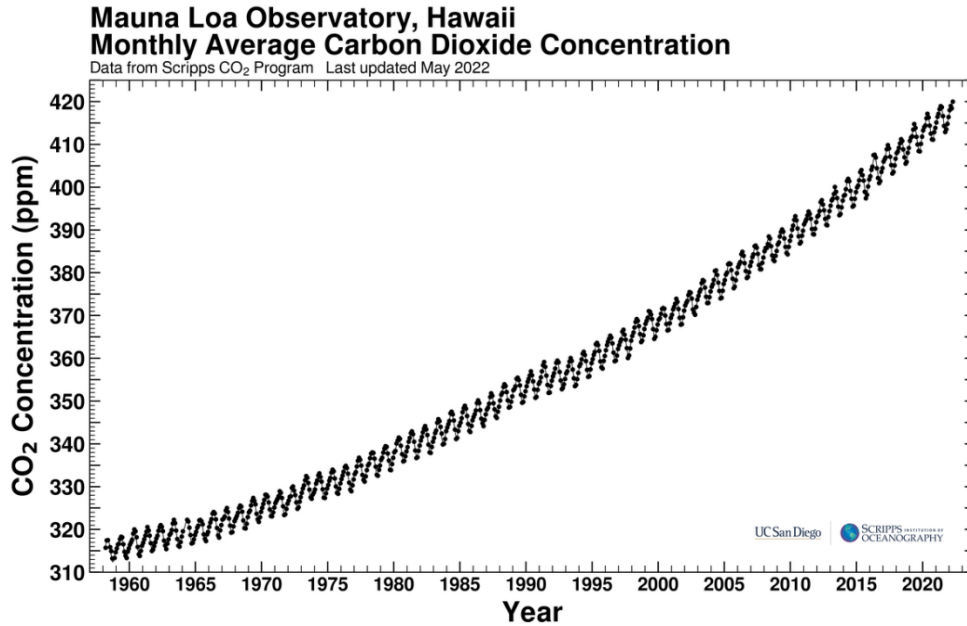


Figura 1.2 El registro de CO₂ de Mauna Loa muestra claramente un fuerte aumento de la concentración atmosférica de CO₂ desde aproximadamente 1960⁷.

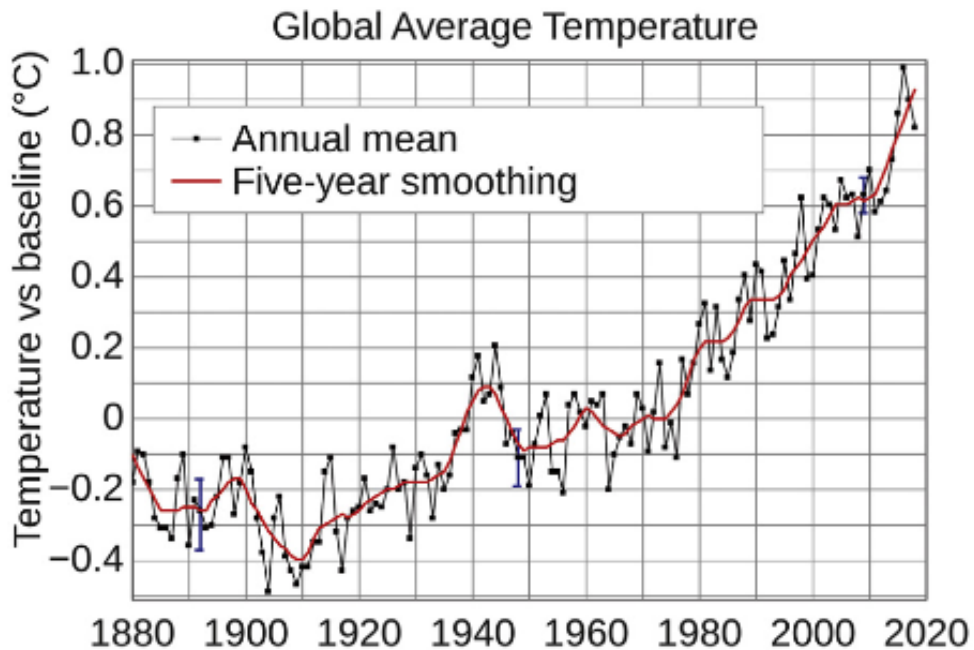


Figura 1.3 Aumento registrado de la temperatura media global. La línea roja representa la media móvil de 5 años, los puntos negros miden la temperatura media global⁴.

Los modelos climáticos prevén un aumento de la temperatura media en la mayoría de las regiones terrestres y oceánicas, episodios de calor extremo en la mayoría de las regiones habitadas, precipitaciones intensas en varias regiones, así como sequía y déficit de precipitación en algunas regiones. Se prevé que los riesgos para la salud, los medios de subsistencia, la seguridad alimentaria, el suministro de agua, la seguridad humana y el crecimiento económico relacionados con el cambio climático aumenten con un calentamiento global de 1.5 °C, y que esos riesgos sean aún mayores con un calentamiento global de 2 °C ⁸.

Tabla 1.1 Ejemplos de gases de efecto invernadero en los que influyen las actividades humanas⁹.

	CO₂ (Dióxido de carbono)	CH₄ (Metano)	N₂O (óxido nitroso)	CFC-11 (clorofluoro-carbono-11)	HFC-23 (hidrofluoro-carbono-23)	CF₄ (Perfluoro-metano)
Concentración preindustrial	~ 280 ppm	~ 700 ppm ⁴	~ 270 ppm	cero	cero	40 ppb
Concentración en 1998	365 ppm	1745 ppm	314 ppm	268 ppb	14 ppb	80 ppb
Ritmo del cambio de concentración ^b	1.5 ppm/año ^a	7.0 ppm/año ^a	0.8 ppm/año	-1.4 ppb/año	0.55 ppb/año	1 ppb/año
Tiempo de vida en la atmósfera	5 a 200 años ^c	12 años ^d	114 años ^d	45 años	260 años	>50 000 años

^a El ritmo ha fluctuado entre 0.9 ppm/año y 2.8 ppm/año para el CO₂ y entre 13 ppm/año para el CH₄ en el periodo 1990-1999.

^b El ritmo se calcula para el periodo 1990-1999.

^c No puede definirse un solo periodo de vida para el CO₂, dados los diferentes índices de absorción por diferentes procesos de eliminación.

^d Este período de vida ha sido definido como un “tiempo de ajuste” que tiene en cuenta el efecto indirecto del gas en su propio tiempo de residencia.

⁴Las abundancias de gases traza en la atmósfera se indican como la fracción molar (proporción de mezcla molar) del gas en relación con el aire seco (ppm = 10⁻⁶, ppmm = 10⁻⁹, ppb = 10⁻¹²).

1.2 INICIATIVAS PARA LA MITIGACIÓN DE CO₂

1.2.1 Reducción de CO₂

Con el fin de mitigar los efectos del cambio climático y limitar el incremento de la temperatura a 1.5 °C, se requiere de innovación e implementación de tecnología avanzada para aumentar la eficiencia energética en el punto de consumo, y la captura de carbono para su almacenamiento y uso (CCUS) podría contribuir a reducir la concentración de carbono en la atmósfera¹⁰.

Existen tres sistemas de captura de CO₂ para su uso en centrales eléctricas y otros procesos industriales: precombustión, postcombustión y oxcombustión. En el método de precombustión, los combustibles fósiles (por ejemplo, carbón y gas natural) se someten a pirólisis, gasificación o reacciones de reformado para producir un gas de combustión resultante que solo contiene agua y dióxido de carbono que luego puede ser separado fácilmente al condensar el agua¹¹. En el proceso de postcombustión se captura CO₂ *in situ* de los gases emitidos como resultado de la quema de combustibles fósiles. Debido a que las concentraciones de CO₂ en corrientes industriales (como la eléctrica) suelen ser ≤ 15 vol %, se emplea un modo de operación indirecto que introduce una nueva fase que separa y secuestra el CO₂, para lo cual cuatro áreas tecnológicas que están en uso o desarrollo son adsorción, absorción, separación por membranas y destilación criogénica. Mientras que el proceso de oxcombustión consiste en la quema de combustibles con oxígeno puro para generar grandes cantidades de energía a temperaturas altas; sin embargo, la demanda de O₂ puro para la combustión requiere su separación del aire, que es bastante costosa y requiere destilación criogénica¹².

De acuerdo con las características de cada técnica, la forma más sencilla es la captura postcombustión, ya que se puede implementar en una planta existente. Por esta razón a menudo es la solución económica preferida, especialmente para las centrales eléctricas más antiguas¹³.

Una vez capturado, el CO₂ se puede utilizar directamente o después de su conversión. La utilización directa incluye su uso en la industria de alimentos y

bebidas, así como precursor de carbonatos, acrilatos y polímeros, o en reacciones de reducción donde los enlaces C=O se rompen para producir productos químicos como metano, metanol, gas de síntesis, urea y ácido fórmico. Además, se puede utilizar como materia prima para producir combustibles, por ejemplo, en el proceso Fischer-Tropsch, que utiliza el gas de síntesis para producir hidrocarburos líquidos¹⁴.

1.2.2 Implementación de las CCUS

La Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) ha resumido cuatro áreas estratégicas en las que la CCUS debe utilizarse para abordar las emisiones de dióxido de carbono¹⁵. Dentro de este contexto, la producción de hidrógeno con bajas emisiones de carbono es considerada una de las rutas más efectivas¹⁶.

Dependiendo de las materias primas y la ruta de producción, el hidrógeno se denomina a menudo con los términos de color “gris”, “azul”, “turquesa” y “verde”, para rutas convencionales, bajas en CO₂, libres de CO₂ y libres de carbono, respectivamente, figura 1.4. El hidrógeno gris se obtiene a través del reformado de combustibles fósiles, el hidrógeno azul con carbono capturado o almacenado (CCUS) y el hidrógeno verde a través de la utilización de una materia prima renovable, así como de una fuente de energía renovable como la eólica y solar, nuclear, geotérmica, biomasa e hidroeléctrica. La ruta de producción elegida juega un papel importante en las emisiones totales de carbono¹⁷.

Así, a pesar de que el hidrógeno se clasifica como un combustible bajo en carbono, las principales rutas de producción (hidrógeno gris y azul) están asociadas con una alta cantidad de emisiones de carbono, lo que resulta en alrededor de 830 millones de toneladas de CO₂ en la atmósfera. Comercialmente el H₂ se puede producir por electrólisis, termólisis, gasificación de biomasa, biocatálisis o producción fermentativa de hidrógeno. Sin embargo, la ruta comercial principal es el proceso de reformado de vapor de metano^{18,19}.

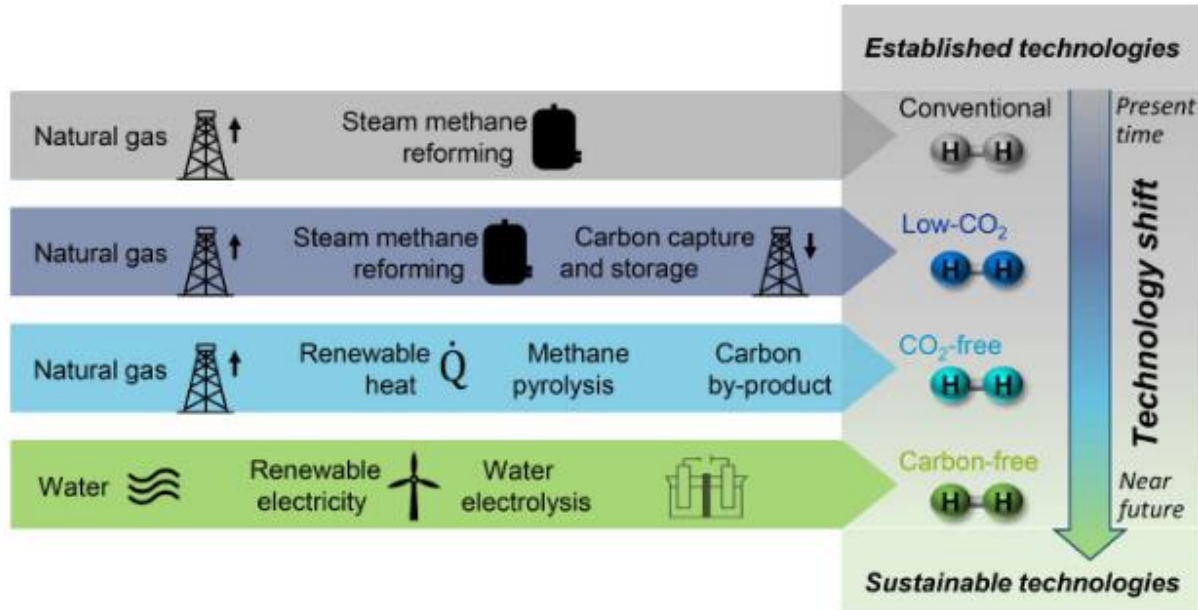
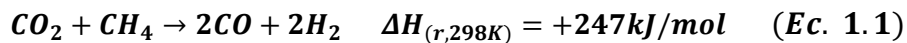


Figura 1.4 Diferenciación común de las vías de producción de hidrógeno en rutas de producción convencionales, bajas en CO₂, libres de CO₂ y libres de carbono y colores asociados con frecuencia²⁰.

Recientemente, se han reportado distintos procesos para lograr la captura y utilización integrada de carbono en busca de una producción energética ecológica y eficiente. Dentro de estas reacciones, el reformado seco de metano, ec. 1.1, es una de las más dramáticas para convertir dos gases de efecto invernadero al mismo tiempo; el CO₂ y CH₄ se convierten en una mezcla de H₂ y CO. Estos reactivos relativamente baratos y los productos de alto valor agregado hacen que el reformado seco de metano sea uno de los enfoques químicos verdes más ventajosos para un desarrollo sostenible²¹.



1.2.2.1 Reformado seco de metano

El reformado de metano con CO₂, a través de la reacción de reformado en seco (DRM, por sus siglas en inglés), produce una relación H₂/CO cercana a la unidad y es de interés tanto para ajustar la composición del gas de síntesis como para reducir la huella de carbono del reformado al permitir la reducción de dos de los gases de efecto invernadero más abundantes²².

Sin embargo, la presencia de dos dobles enlaces covalentes en la estructura del CO₂ hace que esta molécula sea termodinámicamente estable y cinéticamente inerte, por lo que se requiere un consumo considerable de energía, así como un despliegue de catalizadores para una conversión fluida. Con este propósito, se ha desarrollado una gran cantidad de sistemas catalizadores que involucran organocatalizadores, bases fuertes, óxidos metálicos, complejos metálicos, materiales poliméricos/sílice funcionalizados y orgánicos-metálicos (MOF), etcétera, para facilitar la fijación de CO₂. Independientemente de sus ventajas específicas, en algunos casos, el requerimiento estequiométrico excesivo de catalizadores/aditivos, la baja selectividad del producto y los problemas en la recuperación del catalizador son inevitables²³.

Los catalizadores generalmente utilizados incluyen metales nobles como Ru, Pt, Rh, así como algunos metales de transición como Ni, Co, entre otros. Entre los diferentes catalizadores, los metales nobles poseen las ventajas de alta actividad, resistencia a la deposición de carbono y alta estabilidad. Sin embargo, su alto costo inhibe su aplicación industrial. Entre los catalizadores de metales no nobles, el níquel es el material más estudiado que exhibe un rendimiento catalítico comparativo con los metales nobles, aunque presenta como inconveniente una escasa resistencia a la deposición de carbono que conduce a su desactivación rápida. También se ha informado que el dopaje con metales alcalinos o sus óxidos (como MgO, CaO, K₂O y La₂O₃) aumenta las actividades catalíticas de los catalizadores, debido a que los óxidos metálicos alcalinos pueden mejorar la adsorción y activación de las moléculas de CO₂²⁴.

En DRM, se requieren altas temperaturas ($T > 800$ °C) para la conversión completa de reactivos y esta restricción en energía trae consigo dos desafíos para el catalizador de reformado: la sinterización de la fase activa y el envenenamiento por carbono iniciado por numerosas reacciones secundarias. Por lo tanto, para una implementación industrial, existe la necesidad de desarrollar un catalizador rentable, capaz de soportar temperaturas altas y de resistir la desactivación debido al coque y la sinterización²⁵.

1.2.2.2 Catalizadores de óxidos cristalinos

La estructura bien definida de los óxidos cristalinos se puede utilizar para acomodar metales catalíticamente activos y producir catalizadores para DRM con alta estabilidad térmica y dispersión de metales. Los metales en este tipo de catalizadores están unidos dentro de la estructura del soporte y al estar sujetos a un entorno reducido desencadena la migración de átomos metálicos a la superficie de los precursores del óxido cristalino. Se sabe que estos óxidos tienen en su mayoría sitios vacíos de oxígeno originados por la movilidad inherente del oxígeno, que es un fuerte inhibidor de la deposición de carbono. Las vacantes de oxígeno disponibles se ven favorecidas por la sustitución de átomos metálicos y su posterior migración a la superficie. Algunos ejemplos de óxidos cristalinos que se han empleado como soportes para metales activos en catalizadores DRM son pirocloros, perovskitas, espinelas, fluoritas y hexa-aluminatos. Además de producir un catalizador resistente al coque, la combinación de elementos de óxidos metálicos mixtos promueve la estabilidad de las fases metálicas activas dispersas como resultado de la sustitución parcial de los cationes incorporados²⁶.

Se han puesto a prueba sistemas donde cerámicos alcalinos son utilizados en conjunto con otro material que funcione como catalizador para la reacción de reformado; sin embargo, estas propuestas tienen la desventaja de que se necesitan dos materiales para la producción de hidrógeno, trayendo consigo ciertas dificultades, como una disminución del tiempo de vida de los materiales debido a la interacción que surge de su integración²¹. Recientemente, se han propuesto materiales que funcionen primero como captor de CO₂ y después como catalizador del proceso de reformado. Por ejemplo, el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) ha sido caracterizado y probado como posible material bifuncional, ec. 1.2, los resultados de esta investigación mostraron que este material es capaz de capturar el CO₂, almacenándolo para luego suministrarlo como fuente para el proceso DRM^{27,28}.



En este contexto, la fabricación de materiales bifuncionales es un enfoque primordial para las aplicaciones industriales prácticas de CCUS.

1.3 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN DE CO₂

Existen varias rutas disponibles para la captura y almacenamiento de CO₂ de emisores a gran escala como son las refinerías de combustibles fósiles, centrales eléctricas, cementaras, siderúrgicas e industrias de fabricación de productos, las cuales se pueden clasificar en fisicoquímicas, biológicas y geológicas, como se muestra en la figura 1.5. La ruta más popular para la captura de las corrientes de combustión industriales es la fisicoquímica²⁹.

Las tecnologías de separación de CO₂ fisicoquímicas (adsorción, absorción, separación por membranas y destilación criogénica) han progresado rápidamente y se han probado varias clases de materiales para este fin. En la tabla 1.2 se muestra un resumen de sus ventajas y desventajas. Dentro de estos procesos, la sorción de CO₂ utilizando materiales sólidos se considera una tecnología prometedora para superar los desafíos relacionados con la absorción a base de aminas³⁰.

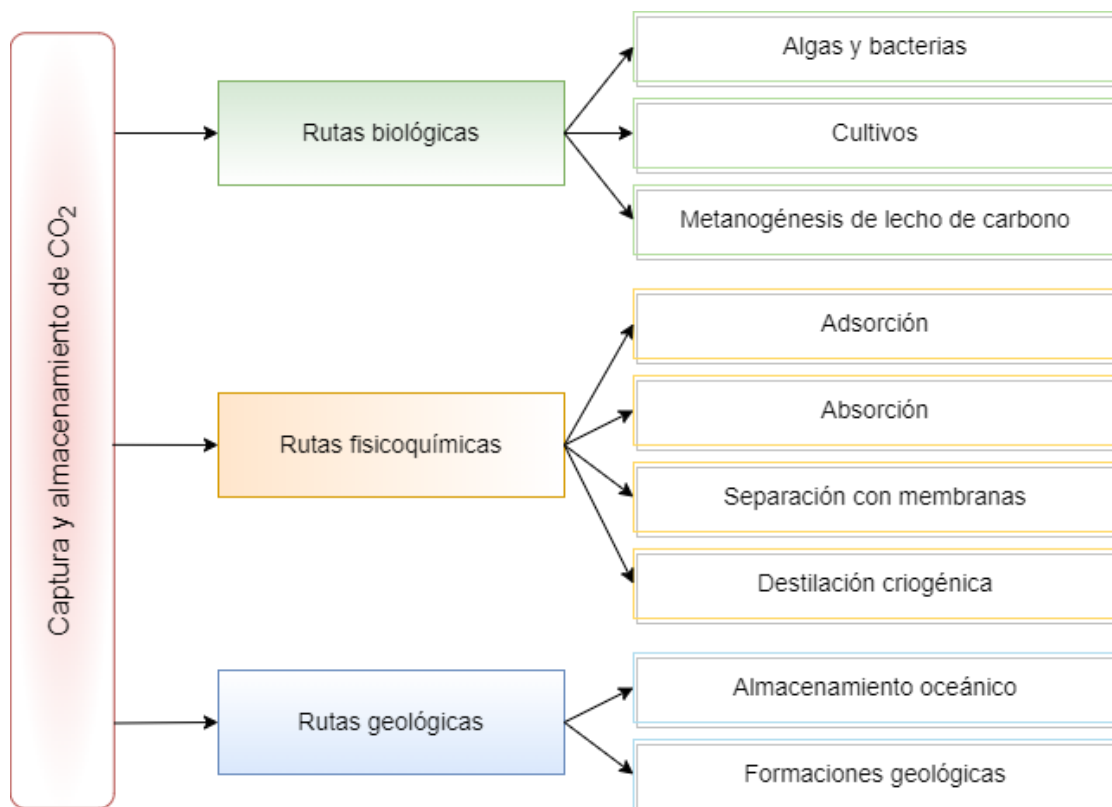


Figura 1.5 Rutas para la captura y almacenamiento de carbón. Adaptada²⁹.

Tabla 1.2 Tecnologías para la separación de CO₂. Adaptada³⁰

Tecnología	Materiales	Ventajas	Desventajas
Absorción química basada en aminas	MEA, DEA, MDEA, TEA, AMP, DGA, PZ y mezclas de alcanoaminas	<ul style="list-style-type: none"> · Continuidad operativa · Bajo costo de absorbente · Alta reactividad química · Cinética rápida (absorción CO₂/desorción) 	<ul style="list-style-type: none"> · Alto requerimiento de energía durante la regeneración del solvente (3-6 MJ/kgCO₂) · Degradación oxidativa y térmica de la amina · Alta velocidad de corrosión · Capacidad de carga de CO₂ limitada por la estequiometría de la reacción
Adsorción	Zeolitas, silicatos porosos, MOPs, MOFs, ZIFs, COFs, adsorbente funcionalizados con aminas (e.g. NHx-contenido), óxidos metálicos, compuestos tipo hidrotalcita, carbonatos de metales alcalinos, cerámicos y adsorbentes de carbono porosos.	<ul style="list-style-type: none"> · Menos consumo de energía que sistemas con solventes · Modernización viable de las instalaciones existentes. · Menor requerimiento de energía 	<ul style="list-style-type: none"> · Adsorción de CO₂ obstaculizada por el área superficial, porosidad, cinética, selectividad y estabilidad de los adsorbentes
Membranas	Orgánicas (poliméricas), inorgánicas (óxidos metálicos y porosos), matrices mixtas (híbridos orgánicos-inorgánicos) y membranas de transporte facilitado (transportadores de iones metálicos)	<ul style="list-style-type: none"> · No químicos · No regeneración · Pueden ofrecer modernización parcial de las plantas existentes · Menor requerimiento de energía (0.5-6 MJ/kgCO₂) 	<ul style="list-style-type: none"> · Compensación permeabilidad-selectividad · Inestabilidad mecánica, térmica y química bajo condiciones operativas adversas. · Requiere alta presión de alimentación
Destilación criogénica		<ul style="list-style-type: none"> · Alta recuperación de CO₂ (99.99 %) de alta pureza (99.99 %) · Opera a presión atmosférica · El CO₂ es producido en estado líquido, listo para su transporte · No se requieren químicos solventes o sorbentes 	<ul style="list-style-type: none"> · Alto requerimiento de energía (6-10 MJ/kgCO₂) para mantener el sistema frío (e.g. usando N₂ líquido) · Riesgo de taponamiento por la formación de hielo seco y hielo (si trazas de agua están presentes en la corriente de gas) · Alta caída de presión en las unidades de enfriamiento durante la operación.

1.4 CAPTURA DE CO₂ EN MATERIALES SÓLIDOS

En general, la captura de CO₂ por sorbentes sólidos procede de varias maneras. El CO₂ puede ser adsorbido selectivamente en la superficie sólida (adsorción), puede reaccionar químicamente con el sólido para formar un carbonato estable (carbonización o mineralización para almacenamiento), puede difundirse en los poros del sólido (separación de membrana), o su difusión en el sólido puede estar controlada por reglas de selección de tamaño (tamizado molecular)³¹.

Además de ser una alternativa para los disolventes líquidos que presentan una serie de problemas inherentes, incluido el alto consumo de energía, la pérdida continua de costosas soluciones de amina, la naturaleza corrosiva de los sorbentes, el ensuciamiento del equipo, etc., los sorbentes sólidos pueden diseñarse para funcionar a diferentes temperaturas. En particular, aquellos que trabajan a alta temperatura tienen una buena tasa y capacidad de captura de CO₂, además son adecuados para tratar corrientes de gases de combustión calientes inmediatamente después del proceso de combustión, ahorrando costos operativos³².

Para que un sorbente sea altamente eficiente en la captura de CO₂ a alta temperatura debe poseer propiedades específicas tales como: estabilidad térmica a altas temperaturas de funcionamiento (450-700 °C), capacidad de sorción y cinética adecuadas de CO₂, facilidad de regeneración del sorbente, estabilidad cíclica a largo plazo y un costo de producción razonable³³.

Se han investigado una amplia variedad de sorbentes sólidos, incluidas zeolitas, sorbentes a base de carbono y calcio, compuestos orgánicos-inorgánicos y estructuras metal-orgánicas por sus propiedades de captura de CO₂. En la figura 1.6 se muestra la capacidad de captura de CO₂ de algunos de los materiales que se han estudiado en función de la temperatura a la que trabajan. Los fisisorbentes, como los carbones activados y las zeolitas, exhiben capacidades competitivas de captura cerca de la temperatura ambiente y muestran una excelente regenerabilidad. Sin embargo, su eficacia disminuye drásticamente con el aumento de la temperatura de adsorción, ya no siendo prácticos a temperaturas superiores a 373 K. Las limitaciones de muchos de estos sorbentes pueden incluir la aplicación

de pasos de pretratamiento a las corrientes de gases de combustión, como el enfriamiento, la deshumidificación y la intensificación del CO_2 antes de la adsorción. A diferencia de los fisisorbentes, las propiedades de los quimisorbentes varían ampliamente según la naturaleza de sus interacciones químicas con el CO_2 . Por ejemplo, los rangos útiles de temperaturas de funcionamiento para estos adsorbentes varían sustancialmente dependiendo de su composición; óxidos metálicos, como los óxidos de calcio, conservan capacidades de adsorción relativamente altas a temperaturas superiores a 573 K, mientras que los adsorbentes a base de hidrotalcitas conservan su capacidad de adsorción hasta temperaturas como 673 K. Dado que las matrices sólidas de algunos quimisorbentes reaccionan estequiométricamente con el CO_2 , estos adsorbentes suelen proporcionar alta capacidad de sorción y selectividad de CO_2 ³⁴.

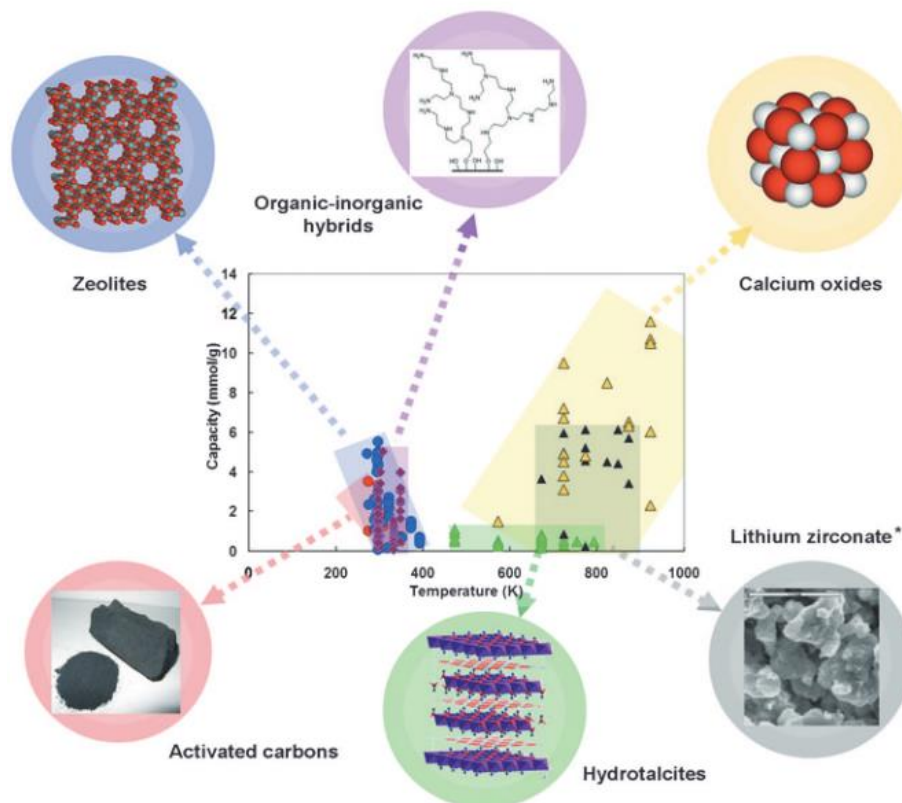


Figura 1.6 Variedad de materiales sorbentes sólidos para la captura de CO_2 ³⁴.

1.4.1 Cerámicas alcalinas

Las cerámicas alcalinas se pueden definir como óxidos metálicos binarios donde al menos uno de los metales es un elemento alcalino y son un grupo de sorbentes sólidos ampliamente estudiado desde que en 1998 Nakagawa y Ohashi³⁵ propusieran al zirconato de litio como un material capaz de sorber CO₂ a altas temperaturas. Distintos grupos de trabajo se han involucrado en la investigación y desarrollo de cerámicas alcalinas para este fin, entre los que se encuentran los zirconatos de litio (Li₂ZrO₃ y Li₆Zr₂O₇), silicatos de litio (Li₄SiO₄ y Li₂SiO₃) y metazirconato de sodio (Na₂ZrO₃), cuprato de litio (Li₂CuO₂), ferritas de litio (LiFeO₂ y Li₅FeO₄), titanato de litio (Li₄TiO₄), titanato de sodio (Na₂TiO₃), aluminatos de litio (Li₅AlO₄ y LiAlO₂) y antimonita de sodio (Na₃SbO₄)^{33,36,37}.

La captura de CO₂ en estos materiales se produce mediante una reacción química a través de un proceso de sorción que aprovecha las interacciones ácido-base entre la naturaleza ácida del CO₂ y el carácter básico de los óxidos de metales alcalinos. Se han propuesto diferentes mecanismos para este proceso; de manera general consta de dos pasos, primero la quimisorción del CO₂ que se produce directamente por una reacción de sorción en la superficie del cerámico y que implica la formación de una capa externa del carbonato alcalino y el óxido metálico correspondiente, seguido de un proceso de difusión del metal alcalino que ocurre una vez que la capa externa está completamente formada. Cabe desatacar que para que el proceso de difusión ocurra es necesaria la presencia de vacancias en el carbonato generadas por las altas temperaturas, de manera que los átomos se difundan en la superficie de la partícula y continúen con la sorción de CO₂ aumentando la capa externa compuesta por carbonatos, óxidos y/o fases secundarias, desde la superficie hacia adentro³⁷⁻³⁹.

De manera experimental se ha observado que los cerámicos de litio generalmente no exhiben completamente su potencial de sorción, lo que representa una gran área de oportunidad para mejorar su rendimiento. Los enfoques de mejora comúnmente utilizados incluyen; el dopaje alcalino para formar sales eutécticas reduciendo la resistencia a la difusión de CO₂, la formación de soluciones sólidas

para modificar las propiedades de captura, el dopaje con metales de transición para producir vacantes y facilitar la difusión de iones, así como la modificación microestructural para mejorar el área de contacto, ya sea reduciendo el tamaño del grano o produciendo estructuras porosas³².

1.5 SOLUCIONES SÓLIDAS

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable⁴⁰. Las soluciones sólidas simples pueden ser de dos tipos: De sustitución, donde el átomo o ion que es introducido reemplaza directamente a un átomo o ion de la misma carga en la estructura "original"; o intersticiales, donde la especie introducida ocupa un sitio que normalmente está vacío sin dejar fuera iones o átomos. En cualquiera de estos casos la distribución del soluto en la matriz será uniforme, con lo cual el sólido estará constituido por una fase única.

1.5.1 Soluciones sólidas sustitucionales

Existen ciertos requerimientos que deben ser reunidos para formar una gama de soluciones sólidas por sustitución⁴¹. Las siguientes condiciones favorecen la solubilidad de un elemento en otro: primero, los iones que se reemplazan uno a otro deben tener la misma carga, si ese no es el caso se requerirá de otro cambio estructural, que involucra la de creación vacancias o átomos intersticiales, para mantener la electroneutralidad; segundo, los iones que reemplazan deben ser similares en tamaño, el diámetro de los átomos no deben diferir mucho más de 15 %; tercero, las estructuras cristalinas de los elementos tienen que ser las mismas; y cuarto, no debe haber diferencias apreciables en la electronegatividad de los dos elementos para evitar que formen compuestos.

Se han desarrollado soluciones sólidas de cerámicos alcalinos con el fin de estudiar sus efectos en la cinética de sorción e intervalo de temperatura de captura, en la selectividad y eficiencia de la misma, así como en otras propiedades⁴²⁻⁴⁵.

Algunos de estos estudios han evidenciado mejoras en comparación con la fase prístina correspondiente debido a las modificaciones en su estructura cristalina

o a la formación de fases secundarias. Por ejemplo, el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) ha sido dopado con diferentes compuestos alcalinos, como fluoruro de litio (LiF), fluoruro de sodio (NaF) o carbonato de calcio (CaCO_3), estas adiciones facilitaron el proceso de quimisorción superficial al acelerar el transporte de iones Li^+ y O^{2-} ^{46,47}. En un estudio reciente⁴⁸, se sintetizó la solución sólida $\text{Li}_{4+x}\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ con el propósito de modificar las propiedades de quimisorción, resultando en un incremento en la capacidad de captura en función del contenido de hierro además de aumentarse el rango de temperatura en la que este proceso sucede.

1.6 SISTEMA Li-Zn-O

Uno de los sistemas menos estudiados dentro de los cerámicos de alto contenido de litio es el Li-Zn-O, los pocos trabajos que existen sobre este cerámico informan sobre las propiedades de conducción de los iones de litio utilizadas en dispositivos electroquímicos⁴⁹. El Li_6ZnO_4 , que presenta una estructura tipo antiflourita con una gran concentración de vacantes de cationes intrínsecas, mostró una alta conducción de iones de litio⁵⁰.

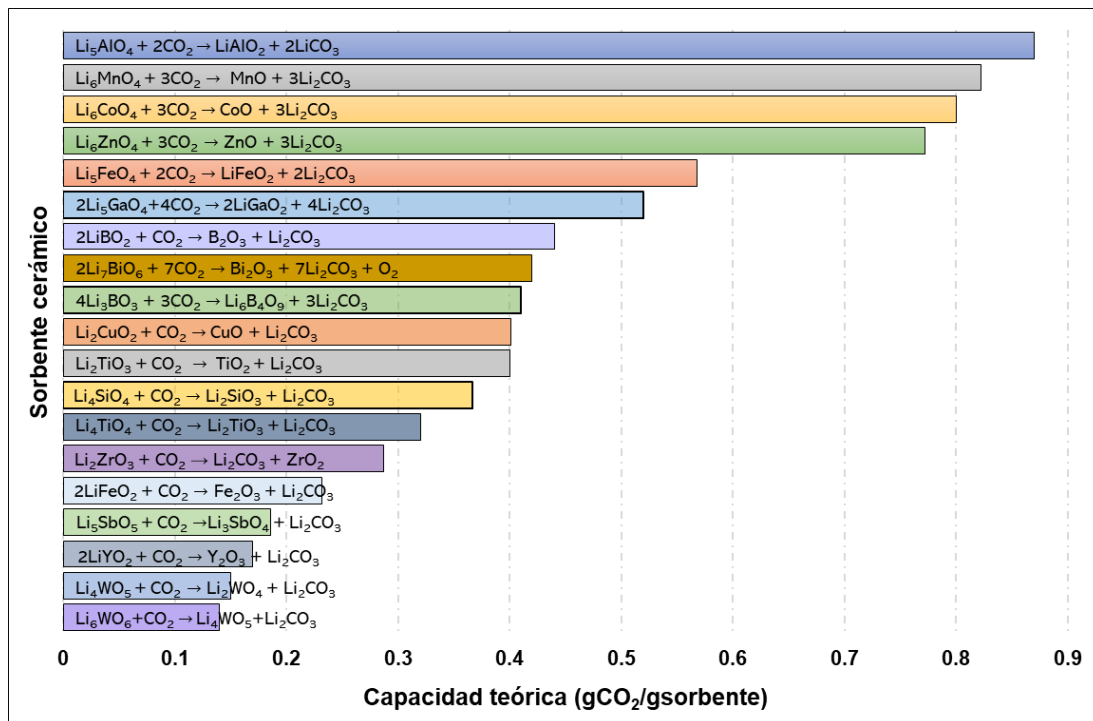


Figura 1.7 Comparación de la capacidad teórica y reacción asumida de diferentes sorbentes cerámicos a base de Li. Adaptada³².

Dicha propiedad es de gran interés para su aplicación en la captura de CO_2 , así como se observa en la figura 1.7, el zincato de hexalitio (Li_6ZnO_4) posee una capacidad mayor de captura que otros cerámicos a base de litio que se han probado para esta aplicación.

El Li_6ZnO_4 presenta una estructura cristalina con sistema tetragonal correspondiente al grupo espacial $P42/nmc$ y parámetros de red $a = b = 6.5276$, $c = 4.6509$ Å, donde los átomos de litio y zinc están coordinados tetraédricamente con los átomos de oxígeno, figura 1.8. En un estudio reciente, Zhou y colaboradores⁵¹, prepararon Li_6ZnO_4 mediante la reacción estado sólido utilizando Li_2O y $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ como reactivos. El Li_6ZnO_4 preparado se evaluó termogravimétricamente con análisis dinámicos e isotérmicos realizadas bajo diferentes presiones parciales de CO_2 (1.0 y 0.2) en presencia y ausencia de oxígeno.

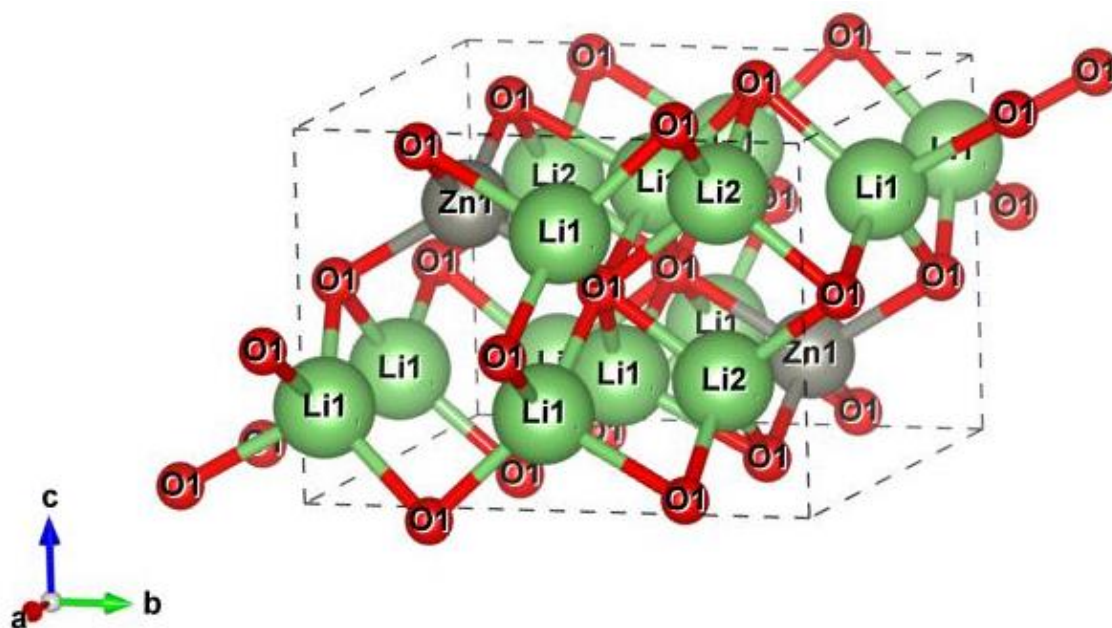


Figura 1.8 Representación esquemática de la estructura cristalina Li_6ZnO_4 .

El zincato de hexalitio presentó un comportamiento de carbonatación de dos etapas en las pruebas dinámicas, a partir de los resultados obtenidos se estudió isotérmicamente en un rango de temperatura de 500 a 750 °C. Tanto con la adición

de oxígeno como con la disminución de la concentración de CO_2 en la corriente, no se modificó el comportamiento en el proceso de captura de CO_2 en Li_6ZnO_4 , exhibiéndose altas eficiencias de sorción de CO_2 tanto en atmósfera saturada como en atmósfera diluida, del 100 y 98 %, respectivamente; en ambos casos, la captura máxima se obtuvo a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, la cinética de quimisorción, determinada con el modelo Jander-Zhang, fue 5 veces más lenta a bajas concentraciones comparada con la cinética obtenida cuando $P_{\text{CO}_2} = 1.0$. Estas diferencias cinéticas se atribuyeron a los diferentes equilibrios de sorción-desorción de CO_2 establecidos.

En el mismo estudio, Zhou, *et al.*, establecieron la vía de quimisorción del CO_2 en Li_6ZnO_4 . Los resultados mostraron la formación de un producto intermedio, $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$, con una reactividad similar al CO_2 que el Li_6ZnO_4 , por lo que el proceso de carbonatación no resultó limitado. Además, se realizaron pruebas de ciclabilidad para estudiar el proceso de sorción-desorción en Li_6ZnO_4 , indicándose que el 60 % del desempeño inicial se mantuvo después de 10 ciclos.

CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESIS

La solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ presentará propiedades adecuadas para la captura de CO_2 , mientras que la adición de iones níquel le otorgará las propiedades necesarias para actuar como catalizador en el proceso de reformado seco de metano.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es sintetizar el sistema $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ para estudiar su estructura cristalina y los efectos de la adición de níquel en las propiedades del zincato de hexalicio como captor de CO_2 y la posible aplicación de la solución sólida en procesos energético-ambientales, específicamente en el proceso de producción de hidrógeno mediante la reacción de reformado seco.

2.2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ con diferentes concentraciones de iones níquel mediante el método de reacción en estado sólido para determinar el límite de solubilidad.
- Estudiar las propiedades estructurales, microestructurales y químicas de los materiales mediante diversas técnicas de caracterización.
- Determinar el desempeño de las diferentes composiciones químicas de la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ como captores de CO_2 .
- Determinar el desempeño de algunas composiciones químicas de la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ como catalizadores en el proceso de reformado seco de metano para la producción de hidrógeno.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

3.1 SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

La metodología empleada para la síntesis de los polvos cerámicos se muestra en la figura 3.1.

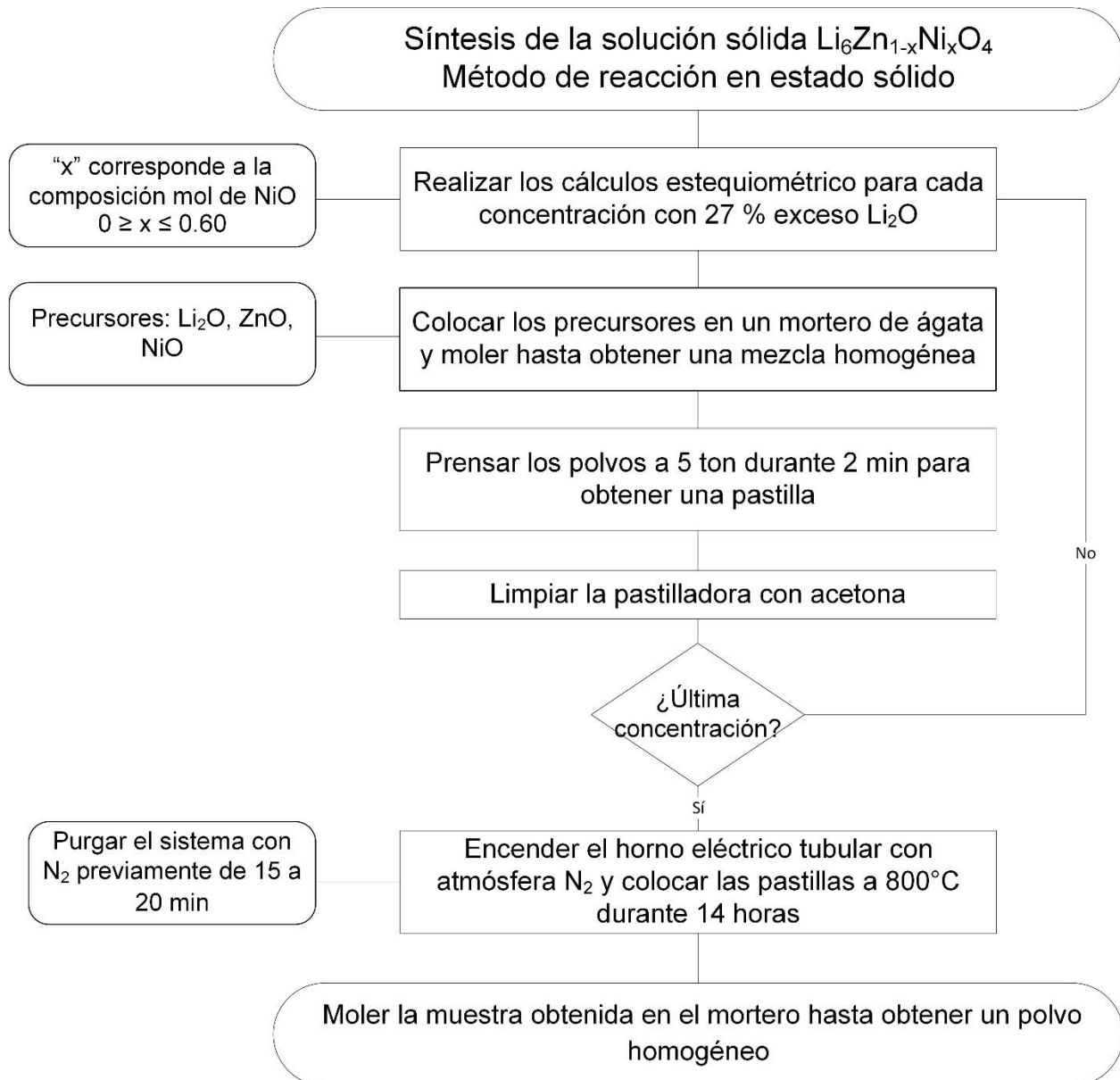
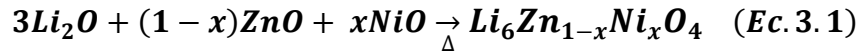


Figura 3.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental de síntesis de las diferentes muestras de la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$.

La solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.60$) se preparó mediante el método de reacción en estado sólido partiendo de los óxidos metálicos correspondientes de acuerdo con la siguiente reacción química (Ec. 3.1):



En donde “x” representa la composición mol del ion Ni^{2+} .

Los reactivos utilizados fueron óxido de litio (Li_2O , Alrich, 97 %), al 27 % en exceso, óxido de zinc (ZnO , Sigma-Aldrich 99.9 %) y óxido de níquel (NiO , Aldrich 99.995 %). Cada uno de los reactivos se pesaron en la proporción molar respectiva, de acuerdo con los cálculos estequiométricos para cada concentración y se pulverizaron manualmente en un mortero de ágata para obtener una mezcla de reacción homogénea. Los polvos obtenidos se prensaron a 5 ton durante 2 min, cada una de las pastillas se calcino a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 14 horas bajo atmósfera de nitrógeno en un horno tubular de alúmina (figura 3.2). Finalmente, las pastillas (figura 3.3) se pulverizaron y almacenaron en condiciones secas libres de CO_2 .



Figura 3.2 Horno tubular con atmósfera controlada utilizado para la síntesis de los cerámicos.



Figura 3.3 Muestras sin contenido Ni obtenidas después del proceso de calcinación.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En esta sección se describen los procedimientos experimentales que se emplearon para la caracterización microestructural y morfológica de las cerámicas sintetizadas, así como los análisis que se llevaron a cabo para determinar el desempeño y propiedades de la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ como captor de CO_2 y como catalizador para la producción de hidrógeno.

3.2.1 Difracción de rayos X

Los polvos resultantes se caracterizaron con un difractómetro de rayos X ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAM-I) marca Bruker D-8 Advance con geometría Bragg-Brentano $\theta-\theta$, radiación Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), con un filtro de haz secundario de Ni 0.5 % Cu-K β , y un detector de una posición unidimensional de silicio (Bruker, Lynxeye) para estudiar el desarrollo de las fases cristalinas. La señal de difracción, en función del ángulo 2θ , se obtuvo en el intervalo de 15 a 80°, con un paso de 0.029415° por 38.4 s y la identificación de las fases se realizó mediante la comparación directa de los patrones observados con la base de datos ICDD (International Centre of Diffraction Data, por sus siglas en inglés) a través del uso del programa Match!

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Se seleccionaron muestras representativas para su caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), utilizando un microscopio LEICA Stereoscan 440, del Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM). Los polvos se colocaron sobre una película de grafito, obteniéndose imágenes de electrones secundarios para el estudio de la morfología y de electrones retrodispersados para obtener información composicional.

3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

El análisis estructural se realizó también mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM, por sus siglas en inglés). Las muestras

se prepararon por método seco en el cual los polvos se dispersaron directamente sobre rejillas de cobre que se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión-barrido marca JEOL modelo ARM-200F (LUME, IIM-UNAM), el cual cuenta con un corrector de aberración esférica CEOS. Las imágenes fueron adquiridas en campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF, por sus siglas en inglés) y campo claro (BF, por sus siglas en inglés) y se obtuvieron los patrones de difracción de electrones de área selecta (SAEDPs, por sus siglas en inglés). El equipo cuenta con un detector OXFORD AztecTEM con el cual se realizó la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) para la identificación de los elementos presentes en las muestras analizadas.

3.2.4 Espectroscopía infrarroja

Para lograr un entendimiento más profundo de la influencia de los cationes de Ni sobre las propiedades del zincato de hexalito, las distintas composiciones de la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ fueron analizadas mediante espectroscopía infrarroja con función de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, por sus siglas en inglés) haciendo uso de un espectrofotómetro Bruker modelo ALPHA (laboratorio E-101, IIM-UNAM). Cada muestra se analizó con 64 escaneos en un intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

3.2.5 Espectroscopía Raman

Para obtener información acerca de la deposición de carbono durante las pruebas catalíticas, se realizó espectroscopía Raman, utilizando un microscopio marca Olympus (IIM-UNAM). Con magnificación de la lente de 40x, acoplado con un espectrómetro EnSpectr R532, equipado con un láser de 532 nm (11.8 mW), con atenuación del 40 % y una exposición de 60 segundos.

3.2.6 Adsorción-desorción de N_2

La caracterización de las propiedades texturales de las muestras se realizó mediante la técnica de adsorción-desorción de N_2 en el equipo Minisorp II de BEL-Japan (laboratorio E-101, IIM-UNAM). Las muestras se pretrataron a temperatura ambiente durante 18 horas a vacío para posteriormente ser tratadas a 77 K en

nitrógeno líquido para la obtención de las isotermas. El área superficial se calculó utilizando el modelo de Branauer-Emmett-Teller (BET).

3.2.7 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), es una técnica de análisis de superficies utilizada para determinar las concentraciones atómicas relativas, identificar y cuantificar los estados químicos presentes, paralela o perpendicular a la superficie. Se obtuvieron los espectros XPS en el laboratorio de conversión y almacenamiento de energía (LNCAE, por sus siglas en inglés) del IPN-CICATA unidad Legaria, utilizando un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha que trabaja a 72 W, equipado con un analizador hemisférico y una fuente monocromática de rayos X AlK α (1486.6 eV) en el modo de energía constante del analizador (CAE). La presión base en la cámara de análisis fue de 1×10^{-9} mbar. Los espectros generales se registraron utilizando un tamaño de haz de rayos X de 400 μ m y un CAE de 100 eV; mientras que los espectros de alta resolución se colectaron con un CAE de 20 eV.

3.2.8 Desorción a temperatura programada

La caracterización de la superficie y reactividad química de los polvos se realizó mediante la técnica de desorción a temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés) en un reactor catalítico de flujo CATLAB-PCS de marca Hiden Analytical, acoplado con un espectrómetro de masas QGA Hiden Analytical (laboratorio E-101, IIM-UNAM), siguiendo la evolución del gas en análisis (CO₂). Para cada experimento se utilizaron 100 mg de muestra que fueron expuestos, de manera independiente a un flujo de CO₂. Las muestras fueron previamente descarbonatadas a 750 °C por 3 horas en un flujo de Ar, seguido de lo cual se expusieron a un flujo al 5 %vol en el gas respectivo balanceado con argón en un flujo total de 60 mL/min por 2 horas a 100 °C. Después, cada muestra fue enfriada a 80 °C en argón y la desorción se llevó a cabo incrementando la temperatura hasta los 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en 60 mL/min de Ar.

3.3 EVALUACIÓN DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ EN PROCESOS DE CAPTURA Y UTILIZACIÓN DE CO_2

3.3.1 Análisis termogravimétricos

Para determinar el desempeño de estos materiales como captores de CO_2 , inicialmente, se llevaron a cabo experimentos dinámicos en un intervalo de temperatura de 30 a 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en un flujo de dióxido de carbono saturado de 60 mL/min en el analizador termogravimétrico TGA 550 de marca TA Instruments (laboratorio E-102, IIM-UNAM). Posteriormente, se realizaron los análisis isotérmicos entre 550 y 750 °C, cada 50 °C durante 180 minutos en un flujo saturado de dióxido de carbono de 60 mL/min.

El análisis de la composición química y fases cristalinas de los productos isotérmicos obtenidos se llevó a cabo con un difractómetro Siemens D5000 ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X, IIM-UNAM, que cuenta con radiación de Cu, voltaje de 34 kV y corriente 30 mA. Los patrones de difracción se analizaron en el intervalo 2θ de 10 a 80° con un paso de 0.02° y la identificación de las fases se realizó mediante comparación directa con la base de datos JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards) a través del uso del programa Match3! Adicionalmente, se realizaron análisis dinámicos e isotérmicos en una atmósfera de CO_2 diluida en N_2 ($P_{\text{CO}_2} = 0.20$) desde 30 a 900 °C, con isoterma a 550, 600, 650, 700 y 750 °C durante 180 minutos, respectivamente, con la finalidad de evaluar como se ve afectado el proceso de carbonatación de estas cerámicas al utilizar una fuente de CO_2 diluida.

Bajo las mismas condiciones de presión parcial descritas en el párrafo anterior, se realizaron pruebas de ciclabilidad (sorción-desorción). Con el propósito de determinar la temperatura de desorción, se probaron dos procedimientos: primero se llevó a cabo la carbonatación de la muestra durante 1 hora a 700 °C seguido del proceso de descarbonatación haciendo pasar un flujo de N_2 puro sobre la muestra a la misma temperatura, después de 160 min únicamente se alcanzó una

desorción de alrededor del 50%; en la segunda prueba la carbonatación también se realizó a 700 °C por 1 hora mientras que el proceso de descarbonatación se efectuó incrementando la temperatura a 750 °C en atmósfera de N₂, alcanzándose una desorción del 100 % después de 130 min. Según estos resultados, la muestra se ciclo por 8 veces siguiendo el segundo procedimiento.

3.3.2 Producción de H₂ mediante reformado seco de metano

Las pruebas de reformado seco de metano se llevaron a cabo en un reactor catalítico Bel-Rea de marca Bel-Japan acoplado a un cromatógrafo de gas marca Shimadzu GC-2014 con columna Carbonex-1000 (laboratorio E-101, IIM-UNAM), con una trampa de agua intermedia enfriada con hielo. En cada experimento se usaron 100 mg de muestra.

La evaluación catalítica consistió en análisis dinámicos, donde primeramente se realizó la captura de dióxido de carbono con un flujo saturado de CO₂ de 100 mL/min a 700 °C durante 1 hora. Posteriormente, las muestras se enfriaron a 250 °C en el mismo flujo de CO₂, y el proceso de reformado seco de metano se realizó de los 250 hasta los 900 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min utilizando 100 mL/min de un flujo compuesto de 5 %vol de CH₄ balanceado con N₂.

En función a los resultados obtenidos, las muestras se sometieron a análisis isotérmicos a 750, 775, 800, 825 y 850 °C durante 3 horas en un flujo de metano de 5 %vol diluido en nitrógeno, con captura previa de dióxido de carbono a 700 °C por 1 hora. De acuerdo con cada caso, para la realización de las isothermas las muestras se enfriaron o calentaron en atmósfera saturada de CO₂. Los productos del proceso de reformado fueron analizados cada 7 min por cromatografía.

Finalmente, los productos sólidos obtenidos de los análisis isotérmicos fueron analizados con tres técnicas de caracterización: Difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Rigaku Ultima-IV (Laboratorio de Rayos X, IIM-UNAM) con radiación de Cu, voltaje de 40 kV y 44 mA, donde los patrones de difracción se obtuvieron en el intervalo 2θ de 10 a 80° con un paso de 0.02° y la identificación de las fases se

realizó de la misma manera descrita en la sección 3.2.1.; y por espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR), bajo las mismas condiciones descritas en la sección 3.2.4.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

4.1.1 Difracción de rayos X

Las fases cristalinas de las muestras de $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ se determinaron por difracción de rayos X. El difractograma obtenido para la fase prístina, figura 4.1, corresponde con el zincato de hexalítico (Li_6ZnO_4) que, de acuerdo con el Centro Internacional de Datos de Difracción, se identifica con la tarjeta de datos cristalográficos No. 01-078-1001, donde se describe al Li_6ZnO_4 con celda cristalina tetragonal, grupo espacial P42/nmc (137) y parámetros de red: $a = b = 6.5276 \text{ \AA}$, $c = 4.6509 \text{ \AA}$ y $V = 198.17 \text{ \AA}^3$.

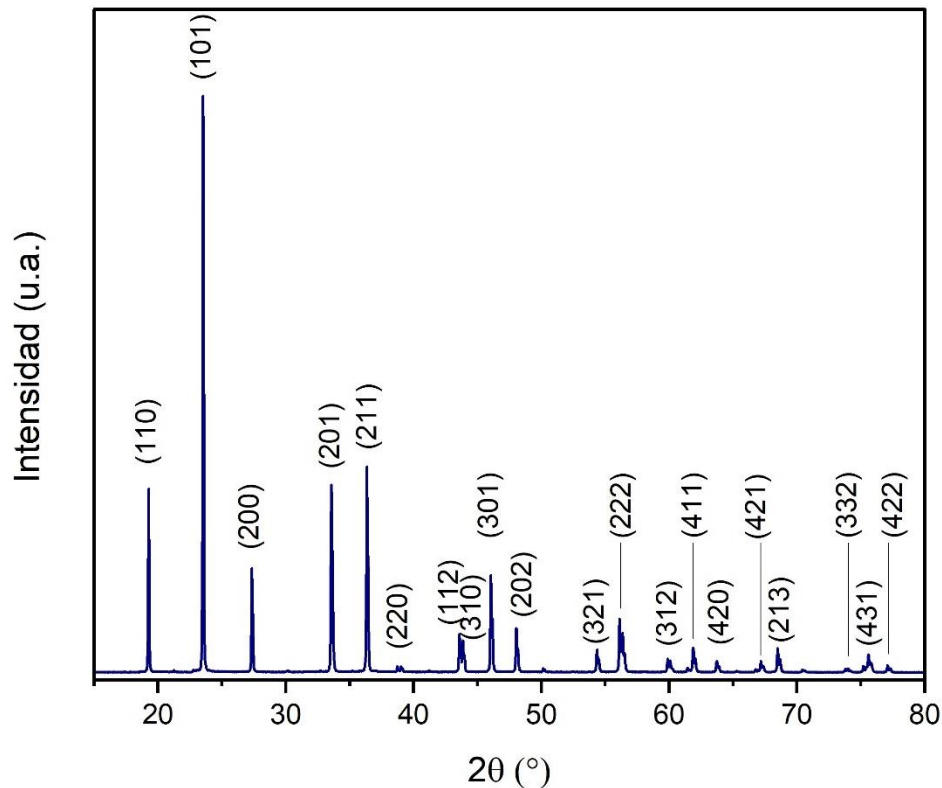


Figura 4.1 Difractograma de la muestra prístina ($\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 0$) con la identificación de sus planos cristalinos.

Los difractogramas de las soluciones sólidas obtenidas como producto de la reacción en estado sólido (Ec.4.1) se muestran en la figura 4.2. La comparación de estos archivos se realizó con la base de datos JCPDS, ajustando de igual manera a la tarjeta de datos cristalográficos No. 01-078-1001, es decir, a la fase cristalina Li_6ZnO_4 .

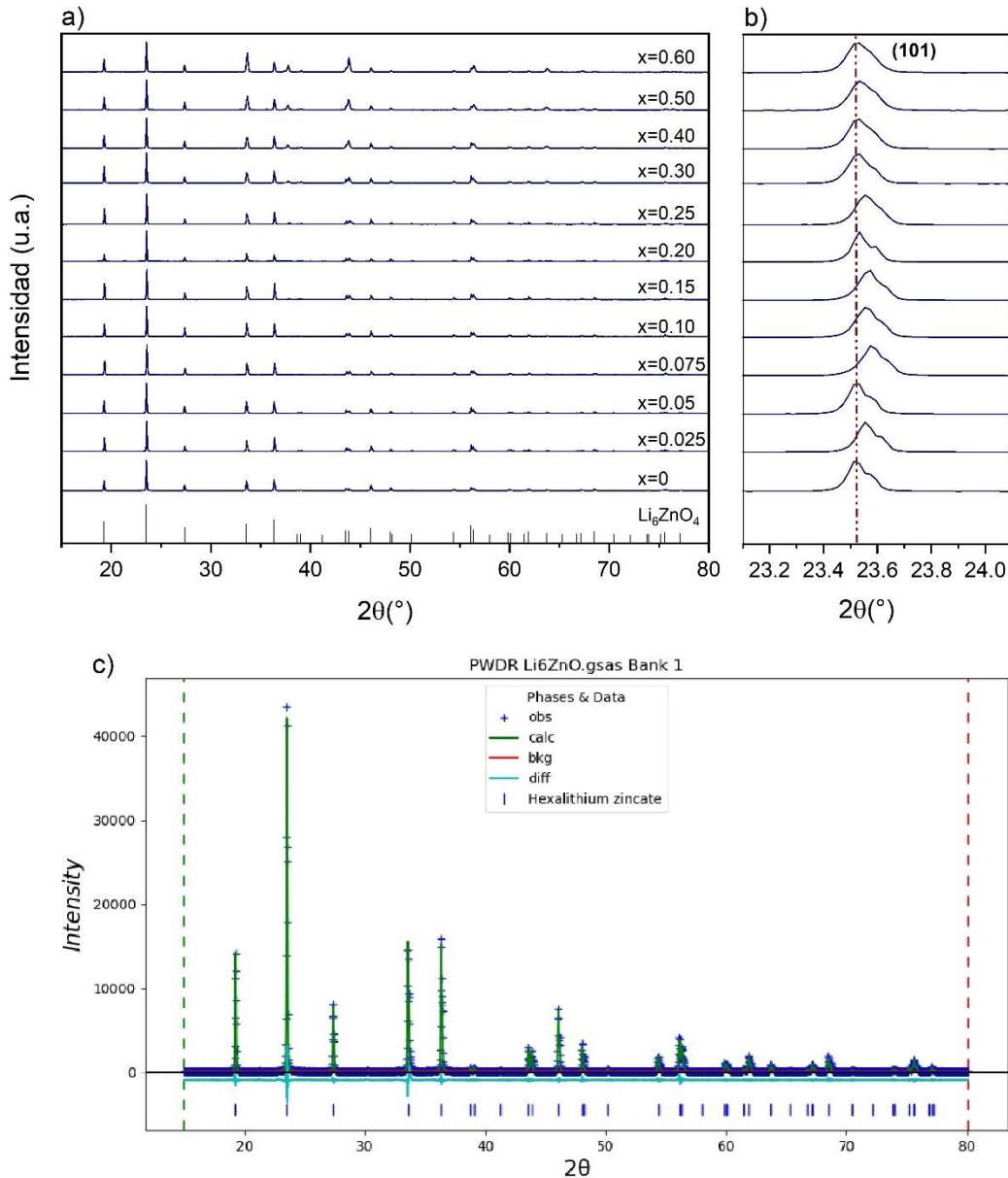
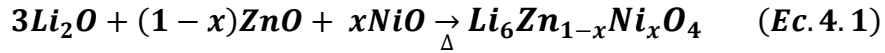


Figura 4.2 Difractogramas de las muestras con diferente concentración de níquel (x). a) Perfil completo; b) Acercamiento al pico (101) de la fase $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$; c) Refinamiento obtenido de la fase prístina.

En los difractogramas de las diferentes composiciones de la solución sólida se observan pequeñas variaciones tanto en la intensidad como en la posición 2θ de algunos picos de difracción, lo que indica que la red anfitriona está siendo distorsionada por la sustitución de iones Zn^{2+} con iones Ni^{2+} . De forma general (figura 4.2(a)), para las muestras donde $x \leq 0.20$, no se observa un cambio evidente en los difractogramas. Sin embargo, cuando $x \geq 0.25$ es posible distinguir un pico en la posición $2\theta = 37.9^\circ$ que no pertenece a la fase prístina y que va aumentando de intensidad conforme aumenta el contenido de níquel en la muestra. Esto indica que en estas muestras el níquel no se está incorporando totalmente a la red, dando lugar a la formación de una fase secundaria asociada a un niquelato de litio $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$ que se identificó con la tarjeta No. 01-089-3605 (sistema cristalino cúbico, F3-3m (225)).

De esta forma, para $x \leq 0.20$, se puede suponer la formación de una solución sólida sustitucional en todos los sistemas donde la fase cristalina principal es el zincato de hexalítio que actúa como la estructura anfitriona. El radio iónico del Zn^{2+} (74 pm) es superior al del Ni^{2+} (69 pm), ambos en coordinación tetraédrica (NC = 4)⁵² con una diferencia entre los tamaños de los iones de 6.7 %, lo que favorece la sustitución de los cationes en la red cristalina. Teóricamente, si los cationes de Ni^{2+} se incorporan dentro de la estructura cristalina para reemplazar solo las cantidades correspondientes de cationes Zn^{2+} , las dimensiones de la celda unitaria deben disminuir y los valores de 2θ incrementar. Experimentalmente, en los difractogramas se observa un desplazamiento de la posición del pico de mayor intensidad que corresponde al plano de difracción (101) en $2\theta = 23.51^\circ$ hacia la derecha hasta valores $2\theta = 23.57^\circ$, figura 4.2(b), con la excepción de la muestra $x = 0.05$ que está fuera de tendencia. Este desplazamiento sugiere que la celda tetragonal de Li_6ZnO_4 se está contrayendo por el intercambio parcial de cationes Zn^{2+} por Ni^{2+} hasta una concentración en mol del 20 %, lo que confirma la formación de una solución sólida sustitucional. Asimismo, se evidencia como en los sistemas donde $x > 0.20$, el desplazamiento del pico disminuye considerablemente, indicando que cierta cantidad de cationes níquel han dejado de sustituir a los cationes zinc y no están entrando a la estructura cristalina, resultando en la fase secundaria $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$.

Se puede suponer entonces que, según los alcances de esta técnica, la máxima solubilidad de cationes níquel en el zincato de hexalicio es de $x = 0.20$, con la siguiente fórmula química $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$.

Con base en lo expuesto anteriormente, se seleccionaron cinco cerámicos de Li_6ZnO_4 con contenido de níquel, así como la fase prístina, para continuar las caracterizaciones y la evaluación de las propiedades de captura de CO_2 : las soluciones sólidas correspondientes a $x = 0.05$ y $x = 0.10$, la muestra propuesta como el límite de solubilidad $x = 0.20$, y dos compositos con $x = 0.30$ y $x = 0.50$.

En la tabla 4.1 se presentan los parámetros de red, así como la composición de las fases cristalinas obtenidos al realizar refinamiento Rietveld, utilizando el software gsaII, los refinamientos de las muestras modificadas con níquel se presentan en el anexo A. Los resultados indican que conforme aumenta la cantidad de iones Ni, la celda unitaria sufre una disminución en sus dimensiones en comparación con la fase Li_6ZnO_4 prístina. Además, la contracción de la celda es menor en aquellas muestras en donde el níquel no está incorporado en su totalidad, en los compositos. Si bien no se observa una tendencia clara en el cambio de los parámetros de red a y c , sí existe un comportamiento observable en el volumen de la celda unitaria, V , donde el valor para las soluciones sólidas ($0.05 \geq x \leq 0.20$) disminuye conforme aumenta la carga de níquel en el sistema, mientras que para los compositos ($x = 0.30, 0.50$) el volumen de la celda es mayor que el de las soluciones sólidas, confirmando que el níquel dejó de incorporarse totalmente a la red anfitriona.

Para los sistemas donde $x < 0.20$, el Li_6ZnO_4 es todavía la única fase detectada, no se observan fases cristalinas relacionadas con especies de níquel, lo que demuestra que los cationes Ni^{2+} están entrando en la estructura formando una solución sólida. El refinamiento muestra que para $x = 0.20$ ya está presente la fase $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ en un 1.12 % en peso. Sin embargo, se observa que este sistema presenta valores de los parámetros de red más bajos, lo que podría indicar que esta muestra contiene la mayor cantidad de iones níquel dentro de su estructura. Consecuentemente, el mecanismo de estabilización del ion Ni^{2+} se puede explicar

en función de la estructura cristalina del compuesto anfitrión. En este caso, la adición de Ni en el Li_6ZnO_4 no genera la formación de vacancias, y de acuerdo con la notación Kröger-Vink queda descrita por la siguiente expresión (Ec. 4.2):

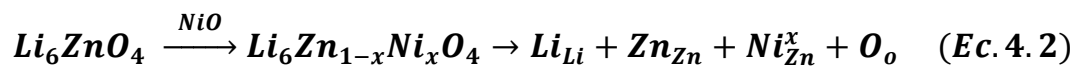


Tabla 4.1 Parámetros de red de celda de la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ y fase cristalina presente.

Sistema $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ (x)	Parámetros de red			Composición de fase (fracción peso)		χ^2
	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Li_6ZnO_4	$\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$	
0	6.52973	4.65225	198.360	1		3.988
0.05	6.53018	4.65129	198.346	1		4.128
0.10	6.52851	4.65136	198.248	1		5.983
0.20	6.52857	4.65060	198.219	0.98880	0.01120	5.655
0.30	6.52893	4.65105	198.260	0.91515	0.08485	5.976
0.50	6.52873	4.65144	198.264	0.72619	0.27381	8.678

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 4.3 presenta las micrografías de las partículas obtenidas a partir de la caracterización SEM con electrones secundarios de las muestras seleccionadas de $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.50$).

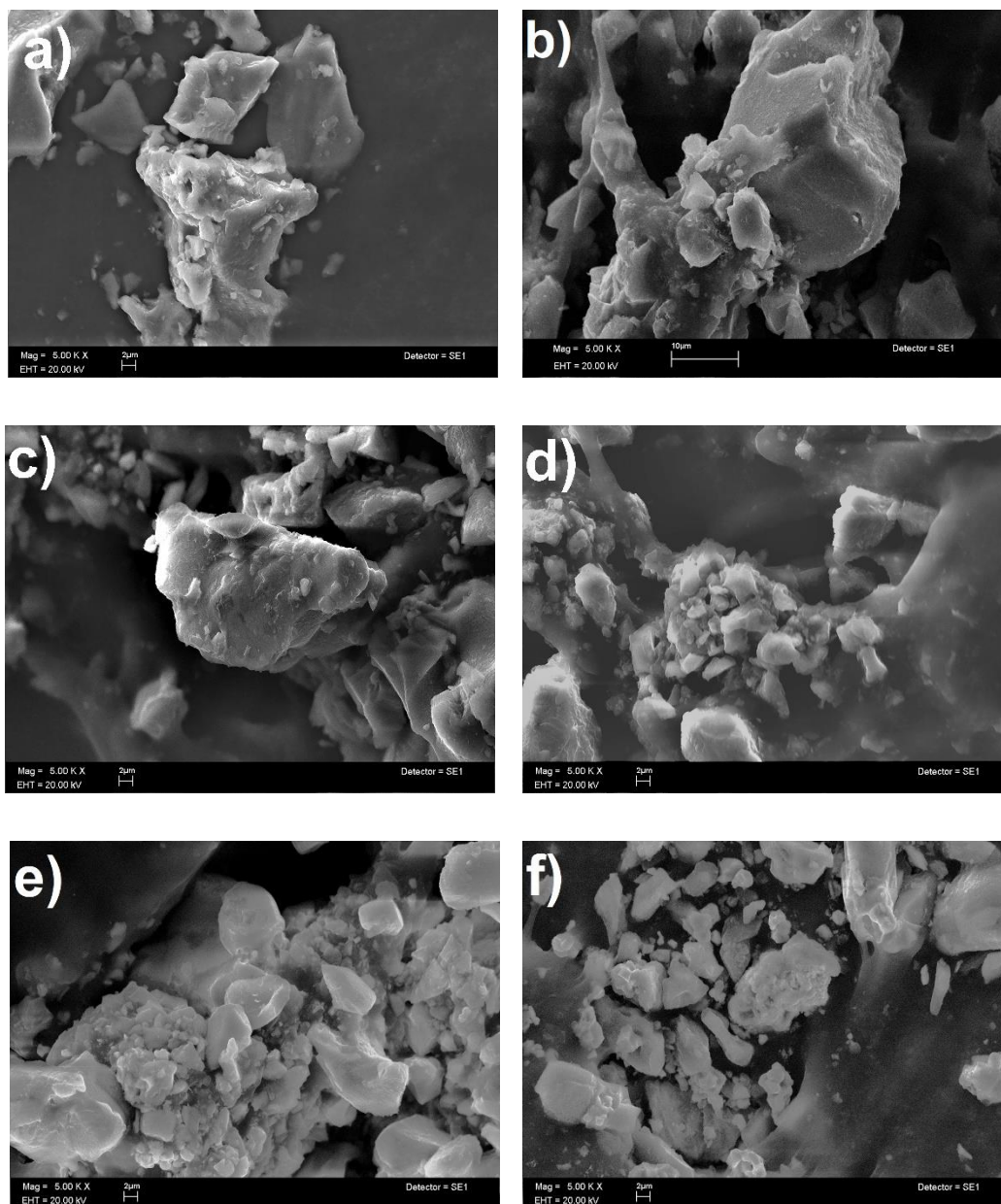


Figura 4.3 Imágenes SEM con electrones secundarios $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ a) $x=0$ b) $x=0.05$ c) $x=0.10$ d) $x=0.20$ e) $x=0.30$ f) $x=0.50$.

Para estos cerámicos, las imágenes muestran la formación de aglomerados, así como partículas aisladas. Se puede observar que las partículas no presentan una morfología bien definida, encontrándose el tamaño medio de la partícula en un intervalo de 9 a 20 μm . Estos resultados son consistentes con el método de síntesis, que implicó la formación de pastillas y un posterior proceso de molienda. Consecuentemente, no se puede determinar un comportamiento bien definido entre la morfología o tamaño de las partículas con el aumento de la cantidad de níquel en las muestras.

Por otro lado, en la figura 4.4 se muestran las imágenes obtenidas a partir de la caracterización SEM con electrones retrodispersados para las muestras seleccionadas de $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.50$). La composición química de las muestras no es uniforme puesto que se observa una diferencia de contraste que va en aumento conforme incrementa la cantidad de níquel en la solución sólida. La fórmula sugerida⁵³ para calcular el número atómico promedio \bar{Z} de un compuesto es una suma de la fracción atómica a_i de los elementos constituyentes con número atómico Z_i . El cálculo propuesto por Saldick y Allen es:

$$\bar{Z} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i Z_i^2}{\sum_{i=1}^n a_i Z_i} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

De acuerdo con los datos obtenidos, el número atómico promedio de la fase Li_6ZnO_4 es de 15.12, mientras que el de la fase $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ es de 22.98. Teóricamente, en las zonas compuestas por elementos con número atómico mayor el haz primario de electrones tendrá mayor posibilidad de interaccionar con los núcleos, por lo que producirá una mayor cantidad de electrones retrodispersados y estas zonas se observarán más claras en la imagen que aquellas con número atómico menor, por lo que las micrografías expuestas en la figura 4.5 corroboran la presencia de una fase secundaria que va en aumento con la cantidad de níquel del sistema.

El número atómico promedio \bar{Z} de la fase principal también variará conforme la adición de níquel, los valores obtenidos son: 15.07, 15.02, 14.91, 14.80 y 14.58

para $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ y 0.50 , respectivamente. Esto indica que la fase más oscura corresponde a la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ en todas las micrografías.

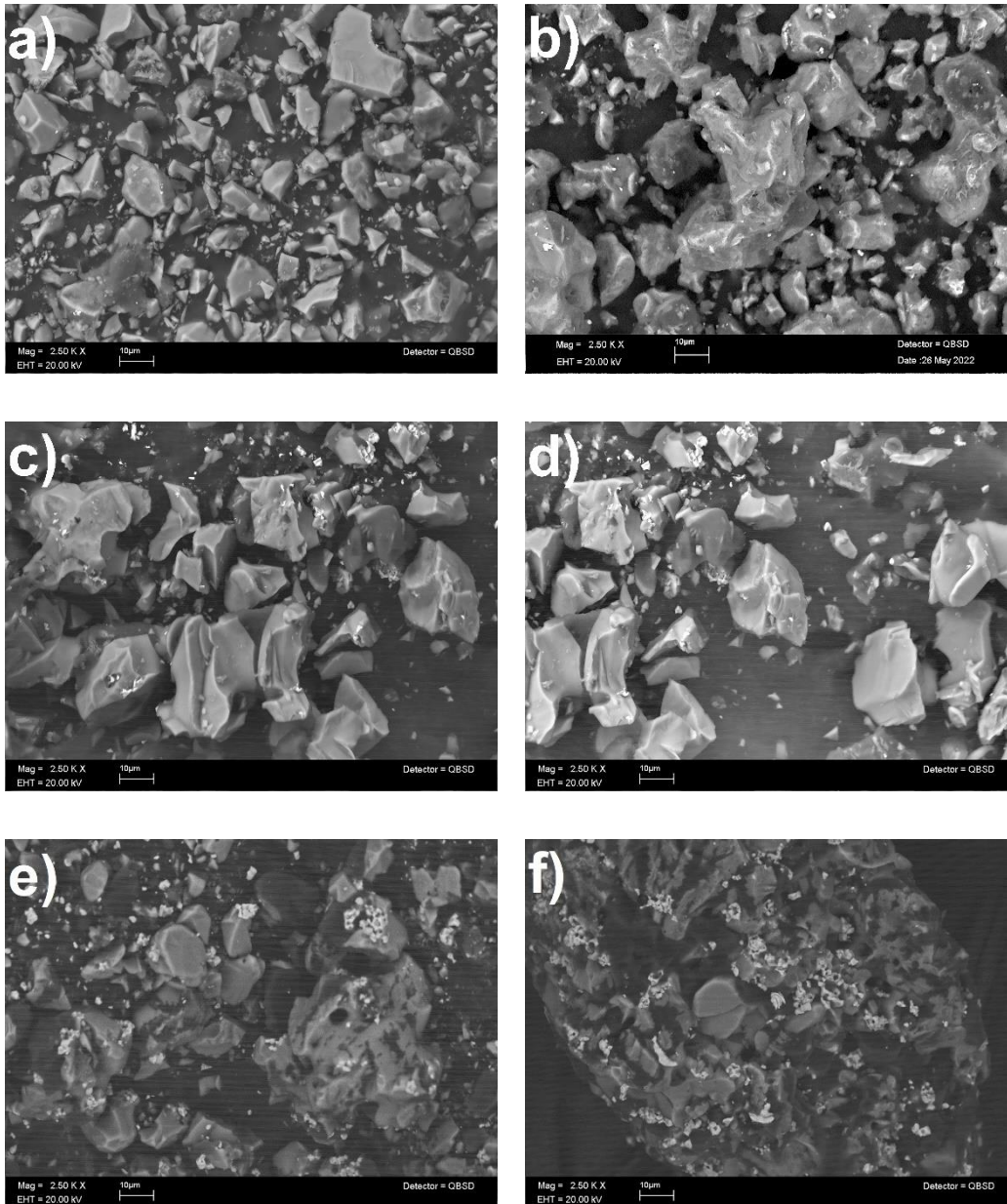


Figura 4.4 Imágenes SEM con electrones retrodispersados $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ a) $x = 0$
 b) $x = 0.05$ c) $x = 0.10$ d) $x = 0.20$ e) $x = 0.30$ f) $x = 0.50$.

La formación evidente de otra fase aparece en $x = 0.30$ y 0.50 , figura 4.4 (e) y (f). En ambas imágenes las características principales son similares, existen dos regiones reconocibles por sus niveles de gris claramente distintos, que pueden interpretarse como regiones de diferente composición con un número atómico promedio mayor en los pequeños agregados que se observan más brillantes y que, de acuerdo con los resultados obtenidos en XRD, puede corresponder a la fase secundaria $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$.

4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM)

La imagen 4.5 muestra las micrografías obtenidas en modo campo claro del cerámico $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$.

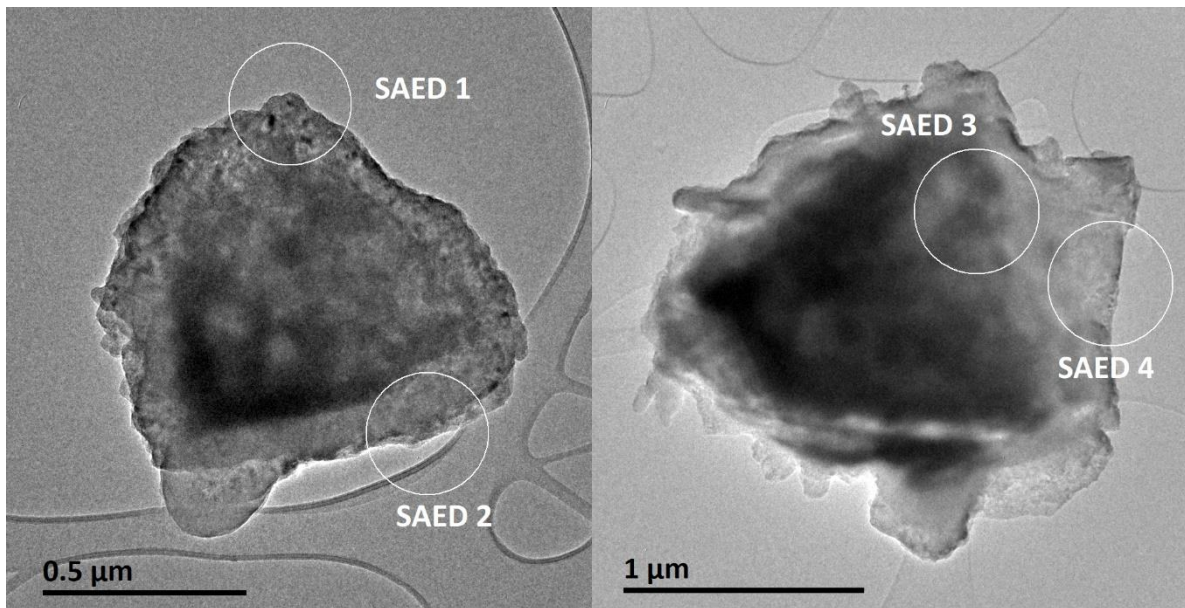


Figura 4.5 Micrografías BF-TEM de la muestra $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$.

En apariencia, las formaciones observadas no exhiben una morfología bien definida, caracterizándose por un tamaño promedio entre $1.01 \mu\text{m}$ y $2.03 \mu\text{m}$.

En ambas imágenes TEM es posible distinguir diferencias en los niveles de gris observados. Esta variación de la intensidad va de un contraste más fuerte en el centro de la muestra hacia un contraste más claro en el borde. Tales regiones pueden estar dispersando electrones en una medida diferente debido a que es casi

imposible adelgazar una muestra en bulto de manera uniforme⁵⁴ y, por ende, el grosor en el centro de la partícula puede ser mayor.

No obstante, como también se indica en la literatura⁵⁵, en una imagen BF pueden ubicarse regiones con un contraste más oscuro vinculadas a aumento de masa debido a un mayor número atómico, por lo que no se descarta del todo que el cambio en la intensidad de la señal media se deba a la presencia de más de una fase en el material cuya diferencia estructural genere regiones más oscuras en las imágenes: ya sea la fase secundaria $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ detectada mediante el refinamiento Rietveld, que como se mencionó anteriormente tiene un número atómico promedio mayor que el correspondiente al zincato de hexalio con níquel; o bien, Li_2CO_3 debido a la facilidad con que estos cerámicos se carbonatan al ambiente.

Estas micrografías revelan que la muestra consiste en partículas policristalinas que al ser difractadas generan un patrón de anillos parciales. Los patrones de difracción de electrones obtenidos de las áreas señaladas en la figura 4.5 se trataron con el fin de determinar las distancias interplanares a partir de los diámetros de los anillos, figura 4.6, y se indexaron como se indica en la tabla 4.2.

Las distancias interplanares (d_{int}) medidas de los patrones de difracción de electrones identificados como pertenecientes a la fase $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$ son menores que las de los planos del Li_6ZnO_4 puro. El diámetro correspondiente al plano (110), cuyo anillo de difracción se observa mejor, presenta una distancia promedio entre planos de 0.439 nm, mientras que para el hexalio de zinc sin contenido de níquel la distancia interplanar para el mismo plano es de 0.456 nm. Esta disminución puede ser explicada como el resultado de la sustitución de iones Zn^{2+} por iones Ni^{2+} y, por ende, de la formación de la solución sólida que ocasiona una disminución en las dimensiones de la red cristalina.

Es importante mencionar que uno de los cuatro patrones no se indexó con la fase Li_6ZnO_4 (SAED 3, correspondiente a la figura 4.7 (c)), cuyas aproximaciones en las distancias interplanares no coincidieron con la tarjeta de datos cristalográficos

de la fase prístina; en cambio, comparando los valores con los datos del carbonato de litio, se encontraron mejores concordancias.

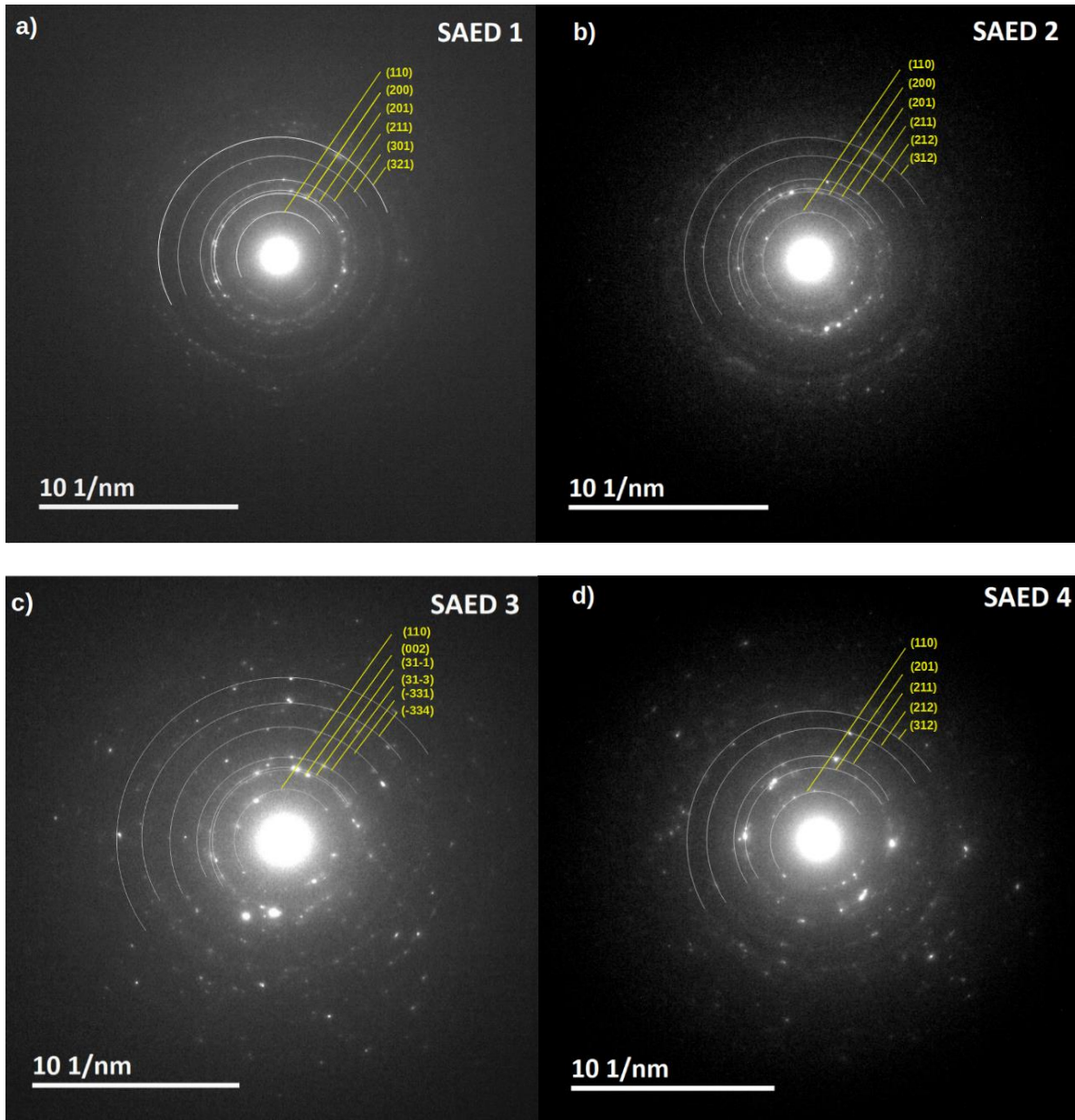


Figura 4.6 Patrón de difracción de electrones de las zonas señaladas en la figura 4.5 con la correspondiente identificación de las distancias interplanares (a) SAED 1, (b) SAED 2, (c) SAED 3, (d) SAED 4 de la muestra $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$.

Tabla 4.2 Indexación de los patrones de difracción correspondientes a la figura 4.6.

Fase: Li_6ZnO_4 puro		SAED 1	SAED 2	SAED 4	SAED 3	Fase: Li_2CO_3
d_{int} (nm)	<i>hkl</i>	d_{int} (nm)	d_{int} (nm)	d_{int} (nm)	d_{int} (nm)	<i>hkl</i>
0.456	110	0.445	0.438	0.436	0.418	110
0.325	200	0.317	0.301	-	0.272	002
0.278	201	0.271	0.271	0.272	0.242	31-1
0.249	211	0.243	0.242	0.249	0.179	31-3
0.197	301	0.195	-	-	0.140	-331
0.188	212	-	0.180	0.182		
0.168	321	0.167	0.155	0.156		

Por otra parte, distintas partículas fueron enfocadas para realizar un análisis EDS con el propósito de comprobar y estimar el contenido de níquel presente en el cerámico $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ con $x = 0.20$. Los resultados se muestran en la figura 4.7. De las imágenes obtenidas es posible observar que, en todos los casos, el níquel (de color rojo), así como los átomos de zinc (color verde) y oxígeno (color rosa) se encuentran homogéneamente dispersos en todas las partículas analizadas, sin presentarse espacios vacíos o aglomeraciones visibles. El espectro EDS del mapeo elemental, presentado en las figuras 4.7(d), confirma el contenido de níquel en las partículas a 7.4744 keV. Además, se observa a 0.277 keV la señal correspondiente a carbono, que puede asociarse con la fase Li_2CO_3 debido a la exposición de las muestras al ambiente. Sin embargo, debe considerarse que este elemento siempre está presente, por ejemplo, de la cinta de carbono conductora para fijar las muestras al soporte.

Asimismo, para determinar la composición local del cerámico se tomaron distintos espectros EDS, las composiciones atómicas porcentuales de los elementos de interés se encuentran reportados en la tabla 4.3.

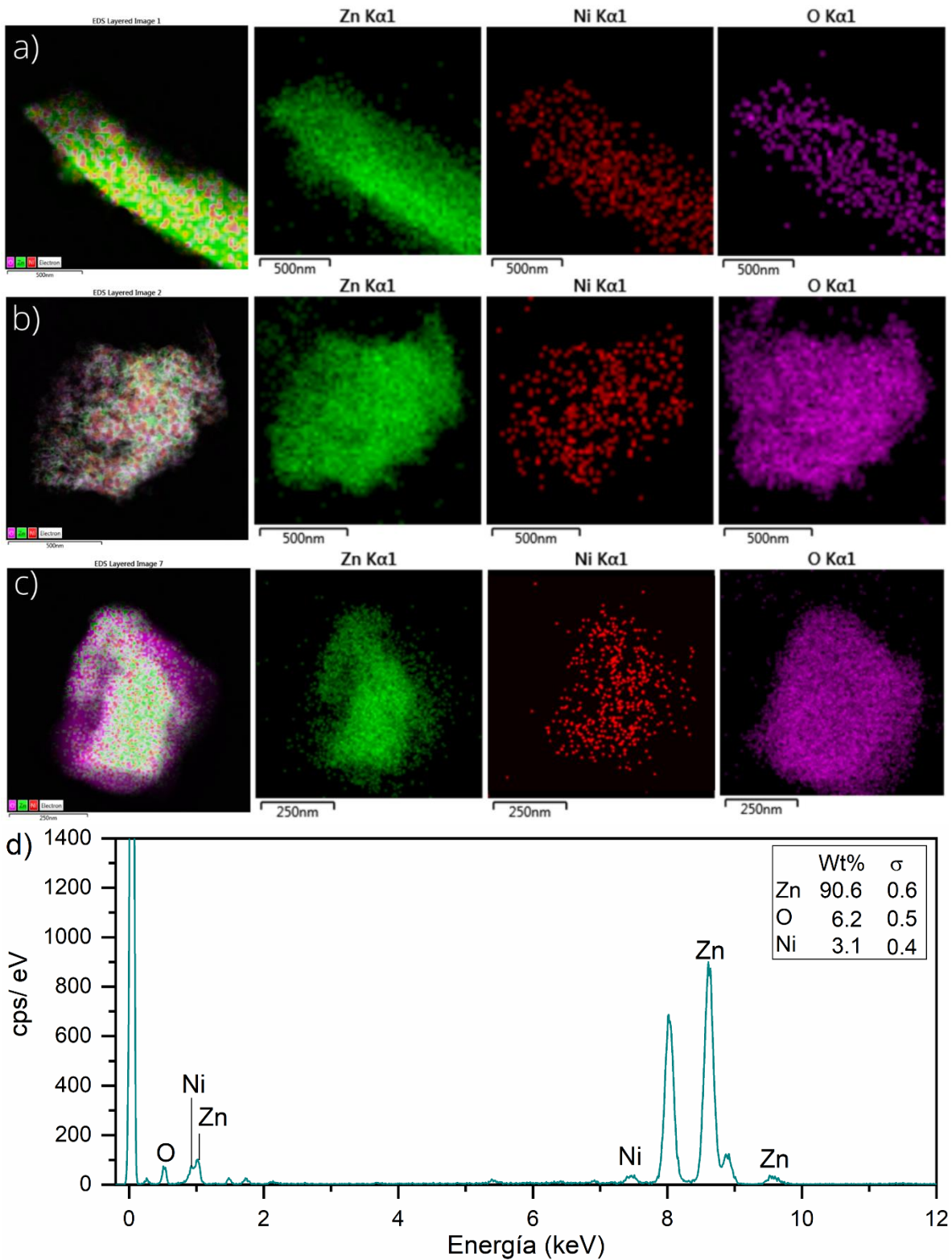


Figura 4.7 (a-c) Mapeo elemental de la muestra $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$. (d) Espectro EDS representativo.

Tabla 4.3 Composición atómica porcentual determinada del análisis EDS para
 $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$.

Elemento	Zn (%atómico)	Ni (%atómico)	Ni/Zn
Espectro 1	16.42	0.47	0.0286
Espectro 2	4.25	0.05	0.0117
Espectro 3	17.83	0.41	0.0229

El contenido de níquel para esta muestra obtenido del sondeo de varias partículas se estimó en cantidades muy pequeñas, con una relación Ni/Zn promedio de 0.021, que no concuerda con la composición estequiométrica de $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$ cuya relación Ni/Zn corresponde a 0.25. Sin embargo, debido a que esta es una técnica local, para estimar un contenido más real de níquel en los cerámicos sería necesario realizar un barrido más amplio de la muestra, por lo que la información que proporcionan el análisis EDS de tres partículas solo se debe considerar como cualitativo y representativo de la dispersión de los elementos químicos y no es suficiente para determinar la cantidad de níquel que se está incorporando a la fase Li_6ZnO_4 .

4.1.5 Adsorción-desorción de N_2

En la figura 4.8 se observa la isoterma de adsorción-desorción de N_2 obtenida para cada una de las muestras $Li_6Zn_{1-x}Ni_xO_4$ previamente seleccionadas. Según la IUPAC, las muestras poseen isoterma de adsorción tipo II, la cual es típica de sólidos no porosos o macroporosos que permitan adsorción multicapa sin restricciones⁵⁶. Además, las isoterma presentan un tipo de histéresis H3⁵⁷ muy estrecha, la cual se puede considerar despreciable, confirmando la no presencia de mesoporos.

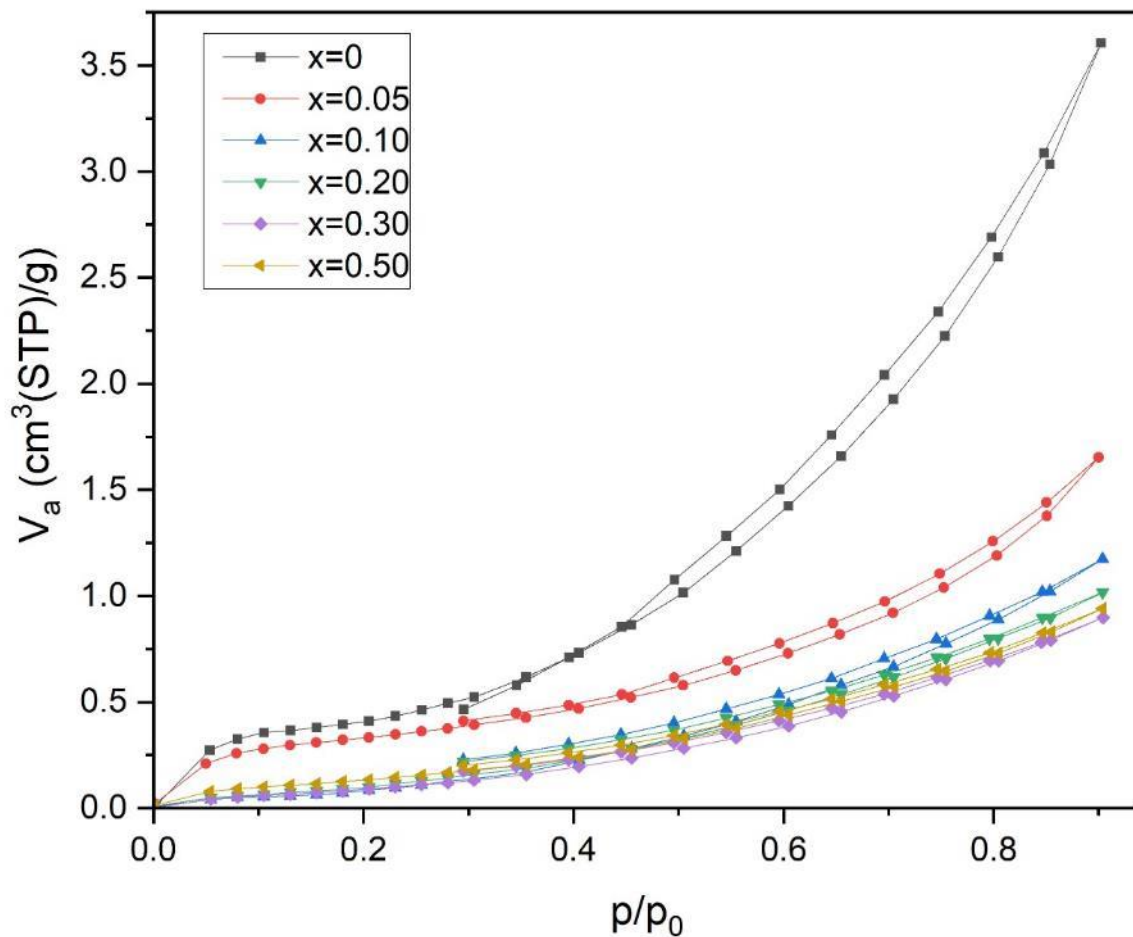


Figura 4.8 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para $Li_6Zn_{1-x}Ni_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.50$).

Es posible observar cierta tendencia en el fenómeno de adsorción causada por la adición de níquel al sistema. El volumen de nitrógeno adsorbido disminuye en función de la concentración molar de níquel en el caso de las soluciones sólidas

($0.05 \leq x \leq 0.20$), mientras que en las isotermas de los compositos ($x = 0.30$ y 0.50) no se aprecia una disminución notable en la cantidad volumétrica de nitrógeno adsorbido en función del contenido de níquel.

De igual manera, se aprecia como el “punto B”, o rodilla, de las isotermas tiende a ser menos redondeada conforme se agrega níquel en la fase Li_6ZnO_4 . Teóricamente, este punto señala la finalización de la cobertura monocapa y el comienzo de la adsorción multicapa⁵⁸, por lo que este comportamiento indicaría que las superficies de las soluciones sólidas y compositos con níquel se saturan con mayor facilidad.

Mediante el ajuste lineal del modelo BET se determinó un área superficial específica de $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ para la fase prístina, al introducir un 5 %mol de níquel, este valor disminuyó a $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ y con la subsecuente adición de níquel el área superficial cae a valores menores a la unidad ($< 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$). Estos resultados se asocian con materiales de área superficial pobre y están en concordancia con el método de síntesis por reacción en estado sólido que tienen como consecuencia la formación de partículas grandes sin la formación de porosidad.

$$\frac{1}{V} \frac{P}{P_0 - P} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{C} \frac{1}{V_m} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

De acuerdo con este modelo, ec 4.4, donde el volumen adsorbido (V) depende de la presión relativa (P/P_0), el volumen de la monocapa (V_m) y el parámetro c , (ec. 4.4). Este último relacionado con el calor de adsorción y licuefacción, es un indicador de la afinidad del adsorbato con la superficie del material, entre más grande el valor, mayor es la afinidad del adsorbato por la superficie, mientras que a valores más bajos de C la afinidad adsorbato-adsorbato es mayor. Además, se ha acordado⁵⁸ que un valor bajo de C y un punto B indistinto se asocian con una superposición significativa de la cobertura monocapa y el desarrollo de la multicapa. El valor de dicho parámetro para el caso de las muestras estudiadas se encuentra en la tabla 4.4. En general, conforme aumenta la cantidad de níquel en la muestra se observa una disminución del parámetro C en comparación con la fase prístina. Estos resultados son consistentes con la

interpretación de que en el punto B, las interacciones adsorbato-superficie son relativamente débiles por lo que la adsorción multicapa comienza más rápidamente en las soluciones sólidas y compositos.

De manera que, de los datos expuestos en la tabla 4.4, se puede considerar que el área superficial de las soluciones sólidas y compositos, no representa un parámetro crucial que pueda influir en los procesos de captura de CO₂ que experimenten estos materiales.

Tabla 4.4 Área superficial específica y parámetro C calculados a partir del modelo BET y para las muestras Li₆Zn_{1-x}Ni_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.50).

Sistema Li ₆ Zn _{1-x} Ni _x O ₄ (x)	a _s BET (m ² /g)	C
0.0	1.5	62.1
0.05	1.2	58.8
0.10	<1	26.6
0.20	<1	76.2
0.30	<1	17.3
0.50	<1	30.3

4.1.6 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X

El análisis XPS confirmó la presencia de níquel en la superficie de las muestras en polvo. La figura 4.9 muestra los espectros de barrido amplio de las muestras estudiadas donde se distinguen los picos de los orbitales correspondientes al litio, zinc, oxígeno, níquel y carbono.

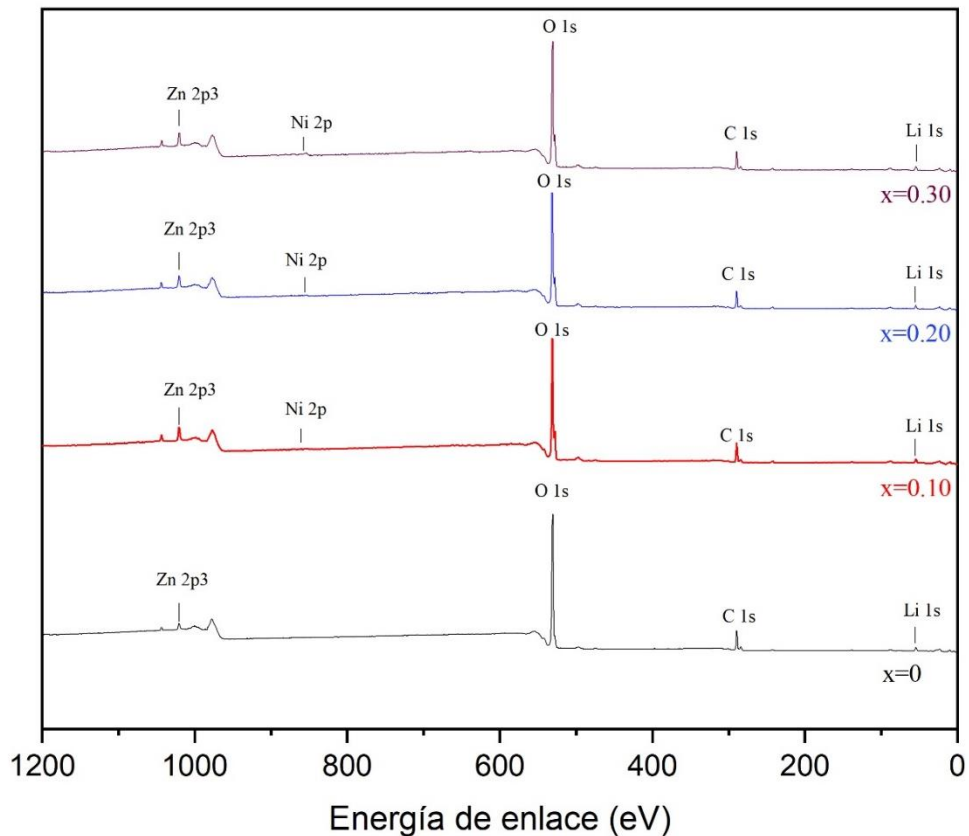


Figura 4.9 Espectros XPS de las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.30$).

Se observa la presencia de carbono en los espectros, que se atribuye a la exposición de las muestras al ambiente y a la reactividad química del litio con el carbono del medio ambiente formando carbonatos. La señal más abundante del orbital C 1s corresponde con el carbonato de litio y la menos intensa (a la derecha) corresponde al hidrocarbón del medio ambiente.

Igualmente, se realizaron los barridos de alta resolución para Li, O, Zn y Ni, cuyos espectros obtenidos se presentan en la figura 4.10. Se pueden observar las curvas de deconvolución del análisis de los espectros XPS. El área bajo la curva de cada componente en deconvolución es la proporción del estado de oxidación correspondiente. Las posiciones y el estado químico asociado a cada pico, así como la composición atómica porcentual de cada elemento se encuentran enlistadas en la tabla 4.5.

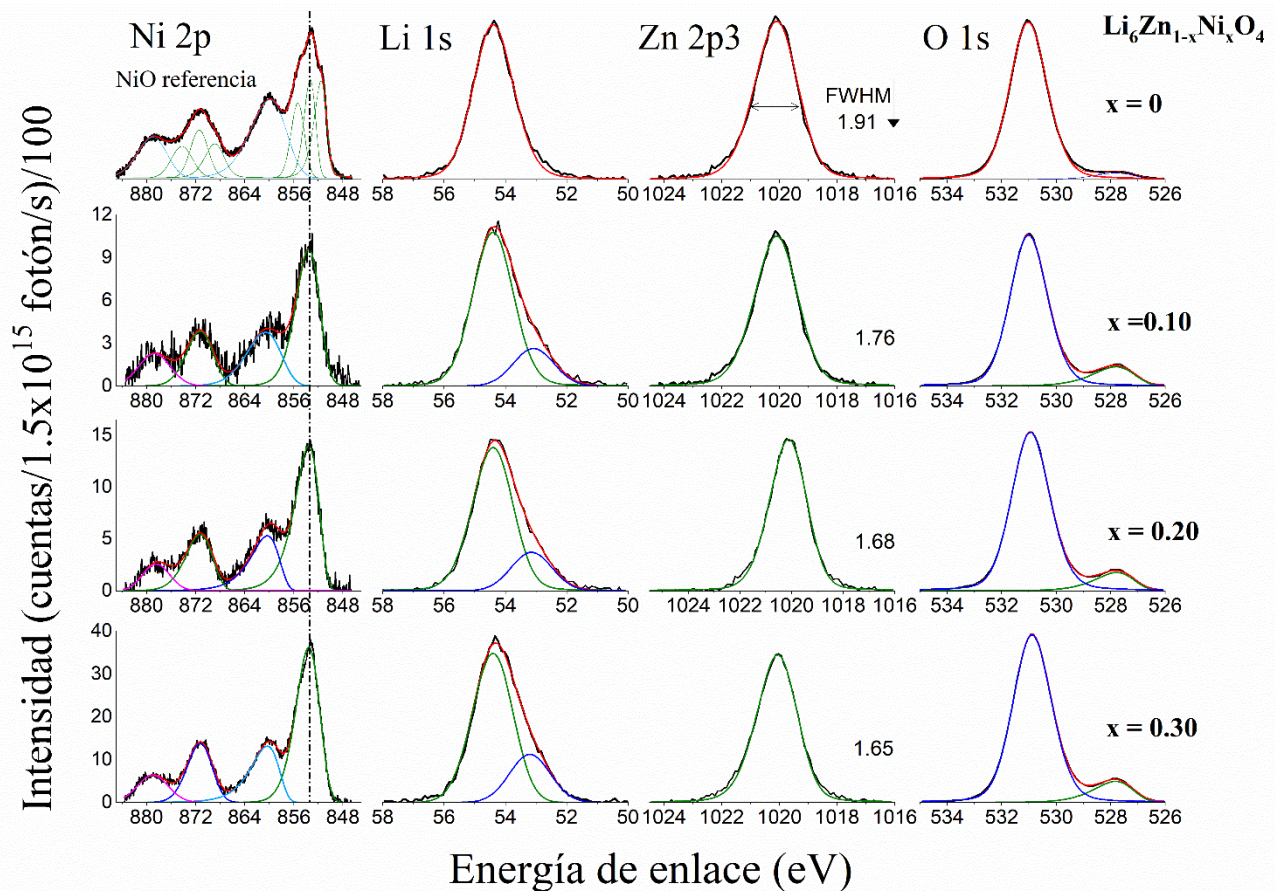


Figura 4.10 Espectros XPS para Li 1s, Zn 2p, O 1s y Ni 2p de las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ para $x = 0, 0.10, 0.20$ y 0.30 .

Tabla 4.5 Energías de enlace XPS para Li 1s, Zn 2p, O 1s y Ni 2p de las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, con composición atómica y asignación de las señales correspondientes a los compuestos químicos.

Muestra (composición elemental)	Li	Zn	O	Ni	Estado químico
	1s	2p _{3/2}	1s	2p _{3/2}	
Energía de enlace (eV)					
x = 0.0	54.40				Li-O/Li ₂ CO ₃
			527.81		Li-O
		1020.24	531.03		Zn-O
	(44.2%)	(0.5%)	(55.2%)	(0)	
x = 0.10	54.40				Li-O/Li ₂ CO ₃
		1020.09	531.01		Zn-O
	53.08		527.81	853.55	NiO/Li _{0.3} Ni _{0.7} O
	(43.74%)	(1.18%)	(51.87%)	(0.21%)	
x = 0.20	54.40				Li-O/Li ₂ CO ₃
		1020.11	530.94		Zn-O
	53.15		527.78	853.55	NiO/Li _{0.3} Ni _{0.7} O
	(46.32%)	(1.0%)	(52.43%)	(0.25%)	
x = 0.30	54.40				Li-O/Li ₂ CO ₃
		1020.06	530.88		Zn-O
	53.20		527.82	853.55	NiO/Li _{0.3} Ni _{0.7} O
	(46.11%)	(1.02%)	(52.18%)	(0.69%)	

Primeramente, respecto a los resultados correspondientes a la fase prístina, el espectro O 1s de la superficie del Li_6ZnO_4 presenta un pico simétrico de alta intensidad centrado a 531.03 eV acompañado de un pequeño pico a 527.81 eV. De acuerdo con lo señalado en la literatura⁵⁹, los picos O 1s característicos de los iones O^{2-} en la red cristalina del óxido de zinc (ZnO) se encuentran en el intervalo de 530.1 a 531.6 eV, por lo que la señal de mayor energía se puede atribuir al enlace Zn-O en el zincato de hexalítico. Esto concuerda con el espectro Zn 2p, donde la energía

de enlace a 1020.24 eV se atribuye a la especie Zn^{2+} del óxido de zinc (ZnO). Mientras que, el perfil del Li 1s consiste en un pico centrado a 54.4 eV, cuya energía podría corresponder al enlace químico de átomos Li-O en las especies óxido de litio (Li_2O), carbonato de litio (Li_2CO_3) o una mezcla de ambos en la superficie⁶⁰, debido a cierto grado de carbonatación de la muestra. Cabe destacar que las posiciones máximas de Li_2O y Li_2CO_3 están muy cerca una de otra, por lo que es imposible llevar a cabo el ajuste de los espectros para determinar el estado químico del litio con alta confiabilidad⁶¹. Sin embargo, relacionando esta información con el espectro O 1s, la posición en el máximo del segundo pico de menor intensidad a 527.81 eV no está asociado al estado Li_2CO_3 (532.08 eV), sino principalmente al Li_2O (528.7 eV)⁶².

Con la adición de iones níquel a la fase de zincato de hexalicio, se observan algunas diferencias en los espectros de Li 1s, Zn 2p y O 1s. Además, se realizaron y analizaron escaneos XPS de alta resolución para la identificación de enlaces químicos de los átomos de níquel en las soluciones sólidas ($x= 0.10$ y 0.20) y el composito ($x= 0.30$).

El caso del orbital Ni 2p es muy específico porque se presentan fenómenos de la interacción de la energía del fotoelectrón que formaría el orbital: formación de satélites (shake up) y desdoblamiento múltiple (multiplet splitting). Por simplicidad, en los análisis de las muestras estudiadas se fusionó en una sola curva el desdoblamiento múltiple, también debido a que se presentan señales más simétricas (gaussianas). Los espectros de níquel revelan una línea principal a 853.55 eV con un hombro a 860.2 eV, así como al desdoblamiento en multiplete a 871.2 eV con un pico satélite a 878.8 eV, en buen acuerdo con el espectro de referencia de Ni 2p que corresponde a un espectro tomado del óxido de níquel (NiO)⁶³ y que se añadió a la figura 4.11 con fines comparativos. La posición central a 853.55 eV se asocia con el estado químico Ni^{2+} en el NiO. Tanto el composito, como las soluciones sólidas presentaron esta señal característica. Asimismo, se puede observar como la intensidad de este pico confirma el aumento en la cantidad de

níquel en las muestras conforme x incrementa, de acuerdo con la información cuantitativa que proporciona esta técnica ⁶⁴.

Ahora bien, los espectros O 1s de los cerámicos $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ muestran claramente dos componentes; un pico principal de mayor energía de enlace a 531.01 eV para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_4$, con un ligero desplazamiento a valores menores a medida que aumenta la cantidad de níquel en el sistema, respectivamente de 530.94 y 530.88 eV para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$ y $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_4$, y otro de menor energía de enlace en 527.80 ± 0.2 eV en los tres sistemas. Dicho desplazamiento químico en el pico central sugiere que la energía que se requiere para remover un electrón de los átomos del cerámico está disminuyendo, esto en función de la modificación del ambiente químico en el zincato de hexalítico, ya que al ser mayor la electronegatividad del Ni (1.91) que la del Zn (1.65)⁶⁵, la fuerza de enlace es menor en los cerámicos donde algunos enlaces Zn-O se han sustituido por enlaces Ni-O.

Puesto que, al analizar previamente la fase prístina la posición en mayor energía se relacionó con Zn-O, la presencia del segundo pico a 527.80 ± 0.2 eV con mayor intensidad que el del espectro O 1s de la fase prístina, podría asignarse al O^{2-} en el entorno químico Ni-O dentro del zincato de hexalítico, cuya señal acentúa la intensidad correspondiente a la energía de enlace del O^{2-} a 527.81 eV del Li_2O ya existente en el espectro de la fase prístina, debido a que las energías de unión se superponen. Esta hipótesis se respalda con el surgimiento de una segunda contribución en el perfil del espectro Li 1s a 53.10 ± 0.2 eV para las fases con contenido níquel y que, según un estudio previo⁶⁶ donde se obtuvo el espectro XPS de la fase $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$, el pico de energía de enlace a 53.5 eV corresponde a la interacción Li^+ con el níquel del bulto.

En el caso del perfil del espectro Zn 2p, el pico principal se mantiene en valores 1020.10 ± 0.2 eV, sin la aparición de ninguna otra contribución. No obstante, es posible observar una reducción en la resolución del espectro (FWHM) conforme se incrementa la cantidad de níquel en el sistema. Esta ligera contracción del pico en los espectros para las muestras con contenido de níquel sugiere una redistribución de los electrones Zn 2p_{3/2} causado por la incorporación de iones Ni^{2+}

a los sitios tetraédricos del zincato de hexalíto que el entorno electrónico de los orbitales Zn 2p, ocurriendo una reducción en el FWHM secuencial de 0.15, 0.08 y 0.03 eV.

4.1.7 Espectroscopía infrarroja ATR-FITR

Los espectros FTIR de todas las muestras con diferentes concentraciones de níquel, así como la fase prístina se muestran en la figura 4.11.

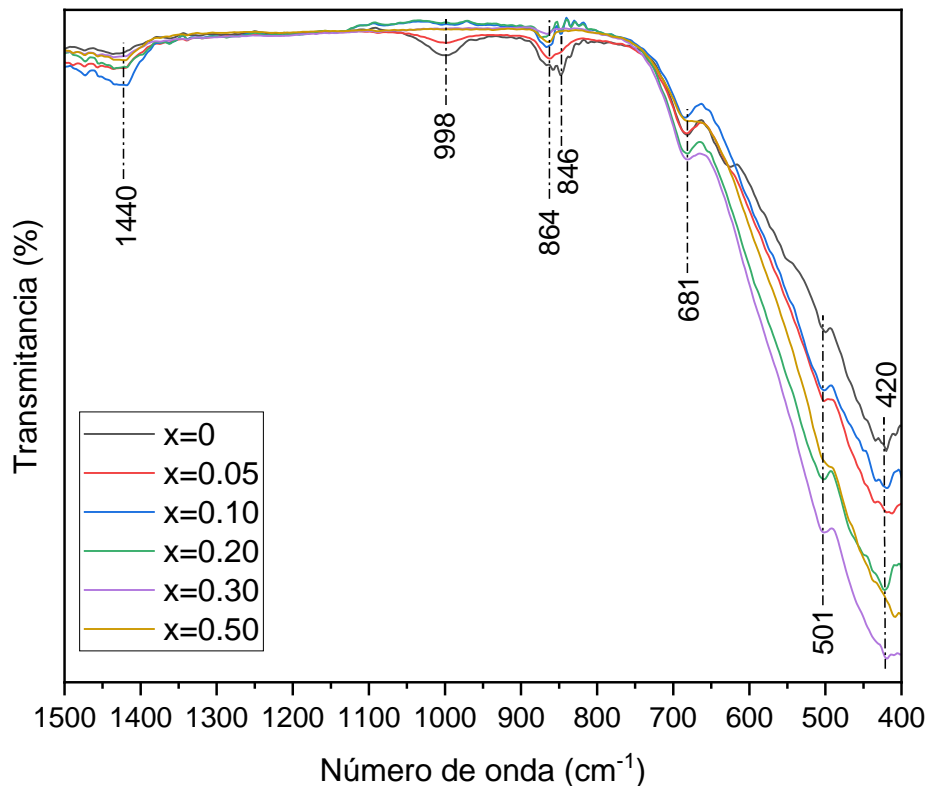


Figura 4.11 Espectrogramas ATR-FTIR de las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.50$).

Las vibraciones de los cationes que están unidos a los iones de oxígeno en el zincato de hexalíto producen diferentes frecuencias vibratorias que aparecen como bandas de absorción IR en el espectro FTIR. Los óxidos metálicos de varios tipos tienen bandas IR fuertes del grupo metal-O-metal en longitudes de onda de 800-400 cm^{-1} , experimentalmente se muestran bandas a 420, 501, 681 y 846 cm^{-1} que pueden asignarse a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Li-O, Zn-O

y Ni-O. En particular, la observación más intensa de las bandas en 460 y 500 cm^{-1} , análoga a informes anteriores^{67,68}, podría asignarse al modo de vibración de estiramiento Ni-O, por lo que el aumento en la intensidad de las bandas en esta región se puede atribuir al incremento en la cantidad de níquel presente en cada muestra.

Por otro lado, las bandas observadas a 1440, 998 y 864 cm^{-1} se asignan respectivamente a las vibraciones de estiramiento asimétricas, simétricas y flexión fuera de plano^{69,70} del O-C=O originadas por la formación de carbonatos superficiales (CO_3^{2-}) debido a la adsorción de CO_2 atmosférico. Se observa como la intensidad de las bandas a 998 y 864 cm^{-1} se debilita con el aumento de níquel en el cerámico. Inversamente, la banda a 1440 cm^{-1} presenta una intensidad más fuerte en el caso de las muestras con contenido níquel. Esto sugiere que el intercambio parcial de iones zinc por níquel conduce a una interacción distinta del cerámico con el CO_2 , resultado de la distorsión estructural del cerámico.

Además, se puede observar que la cantidad de carbonatos en las muestras es relativamente pequeña, de manera que, al relacionar estos resultados con los análisis de espectroscopia de fotoelectrones presentados anteriormente, se puede deducir que el pico a 54.4 eV en el espectro O 1s de la fase prístina corresponde en su mayoría a la contribución del enlace Li-O, ya que como se observa en la figura 4.11, las soluciones sólidas y compositos presentan un mayor grado de carbonatación que la fase prístina.

4.1.8 Desorción de CO_2 a temperatura programada

Por otro lado, la reactividad de la superficie de los cerámicos se estudió mediante la técnica de desorción a temperatura programada con la molécula sonda CO_2 que permite caracterizar las interacciones básicas de la superficie de los sorbentes, resultando en los termogramas presentados en la figura 4.12. En todas las muestras se observa un pico de gran intensidad alrededor de 748 °C, que presenta ligeros desplazamientos a mayor temperatura para las muestras que contienen níquel, 758 y 751.3 °C, en el caso de las soluciones sólidas $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$, respectivamente y a 760.6 °C en el composito

$\text{Li}_6\text{Zn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_4$. Dicho desplazamiento está relacionado con un aumento en la fuerza de las interacciones del sólido con el gas de análisis⁷¹, CO_2 en este caso, y que se traduce a un aumento ligero en la fuerza de adsorción básica del cerámico debido a la introducción de níquel en su estructura. Por otro lado, el comportamiento térmico para el compuesto $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_4$ es algo distinto; mientras que para los sistemas con $x < 0.30$ únicamente existe un tipo de sitio básico, en este material tiene lugar un segundo proceso de desorción localizado a una temperatura menor ($591\text{ }^\circ\text{C}$). Debido a que la intensidad de las señales y temperatura a las que ocurre un proceso están ligadas con las interacciones del sólido y el gas de análisis, estos resultados indican la presencia de más de un tipo de sitio básico en la superficie de esta muestra. Estos sitios se asocian directamente con la presencia de la fase secundaria (determinada por XRD) cuyas interacciones con el CO_2 son más débiles, es decir, son sitios con fuerza básica menor ya que se requiere de menor energía para que el proceso de desorción ocurra y por ende el pico de desorción se presenta a temperaturas menores.

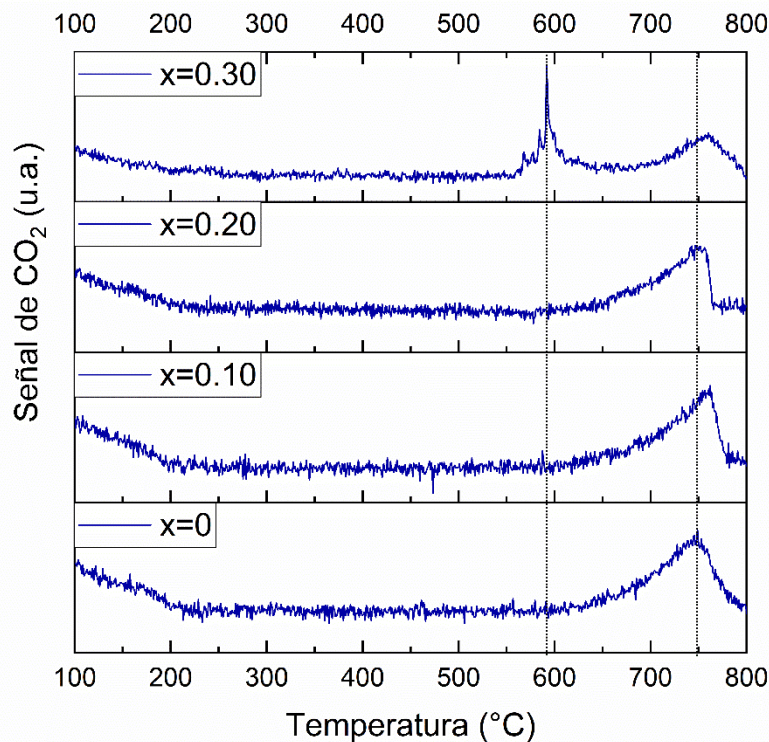


Figura 4.12 Perfil TPD- CO_2 de las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.30$).

A manera de resumen de las técnicas de caracterización estructural, microestructural y química, estos resultados confirman la síntesis de las soluciones sólidas en el intervalo de composición ($0.05 \leq x \leq 0.20$) a partir del método en estado sólido. Además, mediante los análisis XRD, EDS y STEM se confirma que hasta la muestra $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$ se formó una solución sólida con la integración del níquel en la estructura del zincato de hexalíto, cuyas propiedades se diferencian de los compositos ($x = 0.30$ y 0.50), donde el níquel que no se está incorporando a la estructura cristalina Li_6ZnO_4 queda fuera, formando la fase secundaria $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$.

4.2 PROPIEDADES DE CAPTURA DE CO₂ EN Li₆Zn_{1-x}Ni_xO₄

4.2.1 Análisis termogravimétricos en atmósfera saturada P_{CO₂}= 1.0

Para evaluar la capacidad de captura de CO₂ de las muestras inicialmente se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos en un intervalo de temperatura de 30 a 900 °C en atmósfera saturada de CO₂, cuyos resultados se muestran en la figura 4.13.

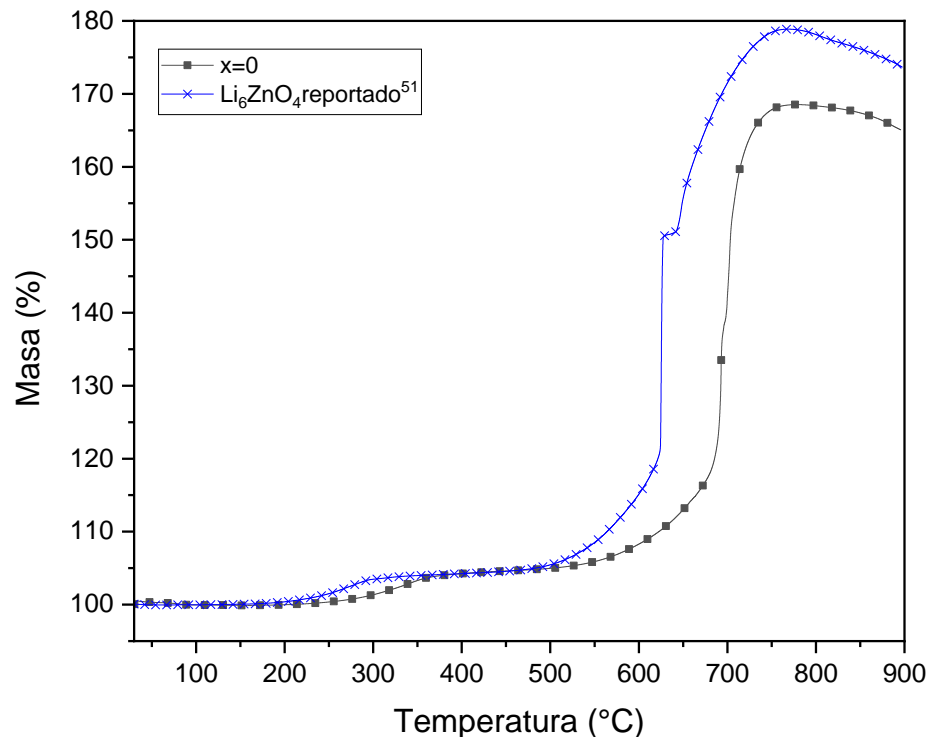


Figura 4.13 Termogramas dinámicos de las muestras Li₆ZnO₄ en atmósfera saturada de CO₂ y datos reportados para Li₆ZnO₄⁵¹.

Teóricamente la reacción que se lleva a cabo durante este proceso para la fase prístina está dada por la siguiente ecuación (ec. 4.5):



Para la cual la máxima capacidad teórica de quimisorción de CO₂ es de 77.2 % en peso, que equivale a 17.5 mmolCO₂/g_{cerámico}.

La fase prístina, $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0$ en la figura 4.13), muestra un comportamiento de quimisorción de CO_2 similar al que se ha reportado previamente en cerámicas alcalinas⁷²⁻⁷⁴, el cual consiste en dos etapas diferentes y que se describen a continuación. Inicialmente, se observa un incremento progresivo de masa a partir de los 250 °C que está asociado con la quimisorción superficial, obteniéndose una captura del 4.3 % en peso. Este proceso queda limitado a la superficie del cerámico mientras el carbonato de litio y fases secundarias se producen formando una capa externa e inhibiendo la reacción de CO_2 con el Li_6ZnO_4 en bulto. A continuación, un segundo proceso tiene lugar con un rápido aumento de masa entre ~ 550 y 750°C, el cual está asociado con la quimisorción volumétrica del cerámico que ocurre debido a que a altas temperaturas se producen fracturas en la capa externa, pero principalmente a la activación térmica de diferentes procesos de difusión, permitiendo que el CO_2 y los iones (Li^+ y O^{2-}) se difundan a través de la capa de Li_2CO_3 y ZnO . En esta etapa se alcanzó un incremento en masa total de 71.6 % a 775 °C.

A pesar de que dicho comportamiento coincide con el reportado para el Li_6ZnO_4 en la literatura⁵¹, al comparar los termogramas dinámicos se distingue un desplazamiento en la temperatura en la que ocurre el máximo de captura volumétrica; siendo de 624.3 °C para el Li_6ZnO_4 reportado, en contraste con 693.7 °C en el Li_6ZnO_4 sintetizado en este estudio. En función de las diferencias microestructurales entre ambos materiales, esto puede ser explicado de acuerdo con el área superficial específica de cada cerámico, que corresponden a 3.0 y 1.5 m^2/g , respectivamente.

Aun cuando ambos materiales presentan un área superficial baja, su reducción en un 50 % de una fase a otra afectó fuertemente los procesos de quimisorción de acuerdo con lo observado en la figura 4.13. En ese sentido, diversos estudios⁷⁵⁻⁷⁸ han demostrado que el área superficial específica es un factor importante en la captura de CO_2 al utilizar cerámicos alcalinos, incluso cuando un área superficial baja es una de las características intrínsecas de los materiales sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido.

En este caso, la diferencia de áreas podría deberse a alguno de los siguientes factores: los precursores utilizados en la síntesis de cada material, Li_2O y ZnO en este estudio, Li_2O y $\text{Zn}((\text{NO})_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el reportado; los tiempos de tratamiento previo a alto vacío, respectivamente de 15 horas y 18 horas, o bien a la velocidad, fuerza y tiempo de molienda manual, entre otras.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis dinámicos se realizaron análisis isotérmicos de 550 a 750 °C durante 180 minutos en atmósfera saturada de CO_2 , para entender mejor el mecanismo de reacción entre el Li_6ZnO_4 y CO_2 . En la figura 4.14 se muestran las isotermas obtenidas para la fase prístina, así como los datos adquiridos de la literatura con propósitos de comparación.

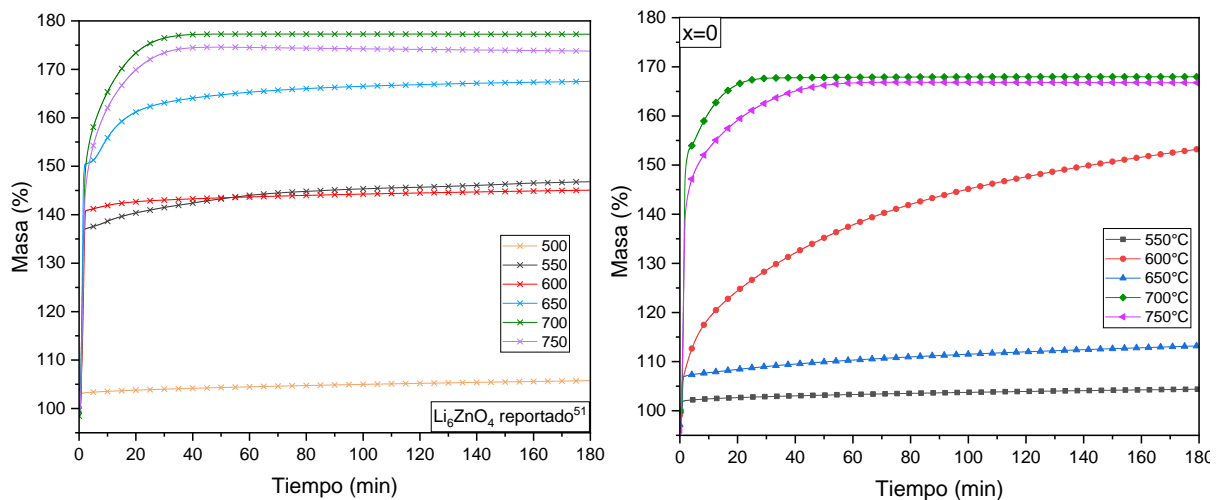


Figura 4.14 Termogramas isotérmicos de la fase Li_6ZnO_4 en atmósfera saturada de CO_2 reportados⁵¹ y experimentales.

En la fase prístina, a 550 °C, se observa la menor ganancia porcentual en masa (4.4 %). En este caso, el incremento se mantiene aproximadamente estable durante los 180 minutos. Al aumentar la temperatura a 600 °C la captura de CO_2 alcanza un incremento en peso del 52.5 %, una cantidad significativamente mayor en comparación con la isoterma anterior. Sin embargo, a 650 °C ocurre una disminución muy notable en la captura (12.9 %). Al igual que en otros materiales⁷⁹⁻⁸¹, este comportamiento se atribuye a los procesos de sinterización del material debido a la carbonatación superficial durante el calentamiento del mismo, y

consecuente pérdida de área superficial. No obstante, a temperaturas superiores, como se observa en la isoterma de 700 °C, se logra una mayor cantidad de CO₂ capturado (67.8 %), que puede atribuirse a la activación de los procesos difusivos. Finalmente, a 750 °C la captura se mantiene prácticamente igual que a 700 °C alcanzándose un incremento en peso del 66.8 %, pero con una cinética más lenta durante los primeros 60 minutos.

Comparando estos resultados con los reportados previamente se pueden distinguir ciertas diferencias, principalmente a bajas temperaturas. A 550 °C el incremento en peso reportado ya era del alrededor del 40 %, mientras que la obtenida en este trabajo presenta una captura considerablemente menor a la misma temperatura, ~4 % en peso. Asimismo, en los termogramas obtenidos por Zhou y colaboradores, inicialmente se observa un crecimiento en la captura conforme aumenta la temperatura, hasta que entre 500 y 600 °C esta se detiene, lo cual puede atribuirse a la existencia de cierto grado de sinterización que inhibe la captura de CO₂. No obstante, este comportamiento se rebasa rápidamente y a partir de 650 °C el incremento en masa vuelve a aumentar en función de la temperatura. Mientras que el Li₆ZnO₄ del presente estudio muestra una disminución considerable en la captura entre 600 y 650 °C. Como se explicó anteriormente, este efecto debe estar relacionado con la sinterización de la partícula, que ya contaba con una menor área superficial, lo que ocasiona una caída más drástica en la captura de CO₂. Finalmente, con el incremento de la temperatura, a 700 y 750 °C, se observa una tendencia similar en la captura de los dos materiales, pues en ambos casos los procesos difusivos están activos, y el área superficial ya no controla la captura de CO₂.

Adicionalmente, los productos sólidos obtenidos de los análisis termogravimétricos isotérmicos se analizaron mediante XRD obteniéndose los difractogramas mostrados en la figura 4.15.

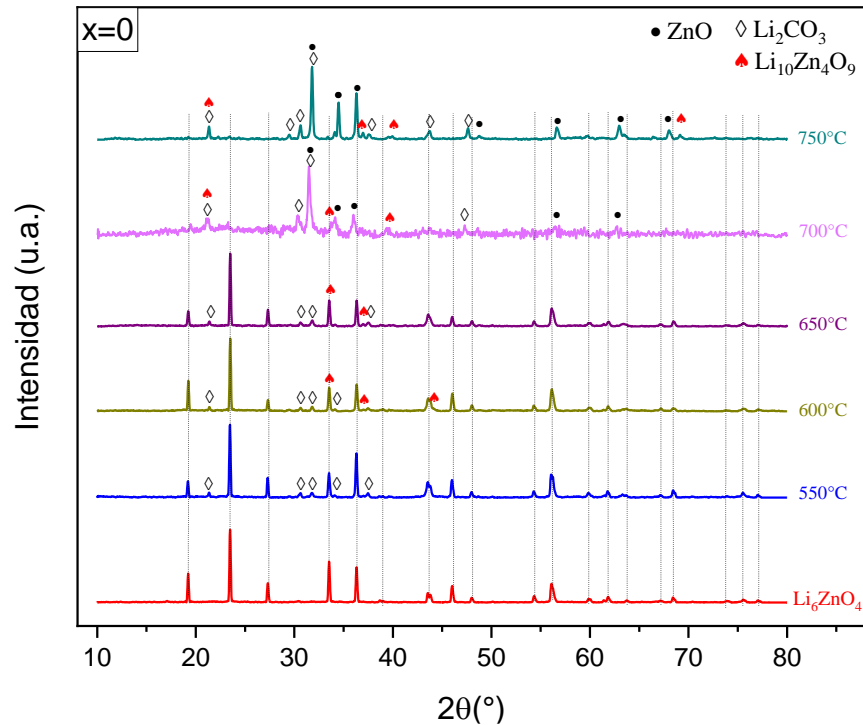


Figura 4.15 Identificación de las fases cristalinas presentes en los productos sólidos termogravimétricos isotérmicos obtenidos del Li_6ZnO_4 en atmósfera saturada de CO_2 en los difractogramas de rayos X.

Como era de esperar, se identificó carbonato de litio y óxido de zinc según la ecuación 4.5, debido al proceso de captura química de CO_2 realizado por el zincato de hexalito. La señal correspondiente al Li_6ZnO_4 sigue siendo identificada como la fase principal de los difractogramas a $T < 700\text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica un proceso de carbonatación incompleto bajo tales condiciones. Estos datos concuerdan con el comportamiento observado en los termogramas correspondientes, donde es evidente que el proceso de quimisorción no se dio en su totalidad para estas temperaturas al lograrse capturas de no más del 50 % en peso en todos los casos. Asimismo, se observa que conforme aumenta la temperatura, a partir de 700 y en 750 $^\circ\text{C}$, los picos de difracción correspondientes al carbonato de litio se presentan más intensos y el zincato de hexalito deja de ser identificada como una fase presente en los productos. Además, una fase secundaria de zincato de litio ($\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$) se identifica en el difractograma a partir de los 600 $^\circ\text{C}$, su señal se traslapa con la de los productos de carbonatación y comienza a hacerse más clara desde los 700 $^\circ\text{C}$. Estos resultados coinciden con los reportados⁵¹, donde se

determinó que la fase $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$, con una estructura tetragonal y parámetros de red $a = b = 9.7263 \text{ \AA}$ $c = 4.6501 \text{ \AA}$, también perteneciente al grupo espacial P42/nmc (137) (PDF No. 01-073-1174), no limita la reacción de quimisorción al tener una reactividad con el CO_2 similar al Li_6ZnO_4 , por lo que la captura queda descrita como un proceso consecutivo de acuerdo con las reacciones 4.6 y 4.7:



Ahora bien, las muestras con níquel $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$), presentaron un comportamiento de captura de CO_2 muy similar en los análisis dinámicos, figura 4.16, variando ligeramente la temperatura a la cual se dio el máximo del proceso de quimisorción volumétrica y la cantidad en el incremento de masa en cada etapa. En la tabla 4.6 se presenta un resumen de los valores asociados a cada proceso de quimisorción en cada uno de los sistemas estudiados. La ganancia en masa debido a la quimisorción superficial es muy baja en todos los casos, lo que está en conformidad con las propiedades microestructurales que se determinaron en la sección 4.1, en particular con las áreas superficiales obtenidas mediante el modelo BET.

Teóricamente, dado que el contenido de níquel, que es un elemento más ligero que el zinc, varía en el sistema $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, el peso molecular del cerámico varía y por ende la capacidad de quimisorción de cada cerámico estará en función de la adición de níquel. En la tabla 4.6 se muestra como la capacidad de quimisorción volumétrica de CO_2 pasa de 77.2 a 78.8 % en peso para el cerámico con mayor contenido de níquel. Experimentalmente, los resultados demuestran que la introducción de níquel en la fase cristalina Li_6ZnO_4 mejoró la captura de CO_2 para todas las concentraciones, resultando la mayor ganancia total en un 78.5 % en peso para la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$. Todas las muestras lograron eficiencias de captura de más del 90 %.

En el trabajo realizado por Zhou *et al*⁵¹, se evaluó el comportamiento termogravimétrico del ZnO en presencia de CO_2 para descartar que el exceso de

carbonatación (muestras con una eficiencia por encima del 100 %) fuera debido a la formación de carbonato de zinc (ZnCO_3), hallándose que el ZnO no reacciona con el CO_2 en todo el intervalo de temperatura estudiado (30-900 °C).

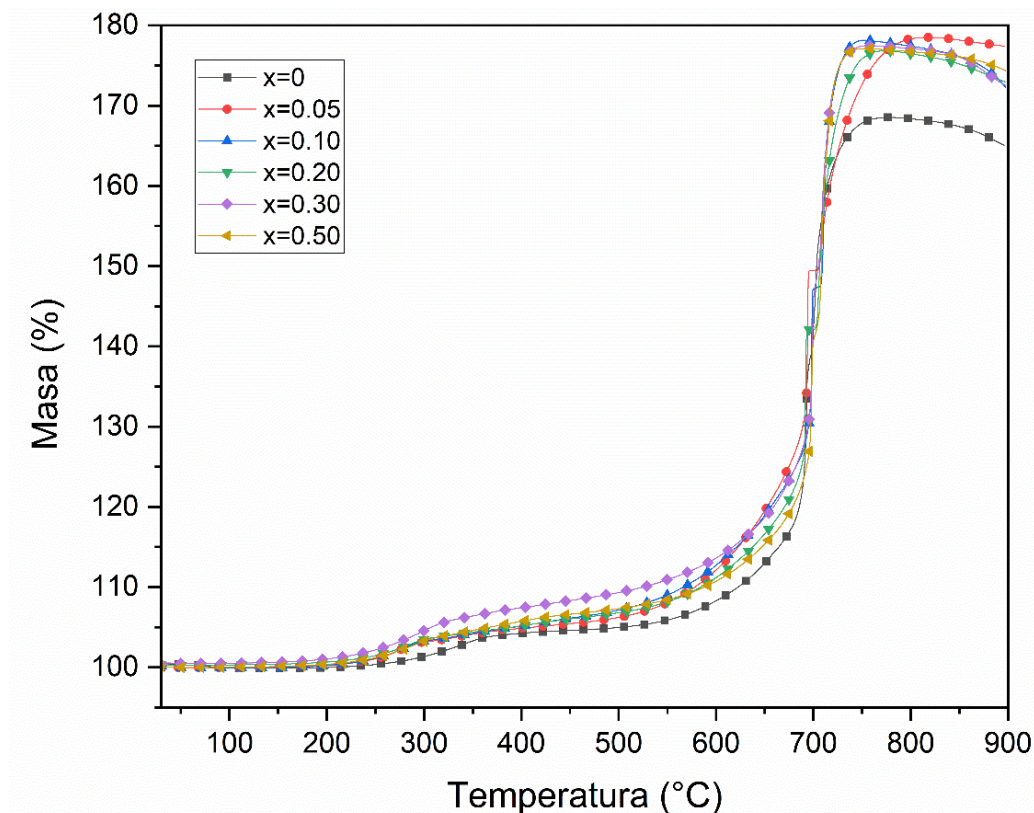


Figura 4.16 Termogramas dinámicos de las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.50$) en atmósfera saturada de CO_2 .

Tabla 4.6 Resumen de las propiedades de captura de CO_2 de $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.50$).

Sistema $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ (x)	Captura de CO_2 experimental (% en peso)			Captura teórica máxima	Eficiencia (%)	T de captura max (°C)
	Superficial	Volumétrica	Total			
0	4.3	67.3	71.6	77.2	92.8	693.7
0.05	2.9	75.6	78.5	77.3	101.6*	693.8
0.10	3.2	75	78.2	77.5	100.9*	698.1
0.20	3.6	73.3	76.9	77.8	98.8	691.1
0.30	5.9	71.7	77.6	78.1	99.4	699.6
0.50	3.4	73.8	77.2	78.8	98.0	697.6

*Los valores superiores al 100 % se atribuyen a errores experimentales de ± 1 %.

Posteriormente, se realizaron los análisis isotérmicos de los sorbentes modificados con níquel, entre 550 y 750 °C durante 180 minutos en atmósfera saturada de CO₂, (figura 4.17). De manera general, la evolución del proceso de captura de CO₂ es muy similar al de la muestra prístina; no obstante, las isoterma de las soluciones sólidas y compositos obtenidas a 600 °C exhiben capturas menores en comparación con la fase prístina.

En el caso de la solución sólida con $x = 0.05$, la disminución en la captura ocurre entre los 550 y 650 °C en los primeros 50 min de reacción, la cual está asociada con la pérdida de área superficial originada por los procesos de sinterización que limitan la captura de CO₂. Luego, a 700 °C se observa un incremento en masa que alcanza un valor de 54.1 %, que debe estar asociado con la activación de los procesos de difusión y la consecuente quimisorción volumétrica. Finalmente, al aumentar la temperatura a 750 °C se observa un incremento significativo en la captura de CO₂ con una ganancia en masa de 76.8 %; sin embargo, la cinética de sorción durante los primeros 40 min es más lenta que a 700 °C. Este mismo comportamiento se observa para el resto de las soluciones sólidas, donde Li₆Zn_{0.90}Ni_{0.10}O₄ y Li₆Zn_{0.80}Ni_{0.20}O₄, no muestran ningún cambio significativo en la evolución del proceso en comparación con Li₆Zn_{0.95}Ni_{0.05}O₄.

Si bien, el comportamiento de los compositos, Li₆Zn_{0.70}Ni_{0.30}O₄ y Li₆Zn_{0.50}Ni_{0.50}O₄, no difiere completamente al descrito en el párrafo anterior, se presentan ciertas particularidades. A baja temperatura, 550 °C, ambos sorbentes logran un mayor incremento en masa en comparación con las soluciones sólidas, alcanzándose valores de 22.01 y 29.35 %, respectivamente; además los procesos de sinterización y quimisorción debido a los procesos difusivos no se traslapan entre los 550-650 °C.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

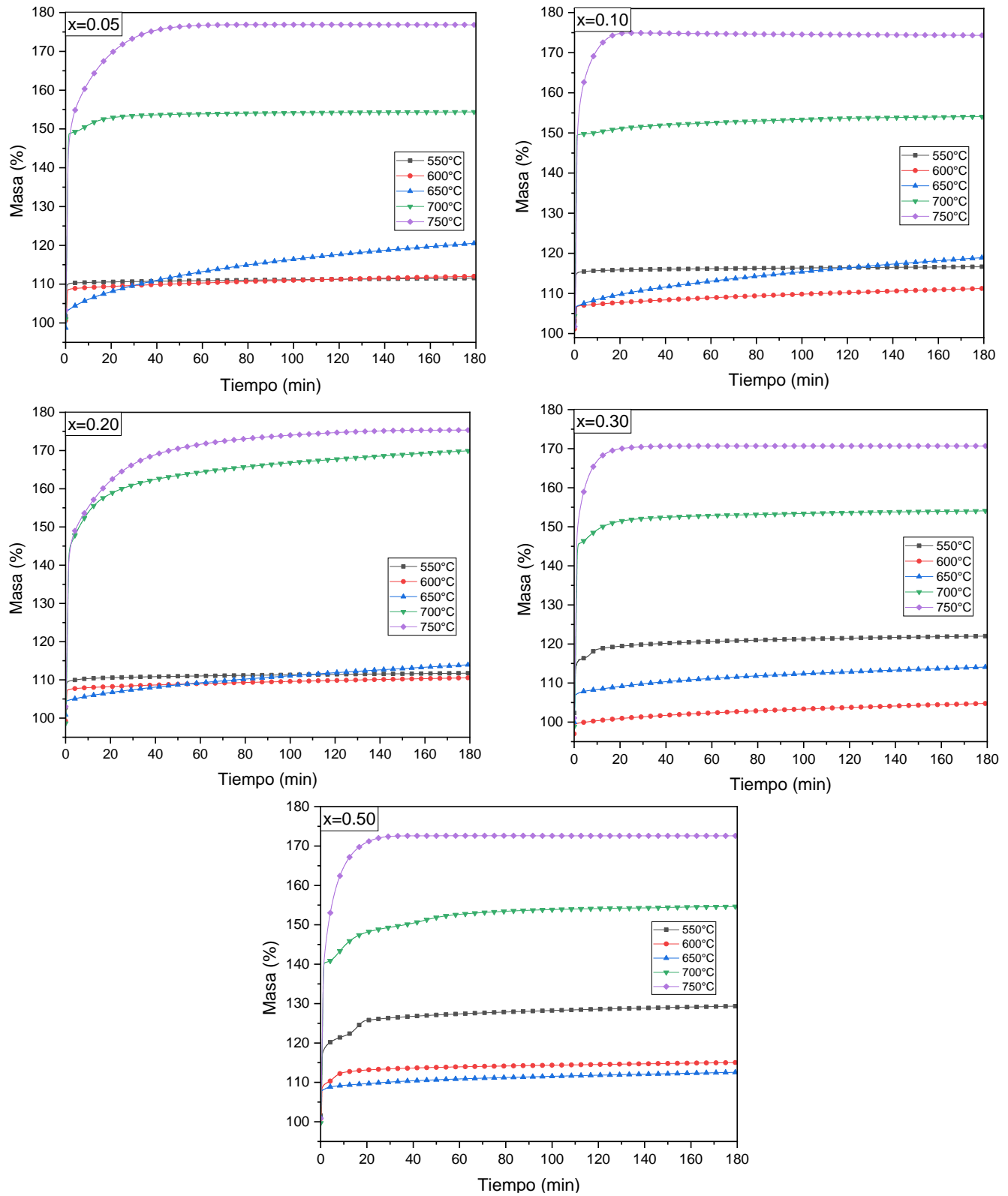


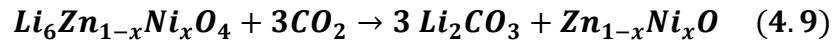
Figura 4.17 Termogramas isotérmicos de las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) en atmósfera saturada de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 1.0$).

De estos análisis se asume que la adición de iones níquel al zincato de hexalito facilita el proceso de sinterización de las partículas a una menor temperatura. De acuerdo con lo reportado en la literatura^{82,83}, la evolución microestructural durante el procesamiento de los cerámicos policristalinos, como es el caso del $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ (ver sección 4.1.3), depende de las propiedades de los límites de grano. La movilidad en el límite de grano es directamente proporcional a la difusividad del soluto a través del límite y, por ende, el soluto (el níquel) dentro de la matriz, o red anfitriona Li_6ZnO_4 , puede actuar para mejorar la migración de los iones debido a que el Ni^{2+} presenta un radio iónico menor al Zn^{2+} , 69 y 74 pm, respectivamente, influyendo en la creación y concentración de defectos puntuales, los cuales facilitan el transporte de masa durante la sinterización.

Los productos isotérmicos se analizaron por XRD (figuras 4.18 - 4.20). Los difractogramas presentaron cambios en las fases cristalinas identificadas en función de la temperatura y contenido de níquel, pero en todos los casos la fase principal entre $500 \geq T \leq 650$ °C, fue el Li_6ZnO_4 .

Analizando primeramente las soluciones sólidas, se observa que, a bajas concentraciones de níquel ($x= 0.05$ y 0.10), las fases identificadas corresponden únicamente a Li_2CO_3 , ZnO y $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$. Cabe destacar que, al realizar la identificación, los picos del ZnO ajustan también con la solución sólida $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$, que presenta la misma fase cristalina, lo que sugiere la formación de uno de estos compuestos o bien, una combinación de ambos como resultado de la carbonatación, por lo que en ambos difractogramas se identificaron las dos posibilidades. Con el incremento de níquel a $x=0.20$, se identificó además un óxido mixto de fórmula $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ en los productos de la isoterma realizada a 750 °C.

Mientras que, en los compositos, la señal del óxido $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ se detecta en 700 y 750 °C. En el caso del sorbente con $x = 0.30$, a 700 °C se identificó también NiO , que para el composito con $x=0.50$ se detectó en 650, 700 y 750 °C. Por lo que el mecanismo de carbonatación de las soluciones sólidas que se sugiere puede ser descrito según las reacciones 4.8 y 4.9:



Debido a que se tiene una solución sólida, donde los átomos de níquel ocupan sitios de zinc en la celda cristalina, el proceso de captura de CO_2 genera la formación de los óxidos metálicos correspondientes. Parece ser que a altas temperaturas ($T \geq 700^\circ\text{C}$), cuando la carbonatación ocurre con mayor eficiencia, los iones níquel presentes en los cerámicos interactúan con el CO_2 resultando ya sea, en una mezcla de óxido de zinc y óxido de níquel, una solución sólida de óxido de zinc-níquel como las muestras iniciales, o bien, una mezcla de ambos.

Además, en el caso de los compositos ($x = 0.30$ y 0.50), en todo el intervalo de temperatura trabajado se continuó identificando la fase secundaria $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$, lo que sugiere que dicha fase no interactúa con el CO_2 , cuando menos en las condiciones de trabajo aquí presentes.

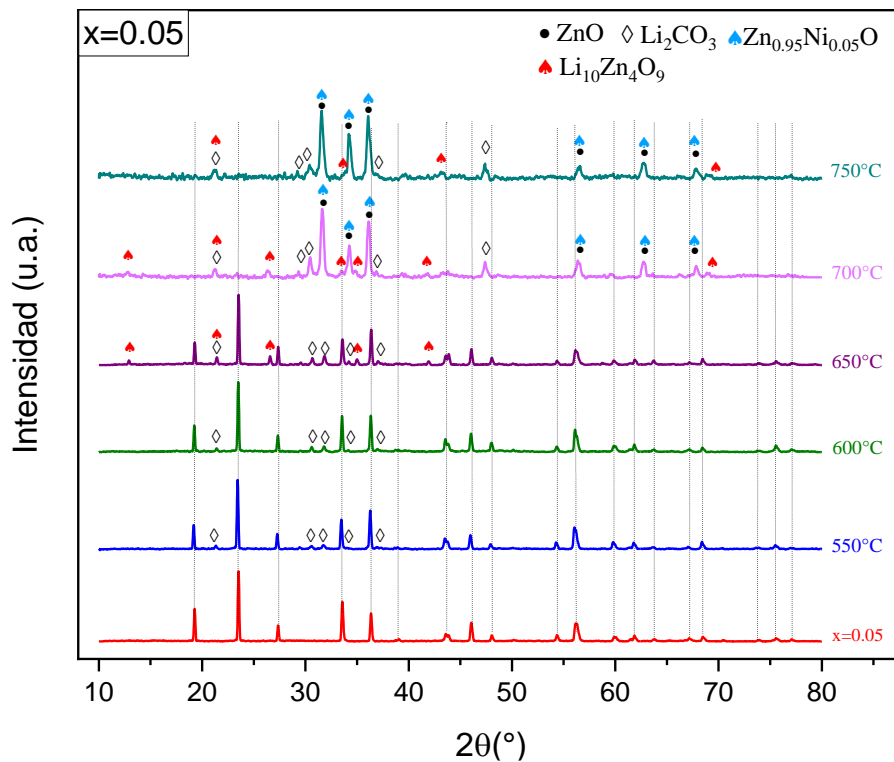


Figura 4.18 Difractogramas de rayos X de los productos sólidos obtenidos en los análisis isotérmicos en atmósfera saturada de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 1.0$) para la muestra $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0.05$).

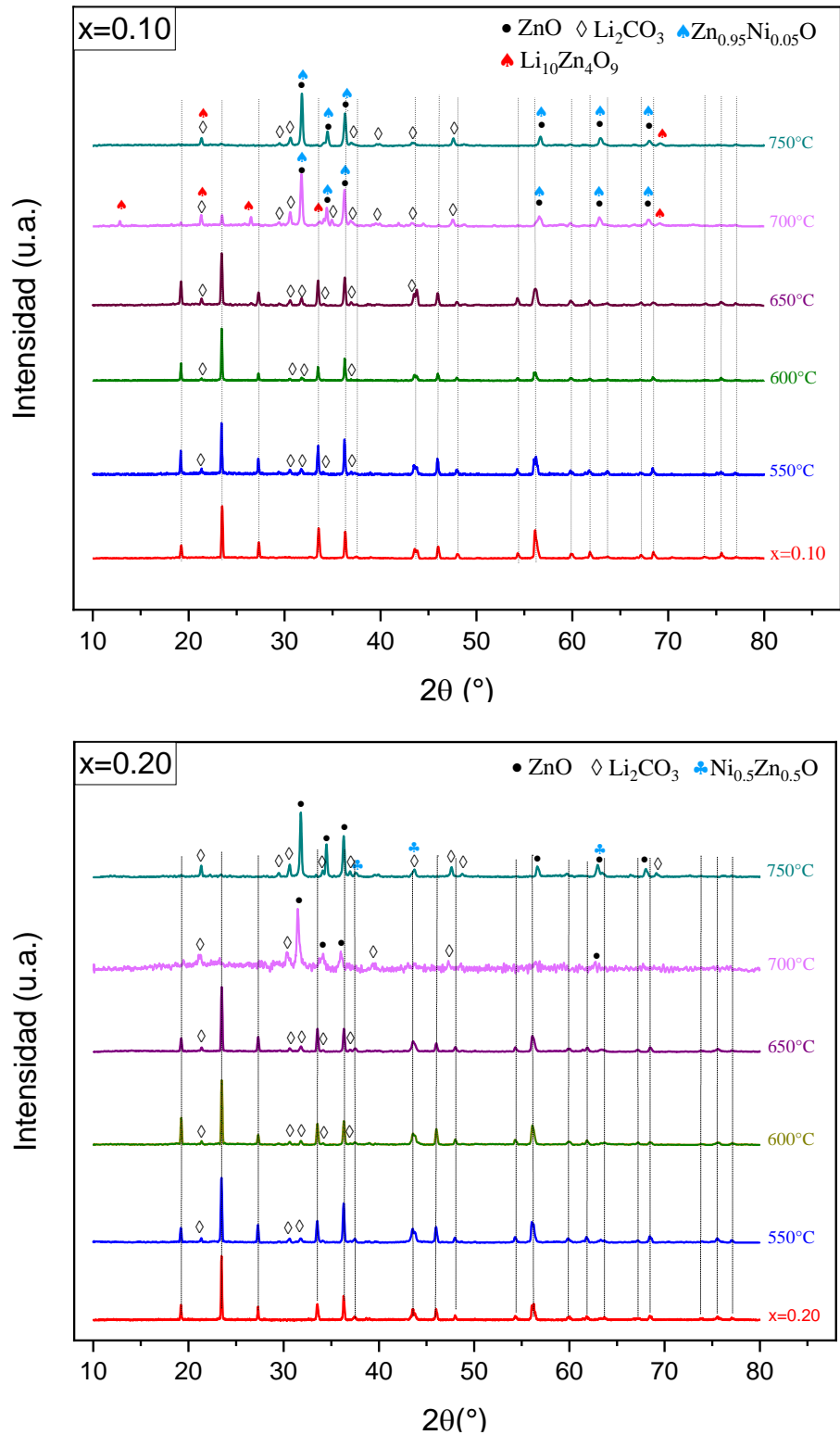


Figura 4.19 Difractogramas de rayos X de los productos sólidos obtenidos en los análisis isotérmicos en atmósfera saturada de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 1.0$) para las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0.10$ y 0.20).

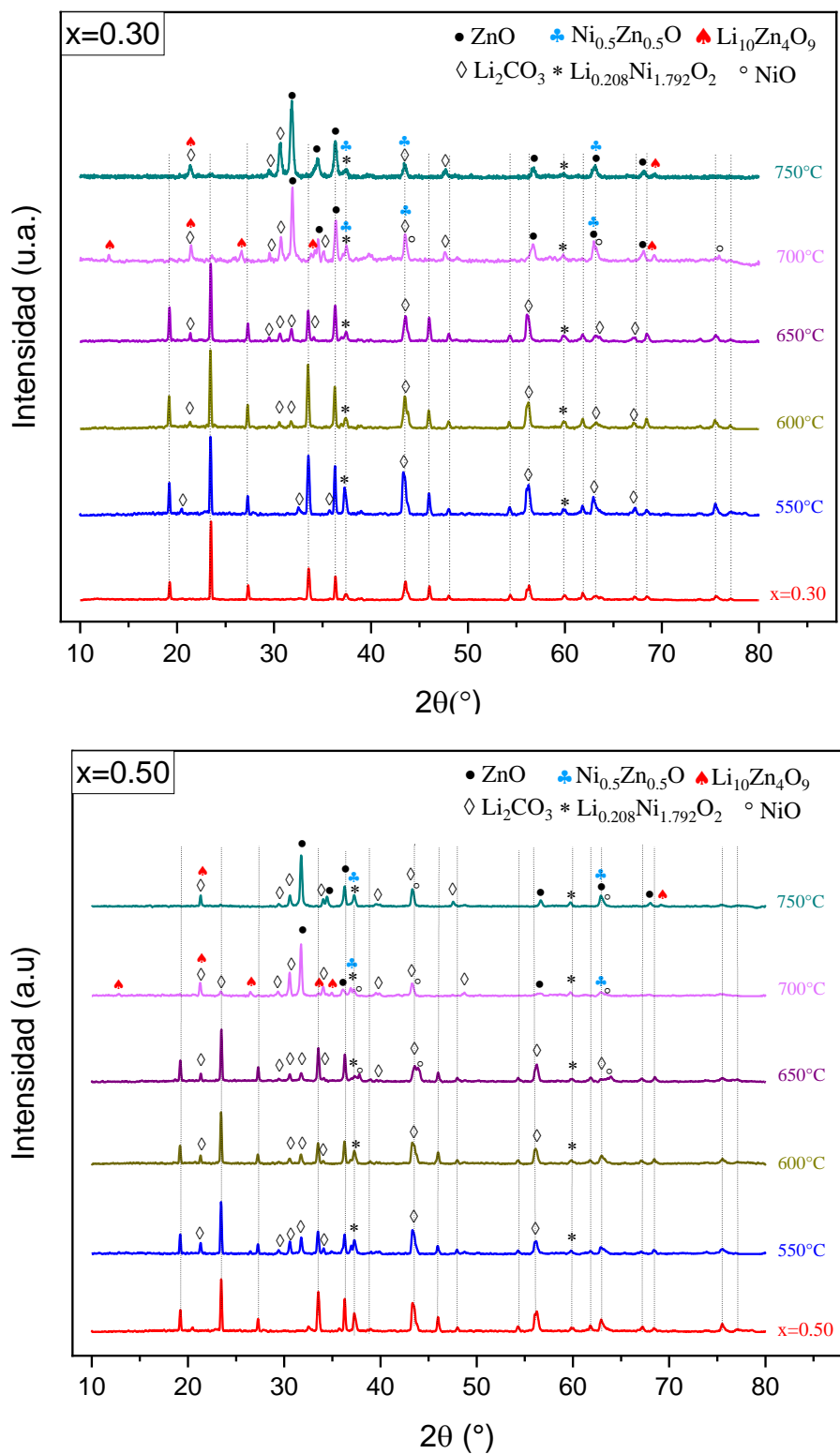


Figura 4.20 Difractogramas de rayos X de los productos sólidos obtenidos en los análisis isotérmicos en atmósfera saturada de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 1.0$) para las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0.30$ y 0.50).

En la figura 4.21 se presenta la captura máxima en función de la temperatura. Tanto para las soluciones sólidas como para los composites, la temperatura a la que ocurrió el mayor incremento de masa fue a 750 °C, mientras que para la fase prístina fue a 700 °C (al igual que la reportada). Se puede apreciar también una tendencia en el comportamiento de las muestras con contenido de níquel, donde se observa claramente como se modificó la evolución en la quimisorción debido a los procesos de sinterizado que comienzan a temperaturas menores debido a la presencia de los iones níquel, motivo por el cual, la curva de color gris presenta la caída en la captura a una mayor temperatura (650°C) en comparación con las curvas correspondientes a las soluciones sólidas y composites, cuya inflexión ocurre a 600 °C. Es importante destacar que la adición de níquel al sistema no está ocasionando una pérdida en la captura de CO₂ adicional a la que causó la disminución del área superficial comparado con el Li₆ZnO₄ reportado, dato importante a considerar en la aplicación secundaria propuesta en este trabajo; el reformado seco de metano (ver sección 4.3).

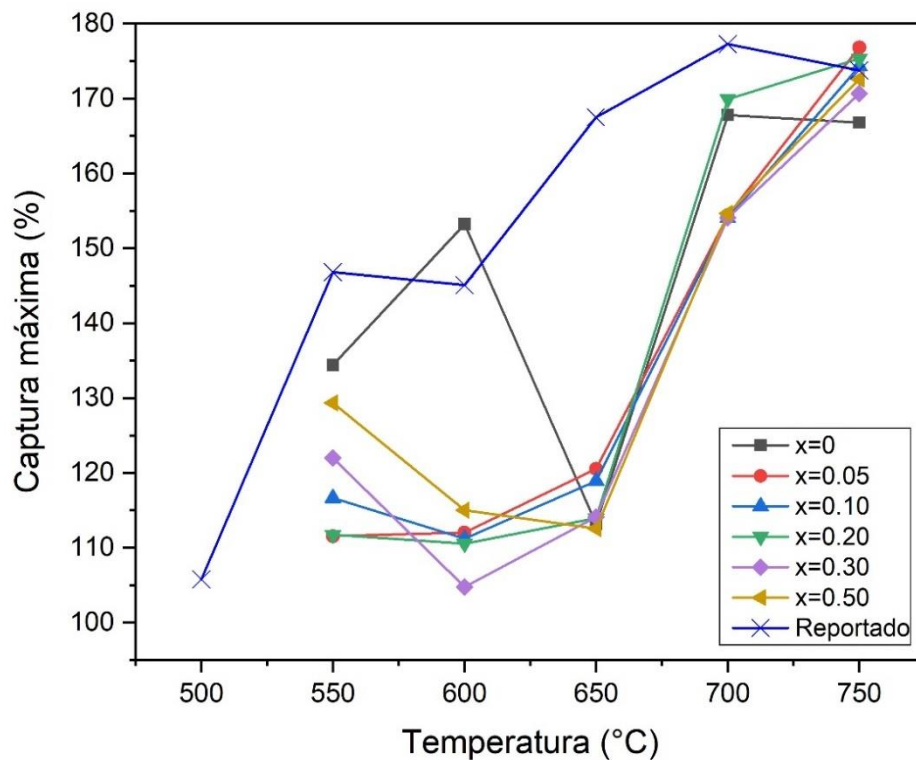


Figura 4.21 Captura máxima de las muestras Li₆Zn_{1-x}Ni_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.50) en atmósfera saturada de CO₂ entre 550-750 °C.

4.2.1.1 Análisis cinético de las isothermas en atmósfera saturada

Para el análisis cinético de datos isotérmicos se ha propuesto una serie de modelos para estudiar el mecanismo de sorción de CO₂ por cerámico alcalino⁸⁴⁻⁸⁸. En el presente trabajo se probaron los modelos de Jander-Zhang⁸⁹, doble exponencial⁸⁷ y Avrami-Erofeev⁹⁰. Los resultados que se exponen a continuación corresponden a los obtenidos por el modelo de Avrami-Erofeev debido a que resultaron los más adecuados para describir este proceso. Los datos matemáticos obtenidos del modelo de Jander-Zhang y la doble exponencial se presentan en el anexo B.

Como se menciona en estudios previos⁹⁰⁻⁹², el modelo de Avrami-Erofeev (Ec. 4.10) permite interpretar el comportamiento cinético del mecanismo de sorción de manera general para sistemas sólido-gas al trazar $\ln[-\ln(1 - a)]$ vs $\ln(t)$, obteniéndose una línea recta con pendiente igual a n .

$$-\ln(1 - a) = kt^n \quad (\text{Ec. 4.10})$$

La magnitud n , implica el mecanismo de reacción y a es el factor de conversión al tiempo t . Cuando $n > 1$, el modelo se conoce como “modelo de nucleación y crecimiento de núcleos”, lo que significa que la velocidad de reacción está determinada por la tasa de crecimiento de los núcleos, mientras que cuando $n < 1$, la reacción generalmente procede por control de difusión.

Al realizar el tratamiento de datos, se observaron dos etapas distintas para todas las muestras como períodos rápidos y lentos, respectivamente. Matemáticamente, los ajustes de la segunda etapa no eran adecuados por lo que obtener un valor de la pendiente no tenía ningún sentido físico. Esto debe estar relacionado con la complejidad de las fases secundarias que se encuentran en la capa de productos formada como parte del proceso de quimisorción, descritas en la sección anterior. Esta misma complejidad no permitió un buen ajuste con el modelo de la doble exponencial y Jander-Zhang (ver anexo B).

Tabla 4.7 Parámetros cinéticos obtenidos de las isotermas para las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.50$) ajustados al modelo de Avrami-Erofeev.

T(°C)	n	k	R ²
Sistema x = 0			
550	1.90	3.20×10^{-2}	0.9936
600	2.48	2.23×10^{-2}	0.9463
650	1.95	2.07×10^{-2}	0.9934
700	1.83	1.42×10^{-2}	0.9976
750	1.86	9.93×10^{-3}	0.9936
Sistema x = 0.05			
550	1.62	3.91×10^{-2}	0.9908
600	1.71	2.63×10^{-2}	0.9959
650	3.22	2.67×10^{-2}	0.9037
700	2.46	1.69×10^{-2}	0.9799
750	1.97	1.14×10^{-2}	0.9875
Sistema x = 0.10			
550	2.42	3.45×10^{-2}	0.9873
600	3.95	2.46×10^{-2}	0.9262
650	1.22	2.03×10^{-2}	0.9952
700	1.95	1.87×10^{-2}	0.9908
750	1.03	6.98×10^{-3}	0.9921
Sistema x = 0.20			
550	1.71	2.92×10^{-2}	0.9931
600	1.59	2.45×10^{-2}	0.9957
650	1.77	2.54×10^{-2}	0.9966
700	1.94	1.06×10^{-2}	0.9976
750	1.66	8.66×10^{-3}	0.9988
Sistema x = 0.30			
550	1.63	2.46×10^{-2}	0.9955
600	1.54	3.73×10^{-2}	0.9950
650	1.86	2.07×10^{-2}	0.9938
700	2.04	1.35×10^{-2}	0.9984
750	2.08	1.29×10^{-3}	0.9862
Sistema x = 0.50			
550	1.75	2.05×10^{-2}	0.9978
600	1.77	3.12×10^{-2}	0.9974
650	1.57	2.95×10^{-2}	0.9957
700	1.87	1.33×10^{-2}	0.9992
750	1.81	1.02×10^{-2}	0.9997

En la tabla 4.7 se enlistan los parámetros calculados para las muestras estudiadas, demostrando que los datos experimentales presentan un buen ajuste con el modelo de Avrami-Erofeev al obtenerse R^2 mayores a 0.9 en todos los casos. En todos los casos se determinaron valores $n > 1$ que, de acuerdo con el modelo, indican que la velocidad de la reacción está controlada por la formación y crecimiento de los productos. Para comenzar, en el caso de la fase prístina, a 600 °C se observa un aumento a $n = 2.48$, lo que podría sugerir que a esta temperatura el proceso de quimisorción se ve limitado por la formación de los productos que dificultan, en mayor medida, los procesos difusivos en comparación con las otras temperaturas en estudio, lo cual se observa en la isoterma correspondiente a dicha temperatura (ver figura 4.14), donde la captura es muy lenta durante los primeros minutos.

Un fenómeno semejante ocurre en las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0.05$ y 0.10), donde un mayor valor de la magnitud n se obtiene para las isotermas que muestran un comportamiento lento inicialmente, 650 y 600 °C, respectivamente. Asimismo, en la muestra con $x = 0.20$, este parámetro cinético incrementa de 1.59 (600 °C) a 1.77 (650 °C), cuando visualmente se puede observar una disminución en la captura inicial en dichas isotermas (figura 4.17). En cuanto a los compositos, la tendencia de dicho parámetro es menos clara. Si bien se observa su incremento en acuerdo con el comportamiento inicial de las isotermas a 550, 600 y 650 °C, a temperaturas de 700 y 750 °C n es mayor. Esto podría estar relacionado con las distintas fases que se forman como producto de la carbonatación, además de la fase secundaria $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$.

Respecto a las constantes cinéticas, los valores calculados para la fase sin níquel están en el mismo orden de magnitud, con una tendencia a disminuir en un ~ 30 % con el aumento de la temperatura. Las fases con contenido de iones níquel $x = 0.05$, 0.10 y 0.20 , muestran un comportamiento similar, con una disminución en las constantes cinéticas del mismo orden, mientras que para los compositos con $x = 0.30$ y 0.50 la disminución es de alrededor del 50 %. Estos valores llevan a inferir que las partículas de $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ reaccionan con CO_2 para formar Li_2CO_3 y fases

secundarias que, gradualmente, crean una capa externa que cubre al cerámico no reaccionante y los iones Li^{1+} y O^{2-} tienen que difundirse a través de esta capa para continuar con el proceso de sorción. Inicialmente, en la etapa rápida, la velocidad de reacción queda controlada por la formación y crecimiento de estos productos y las constantes cinéticas disminuyen en función del aumento de la temperatura debido a que dicha capa externa es cada vez mayor.

De las constantes determinadas no es evidente una tendencia en la cinética del proceso de quimisorción con la adición de níquel en la estructura cerámica. Sin embargo, debe considerarse que el modelado cinético para este tipo de reacciones no es sencillo, debido a que el comportamiento general de la velocidad está determinado por interacciones complejas entre eventos químicos, físicos y físico-geométricos (morfológicos), así como por la variación continua de las condiciones de reacción debidas al avance del proceso mismo⁹³.

Estos resultados son comparativamente mejores al de algunos cerámicos que se han modificado mediante la adición de níquel. Por ejemplo, en el caso del cobaltato de sodio (NaCoO_2), la presencia de níquel redujo la quimisorción de CO_2 a 6.1 % en comparación con el incremento en masa de 7.4 % de la fase prístina, en ambos casos a 700 °C⁹⁴. Aún más, previamente se reportó el desempeño del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) modificado con iones níquel, precisamente con el propósito de su aplicación catalítica²⁸, encontrándose que la adición de diferentes cantidades de NiO a Na_2ZrO_3 disminuyó ligeramente la captura de CO_2 debido a la presencia de NiO en la superficie, correspondiendo a una reducción máxima de la eficiencia de captura del 11 % respecto a la fase pura, debido a un bloqueo parcial de los sitios superficiales activos de Na_2ZrO_3 donde el CO_2 se quimisorbe.

Con estos resultados se puede establecer que todas las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, cuya cinética no se ve fuertemente afectada por el contenido de níquel, son capaces de capturar y almacenar CO_2 a temperaturas altas, por lo que estos materiales se proponen como cerámicos potenciales para otras aplicaciones secundarias y consecutivas a la quimisorción de CO_2 , como es el proceso de reformado seco de metano.

4.2.2 Análisis termogravimétricos en atmósfera parcial ($P_{CO_2} = 0.20$)

Debido a que la medida más crítica para reducir las emisiones de CO_2 es capturarlo durante la generación de los gases de combustión,⁹⁵ se utilizó como gas de alimentación una mezcla de CO_2 y N_2 con presión parcial $P_{CO_2} = 0.20$, para simular la atmósfera de gases de combustión similares a las encontradas en centrales eléctricas e industriales⁹⁶ con el propósito de evaluar las propiedades de captura del $Li_6Zn_{1-x}Ni_xO_4$ bajo tales condiciones. Las soluciones sólidas $Li_6Zn_{0.95}Ni_{0.05}O_4$, $Li_6Zn_{0.80}Ni_{0.20}O_4$ y el compuesto $Li_6Zn_{0.50}Ni_{0.50}O_4$ se sometieron a análisis termogravimétricos dinámicos en atmósfera diluida de CO_2 . Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.22.

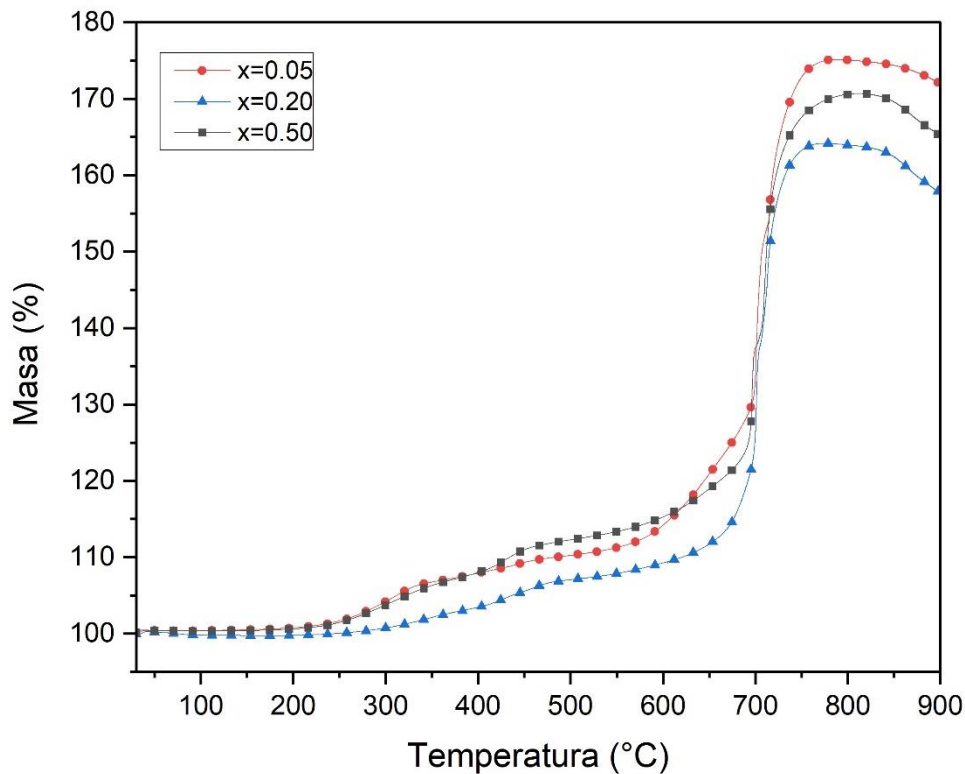


Figura 4.22 Termogramas dinámicos de las muestras $Li_6Zn_{1-x}Ni_xO_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) en atmósfera de CO_2 diluida ($P_{CO_2} = 0.20$).

Los termogramas muestran comportamientos similares a los encontrados en los estudios realizados en atmósfera saturada de CO_2 . Al igual que en las condiciones anteriores, no es posible determinar una tendencia en cuanto a la

captura de CO₂ y el porcentaje en mol de níquel en las muestras. Sin embargo, se puede apreciar un proceso de desorción más evidente en estas isothermas a temperaturas por encima de los 800 °C. Este fenómeno ha sido explicado a través de un enfoque termodinámico⁹⁷ que indica la dependencia del equilibrio de la presión parcial de CO₂ con la temperatura, que establece que la reacción inversa a la sorción, es decir, la desorción de CO₂, se acelera cuando la concentración de CO₂ es baja⁹⁸.

Existen dos procesos de captura que se ven identificados por un aumento en el incremento de masa, el superficial y el volumétrico. De acuerdo con la figura 4.22, a nivel superficial se observa un proceso de quimisorción que sucede en dos pasos: del 3.2 % en peso a partir de 200 a 340.9 °C, seguido de un aumento del 3.7 % desde 340.9 a 516.7 °C para $x = 0.05$. Mientras que el máximo de quimisorción volumétrica se dio a una temperatura ligeramente mayor (701.6 °C) en comparación con los resultados a $P_{CO_2} = 1.0$ (693.7 °C). Un comportamiento parecido se observa para el compuesto Li₆Zn_{0.50}Ni_{0.50}O₄, en cuyo caso el aumento de masa en superficie correspondió a 6.8 % de 200 a 338.2 °C y del 5.3 % al llegar a 525.6 °C. En este caso, el máximo del proceso de quimisorción en bulto se da a una temperatura muy parecida tanto en presión parcial de CO₂ como saturada, 696.2 y 697.6 °C, respectivamente.

Por el contrario, la solución sólida Li₆Zn_{0.80}Ni_{0.20}O₄, presenta un solo aumento de masa asociado con los procesos de quimisorción superficiales del 6.8 % entre los 200 y 480 °C, mientras que en la captura volumétrica se alcanzó un aumento del 64.1 %, siendo el máximo del proceso a 702.4 °C, una temperatura ligeramente mayor que la obtenida bajo atmósfera saturada de CO₂ (691.1 °C).

En la tabla 4.8 se resumen los valores del aumento en masa asociados a cada proceso de quimisorción, la temperatura a la que se experimentó el máximo de captura en bulto para cada sistema estudiado bajo presión parcial de CO₂, así como las eficiencias de captura que presentaron los cerámicos analizados en estas condiciones. De estos datos, es posible notar que la variación en la concentración de CO₂ bajo las que se sometieron las muestras resultó en una disminución de la

eficiencia obtenida en comparación con una atmósfera saturada. Sin embargo, los tres cerámicos mostraron una eficiencia por arriba del 80 %. De forma análoga, se realizaron análisis termogravimétricos isotérmicos en función de los resultados obtenidos en los análisis dinámicos para las tres muestras de 550 a 750 °C durante 180 min en atmósfera de CO₂ diluida, las isothermas obtenidas se exponen en la figura 4.23.

Tabla 4.8 Resumen de las propiedades de captura de CO₂ de Li₆Zn_{1-x}Ni_xO₄ (0.05 ≤ x ≤ 0.50) en atmósfera diluida (P_{CO2}= 0.20)

Sistema Li ₆ Zn _{1-x} Ni _x O ₄ (x)	Captura de CO ₂ experimental (% en peso)			Captura teórica máxima	Eficiencia (%)	T de captura max (°C)
	Superficial	Volumétrica	Total			
0.05	6.8	64.5	71.3	77.3	92.3%	701.6
0.20	6.8	57.3	64.1	77.8	82.4%	702.4
0.50	12.1	58.4	70.5	78.8	89.5%	696.2

Cualitativamente, no se aprecia una tendencia distinta en el comportamiento de las muestras expuestas a una presión parcial de CO₂ (P_{CO2}= 0.20). Las isothermas de la solución Li₆Zn_{0.95}Ni_{0.05}O₄ a bajas temperaturas, 550, 600 y 650 °C, presentaron un incremento en peso del 37.4, 14.3 y 15.9 % en peso, respectivamente, obteniéndose mejores capturas a altas temperaturas, del 57.5 % a 700 °C y 74.0 % a 750 °C. Se mantiene un comportamiento muy similar para el resto de las muestras, presentándose una reducción en la captura en el rango de temperaturas 550 ≥ T ≤ 600 °C, con la excepción de que con el composito Li₆Zn_{0.50}Ni_{0.50}O₄ se alcanza un aumento en masa del 43.8 % a 550 °C seguido de una caída abrupta a 5.6 % a 600 °C.

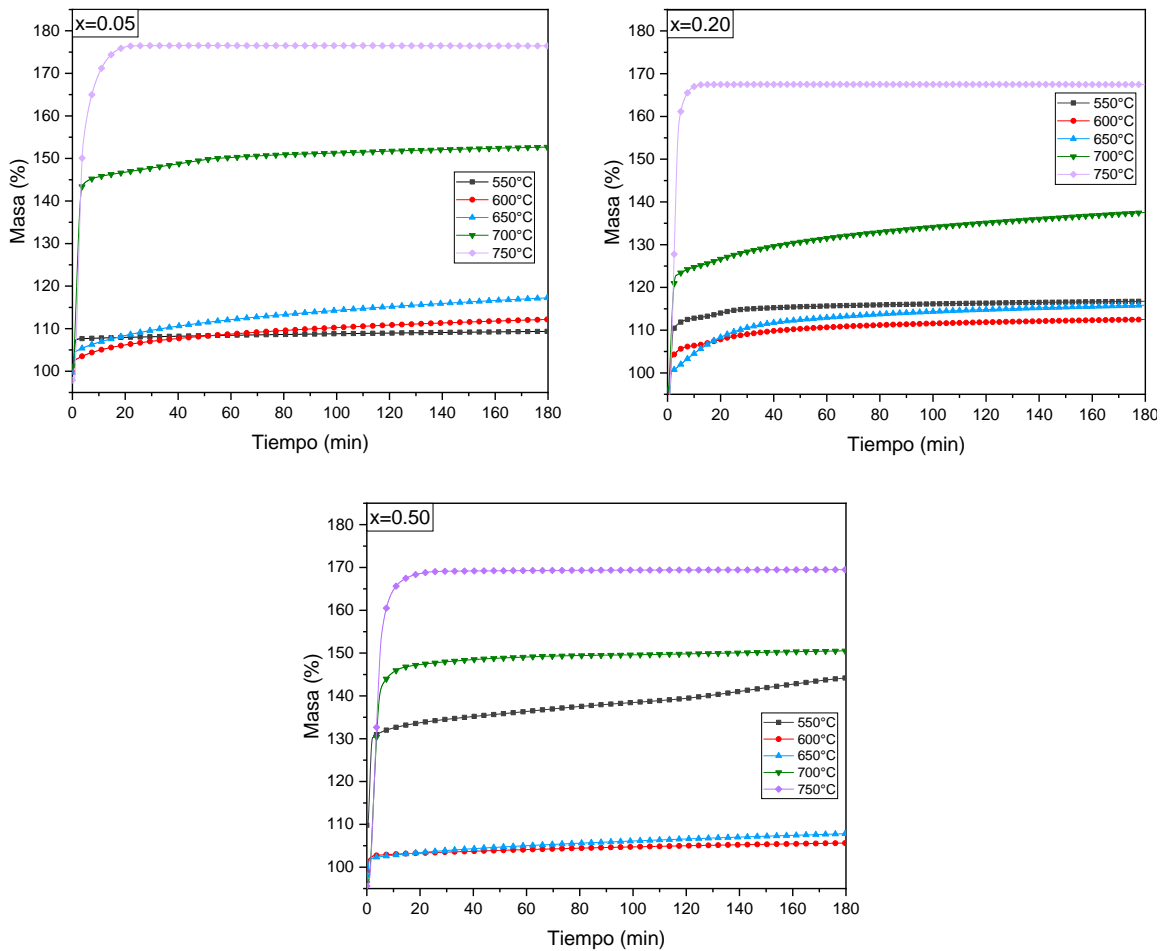


Figura 4.23 Termogramas isotérmicos de las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) en atmósfera diluida de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 0.20$).

Los máximos de captura de CO_2 en función de la temperatura se presentan en la figura 4.24. De igual manera, el máximo incremento de masa se obtuvo en 750 °C para todas las muestras, además una tendencia a aumentar la captura de CO_2 en función de la temperatura se observa a partir de los 600 °C. Cabe notar que, la curva azul, correspondiente al compuesto con $x=0.50$, exhibe una tendencia que difiere a la de las soluciones sólidas, como resultado de una mayor captura a 550°C y una captura máxima menor a 600 y 650 °C. Este comportamiento podría ser consecuencia del grado de saturación de la interfaz sólido-gas debido concentración diluida de CO_2 en la corriente de alimentación, lo que permite un mejor acoplamiento superficie-volumen, originando una mayor captura a bajas temperaturas. En tanto que, al aumentar la temperatura y con ello el proceso de sinterizado tome lugar, la

densificación de la capa externa del composito con las fases secundarias, impiden en mayor medida el proceso de quimisorción de CO_2 .

El hecho de que la captura de CO_2 se mantenga con una eficiencia por encima del 80 % al disminuir la concentración de CO_2 en la corriente de alimentación debe ser considerado de gran importancia teniendo en cuenta las posibles aplicaciones de estos sorbentes, dadas las bajas concentraciones y altas temperaturas de los gases de combustión en centrales térmicas. Por lo tanto, estos resultados indican que los cerámicos de $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ que se estudiaron bajo estas condiciones presentan ciertas ventajas en la separación de CO_2 en el sector industrial, ya que podrían ser utilizados directamente en las corrientes de combustión, de ahí que se considere la posibilidad de que estos sorbentes puedan ser utilizados en un proceso secundario como el reformado seco de metano (ver resultados más adelante).

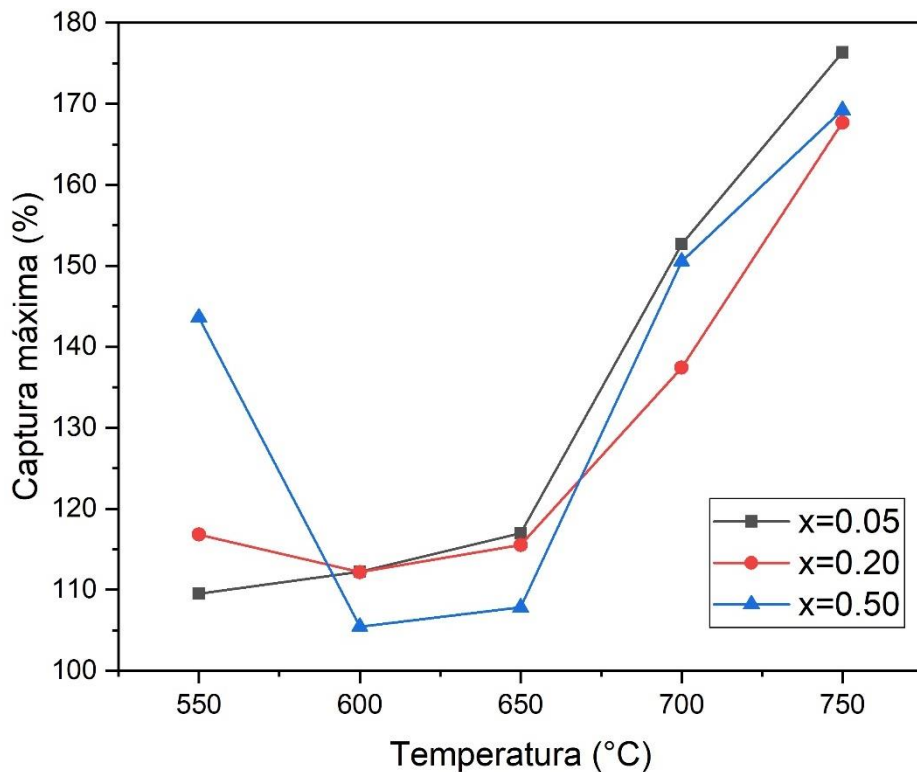


Figura 4.24 Captura máxima de las muestras $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) en atmósfera diluida de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 0.20$) entre 550-750 °C.

4.2.2.1 Análisis cinético de las isotermas en atmósfera diluida

La evaluación de la captura de CO₂ de la solución sólida Li₆Zn_{0.95}Ni_{0.05}O₄, Li₆Zn_{0.80}Ni_{0.20}O₄ y el composito Li₆Zn_{0.50}Ni_{0.50}O₄ bajo presión parcial de 0.20 se realizó de igual manera con el modelo de la Avrami-Erofeev, obteniéndose los resultados enlistados en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Parámetros cinéticos obtenidos de los isotermas para las muestras Li₆Zn_{1-x}Ni_xO₄ (0.05 ≤ x ≤ 0.50) ajustados al modelo de Avrami-Erofeev.

T (°C)	n	k	R ²
Sistema x= 0.05			
550	1.44	2.47x10 ⁻²	0.9989
600	1.66	2.26x10 ⁻²	0.9914
650	1.40	1.49x10 ⁻²	0.9965
700	1.53	7.64x10 ⁻³	0.9981
750	2.11	6.69x10 ⁻³	0.9549
Sistema x= 0.20			
550	1.58	1.39x10 ⁻²	0.9993
600	1.41	2.05x10 ⁻²	0.9983
650	3.51	1.51x10 ⁻²	0.9503
700	1.47	7.80x10 ⁻³	0.9917
750	2.08	7.11x10 ⁻³	0.9648
Sistema x= 0.50			
550	1.47	1.02x10 ⁻²	0.9980
600	1.32	3.01x10 ⁻²	0.9975
650	1.42	1.86x10 ⁻²	0.9879
700	1.89	4.84x10 ⁻³	0.9943
750	1.83	4.01x10 ⁻³	0.9875

De acuerdo con los valores obtenidos se observa que someter las muestras a un flujo diluido de CO₂ no provocó un cambio significativo en la cinética del proceso de quimisorción. Al igual que en atmósfera saturada, la magnitud *n*, tomó valores mayores a la unidad en cada uno de los cerámicos en todo el intervalo de temperaturas estudiado lo que, de acuerdo con el modelo, indica que la reacción de sorción bajo estas condiciones también está controlada de manera general por la formación y crecimiento de los productos cristalinos. Si bien no parece haber una

tendencia clara en este valor, se puede observar que cuando la temperatura alcanza valores altos ($T = 750\text{ °C}$) n adquiere el valor más alto. Esto puede ser explicado en función de la velocidad de formación de la capa de productos superficial y la diferencia de presión entre el sitio de reacción y el exterior de la partícula que reacciona, lo que resulta en una diferencia en la difusión de CO_2 controlando la cinética de la reacción.

Por otro lado, las constantes de velocidad k para la quimisorción de CO_2 en atmósfera diluida de CO_2 son siempre menores a las obtenidas en atmósfera saturada ($k_{P_{\text{CO}_2}} = 1.0 > k_{P_{\text{CO}_2}} = 0.20$), lo que significa que la concentración de CO_2 tiene cierto efecto sobre la cinética de la reacción reduciendo la velocidad de sorción con la que la reacción sólido-gas tiene lugar. Los valores de k disminuyen en un 50 % aproximadamente, en comparación con los obtenidos en atmósfera saturada. Una posible razón podría ser que, a bajas concentraciones, con el avance de la reacción, la difusión externa de CO_2 y de los iones hacia la superficie de las partículas $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ queda limitada por la concentración de CO_2 , por lo que la velocidad de quimisorción se reduce y, en consecuencia, eventualmente la cinética se hace más lenta.

Además, las constantes cinéticas derivadas para cada proceso tienden a disminuir en función del incremento gradual de la temperatura; para las soluciones sólidas en un $\sim 30\%$, mientras que para el composito disminuyó en un $\sim 80\%$. Nuevamente, esta mayor disminución en el caso del composito puede deberse a la presencia de la fase secundaria que dificulta los procesos de difusión.

En función de estos resultados y teniendo en cuenta las bajas concentraciones de CO_2 y las altas temperaturas de los gases de combustión de las centrales eléctricas, el $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ puede ser una buena opción para la adsorción de CO_2 en una planta y como catalizador en el reformado seco de metano (ver resultados más adelante).

4.2.3 Análisis de ciclabilidad en atmósfera parcial ($P_{CO_2} = 0.20$)

Una vez finalizados los análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos en concentración saturada y diluida de CO_2 en un amplio intervalo de temperaturas, se evaluó la estabilidad y capacidad de regeneración de la solución sólida de zincato de hexalítico con níquel a través de ciclos de sorción-desorción de CO_2 . Con el fin de simular la atmósfera de gases de combustión de una central industrial, se utilizó una corriente a $P_{CO_2} = 0.20$ como gas de alimentación a alta temperatura para evaluar el rendimiento de la muestra $Li_6Zn_{0.80}Ni_{0.20}O_4$. Este sorbente fue seleccionado debido a que es la solución sólida con mayor contenido níquel, por lo que podría ser considerado la mejor opción para ser utilizado como catalizador en el proceso secundario de reformado seco de metano. La evolución del proceso de quimisorción después de varios ciclos de sorción-desorción de CO_2 se muestra en la figura 4.25.

Es evidente una tendencia a la disminución progresiva en la captura con el paso de los ciclos. Para el primer ciclo, se asigna la máxima eficiencia del 100 %, realizado el segundo ciclo la captura cae considerablemente alcanzando una eficiencia únicamente del 74 %. Conforme los siguientes procesos de carbonatación-descarbonatación tienen lugar, la quimisorción de CO_2 disminuye en comparación con la captura inicial, lo cual se asocia con una regeneración incompleta del material. Para el octavo, y último ciclo, la eficiencia en la captura decae hasta un valor del 52 %, tomando en cuenta la base final del ciclo anterior. Este comportamiento presenta una tendencia parecida a la reportada previamente para la fase prístina, con la diferencia de que la fase sin contenido de níquel mantuvo una eficiencia del 60% después de 10 ciclos.

Se ha reportado que la reducción en la capacidad de captura durante el proceso de ciclabilidad puede asociarse principalmente a los procesos de sinterización⁹⁹. La absorción de CO_2 da como resultado la formación de la capa externa de productos que puede sufrir cierto grado de sinterización, alejándose de los núcleos de $Li_6Zn_{0.80}Ni_{0.20}O_4$, esta separación debido al volumen generado por el avance de la reacción inhibe la difusión de los iones que debe ocurrir tras la desorción lo que se observa como una caída en la capacidad de sorción con el paso

de los ciclos. De manera que, la diferencia que se observa en comparación con la fase prístina podría estar en relación con la presencia y evolución de las especies níquel que se generan del proceso de carbonatación de la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$ después de cada ciclo de desorción y que no permiten la regeneración completa del cerámico.

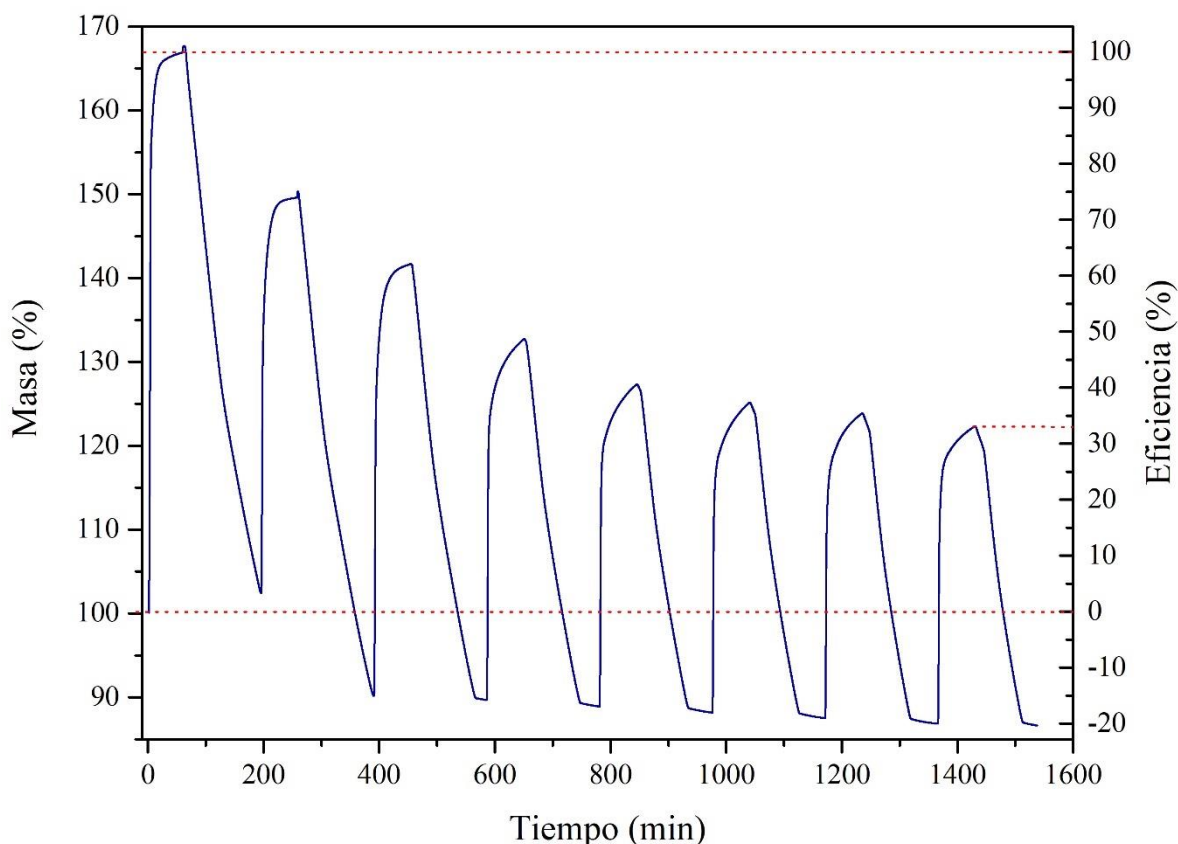


Figura 4.25 Pruebas de ciclabilidad sorción-desorción de la muestra $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$ en atmósfera diluida de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 0.20$). El proceso de carbonatación se realizó a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h seguido de un proceso de descarbonatación en flujo de nitrógeno a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Adicionalmente, se puede observar que la masa final después de cada proceso de desorción tendió a disminuir, lo que sugiere cierto grado de descomposición del $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$. Este comportamiento se suele atribuir a la sublimación de litio durante los procesos de desorción a altas temperaturas¹⁰⁰, y puesto que la capacidad de captura se ve afectada por la disponibilidad de iones litio⁷², una pérdida de Li^{1+} da como resultado una reducción en la capacidad de

sorción de CO₂. Por lo tanto, este proceso también es responsable de la reducción parcial de la capacidad de captura de CO₂ después de cada ciclo.

De los resultados obtenidos en las secciones anteriores es posible comparar el desempeño de los sorbentes de zincato de hexalicio modificados con níquel como captadores de CO₂ con otras cerámicas alcalinas reportadas previamente.

El rendimiento de este tipo de sorbentes está controlado por muchos factores, como la temperatura, presión, concentración de CO₂, flujo de CO₂, tamaño de partícula, estructura cristalina, etc., que no han sido evaluados sistemáticamente para muchas cerámicas¹⁰¹. La capacidad de sorción teórica de sorbentes como Li₄SiO₄, Li₅AlO₄, Li₆MnO₄, Li₆CoO₄, Li₆ZnO₄, Li₅FeO₄, Li₅GaO₄, LiBO₂, Li₇BiO₆, Li₂CuO₂ y Li₂TiO₃ es alta debido al alto contenido de litio o a la participación mayoritaria del litio en la reacción, por lo que suelen mostrar una mayor capacidad experimental, pero los sorbentes con menor capacidad teórica parecen, más probablemente, alcanzar su máximo potencial en las pruebas experimentales.³² En la tabla 4.10 se muestran las capacidades teóricas de quimisorción de algunas cerámicas alcalinas.

Dentro de las cerámicas alcalinas con alto contenido de litio, el Li₅AlO₄ posee una de las mejores capacidades teóricas de sorción de CO₂. En un estudio realizado por Ávalos-Rendón y colaboradores¹⁰², la captura experimental alcanzó un incremento del 55.5 wt% durante los análisis termogravimétricos dinámicos. Por otro lado, estudios sobre el oxosilicato de litio (Li₈SiO₆) reportaron que es un captador muy atractivo debido a su intervalo de temperatura de trabajo (500-700 °C), capacidad de quimisorción y parámetros cinéticos, exhibiendo una captura del 51.1 wt% en análisis dinámicos, lo que corresponde a una eficiencia del 71.1 %¹⁰³.

En particular, estas cerámicas demuestran desempeños pobres durante las pruebas de estabilidad debido a su alto contenido de litio, por lo que no existe mucha información acerca de su regeneración y ciclabilidad, gran parte de la información disponible se limita al Li₂ZrO₃ y al Li₄SiO₄¹⁰¹. Ambas cerámicas requieren baja energía de regeneración y exhiben una excelente estabilidad cíclica con una pérdida mínima de capacidad; en un estudio previo se reveló que la captura se mantuvo

estable durante tres ciclos en el caso del Li_2ZrO_3 ¹⁰⁴. Más aún, Ochoa-Fernández y colaboradores¹⁰⁵ probaron el rendimiento de captura de este material durante 100 ciclos manteniendo una capacidad por arriba del 90% al final del estudio. Mientras que, el Li_4SiO_4 luego de ser examinado mediante 15 ciclos de sorción/desorción su capacidad de captura solo disminuyó un 2.1 %¹⁰⁶. Por el contrario, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ mostró descomposición a altas temperaturas debido a la sublimación de litio como Li_2O . Experimentalmente capturó CO_2 en un intervalo de temperaturas entre 450 y 650 °C con un incremento máximo del 11.4 wt%. Debido a la descomposición de la fase, el segundo ciclo no fue eficiente, consiguiendo un incremento de solo el 5 wt%¹⁰⁷.

Tabla 4.10 Capacidades teóricas de quimisorción de cerámicas alcalinas.

Adaptada¹⁰¹

Cerámico	Intervalo de absorción (°C)	Capacidad de captura teórica (% wt)	Reacción asumida
Li_4SiO_4	450-650	36.7	$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$
Li_2ZrO_3	400-600	28.7	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2$
Li_2CuO_2	120-690	40.2	$\text{Li}_2\text{CuO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CuO}$
LiFeO_2	350-500	23.2	$2\text{LiFeO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{CO}_3$
Li_4TiO_4	250-800	42.0	$\text{Li}_4\text{TiO}_4 + 1.5\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{LiTiO}_x + 1.5\text{Li}_2\text{CO}_3 + (2.5 - x)/2 \text{O}_2$
		63.0	
Li_8SiO_6	300-700	24.5	$\text{Li}_8\text{SiO}_6 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_4\text{SiO}_4$
		49.0	$\text{Li}_8\text{SiO}_6 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$
		73.5	$\text{Li}_8\text{SiO}_6 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$
Li_5AlO_4	250-800	70.0	$\text{Li}_5\text{AlO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiAlO}_2$
		87.5	$2\text{Li}_5\text{AlO}_4 + 5\text{CO}_2 \rightarrow 5\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
Li_6ZnO_4	230-750	77.2	$\text{Li}_6\text{ZnO}_4 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$

En comparación, la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ mostró una eficiencia excelente, presentando capturas por arriba del 70 wt% en todas las composiciones estudiadas durante los análisis dinámicos en atmósfera saturada y por arriba del 60 wt% en atmósfera diluida. Mientras que en los estudios isotérmicos fue a 700 y 750 °C donde se observaron las mejores capacidades de captura: 1) En atmósfera saturada del 54.4 y 76.8 % para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$, 54.1 y 74.3 % para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_4$, 69.9 y 75.3 % para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$, 54.1 y 70.7 % para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_4$ y, 54.6 y 72.6 % para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$; 2) En atmósfera diluida de CO_2 , la captura fue del 52.7 y 76.4 % para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$, 37.4 y 67.7 % para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$ y, 50.5 y 69.2 % para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$, respectivamente.

La regeneración y estabilidad de la solución sólida se estudió con el sorbente $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$, siendo necesarios 130 min para la desorción del CO_2 capturado. Tal condición ocasiona ciertas dificultades para su aplicación práctica aunado a la descomposición del material debido a la sublimación del litio. A pesar de que, al igual que las cerámicas con alto contenido de litio reportadas, demostró ser inestable en las pruebas de ciclabilidad, mantiene una capacidad de captura por arriba que el de otras cerámicas que se han reportado como Li_4SiO_4 , Li_2ZrO_3 , Li_4TiO_4 , LiFeO_2 , Li_2CuO_2 , Li_8SiO_6 (tabla 4.11).

De manera general, se observa que la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ como captor de CO_2 exhibe un gran potencial de sorción debido a su alto contenido de litio (en otras palabras, alta capacidad teórica).

Tabla 4.11 Capacidades de absorción de cerámicos alcalinos reportados en la literatura. Adaptada¹⁰¹

Cerámico	Temperatura de calcinación (°C)	Temperatura de sorción (°C)	Capacidad de captura CO ₂ (wt%)
Li ₄ SiO ₄ ^a	900	580	27.0
Li ₂ ZrO ₃ ^b	600	600	22.0
Nano Li ₂ ZrO ₃	600	575	27.0
K-Li ₂ ZrO ₃	-	550	22.0
Li ₂ ZrO ₃ promovido	850	550	29.9
Y-Li ₂ ZrO ₃	700	500	22.0
Li ₄ SiO ₄ (sintetizado de residuos)	700	680	30.5
Li ₄ SiO ₄ (sintetizado de diatomita)	-	700	28.6
Li ₂ CuO ₂	-	650	13.6
Li ₂ CuO ₂	1000	875	40.2
α-LiFeO ₂ ^c	500	500	23.2
Li ₄ TiO ₄ ^c	-	900	27.0
Li ₄ TiO ₄	600-1000	856	42.0
Li ₈ SiO ₆	800	550	42.0
Li ₈ SiO ₆	800	650	52.1
α-Li ₅ AlO ₄	500	510	53.1
β-Li ₅ AlO ₄	900	510	67.2
Li ₆ ZnO ₄ ^d	800	750	66.7
Li ₆ Zn _{0.95} Ni _{0.05} O ₄ ^d	800	750	76.8
Li ₆ Zn _{0.90} Ni _{0.10} O ₄ ^d	800	750	74.3
Li ₆ Zn _{0.80} Ni _{0.20} O ₄ ^d	800	750	75.3
Li ₆ Zn _{0.70} Ni _{0.30} O ₄ ^d	800	750	70.7
Li ₆ Zn _{0.50} Ni _{0.50} O ₄ ^d	800	750	72.6

^a 4%CO₂, ^b 5 bar, ^c mezcla CO₂/Ar, ^d este trabajo (100 % de CO₂). Todos los demás datos son al 100 % de CO₂ y 1 bar.

4.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ EN LA REACCIÓN DE REFORMADO SECO DE METANO

Con el fin de corroborar que el sistema $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ es una opción para aplicaciones como el reformado seco de metano, se evaluó su actividad catalítica en un proceso de dos pasos, que consistió en la captura de CO_2 , seguido de la reacción de reformado de acuerdo con la ecuación (Ec. 4.11). El proceso de carbonatación se realizó a $700\text{ }^\circ\text{C}$ con base en el análisis de los resultados expuestos en la sección 4.2.1, en donde los cerámicos presentan eficiencias de quimisorción de CO_2 por arriba del 70 %. Posteriormente, se determinó la producción de hidrógeno mediante análisis dinámicos (figura 4.26). Además, la evolución en la composición de CH_4 y la cantidad de CO_2 desorbida por cada cerámico durante las pruebas se muestran en las figuras 4.27 y 4.28, respectivamente.

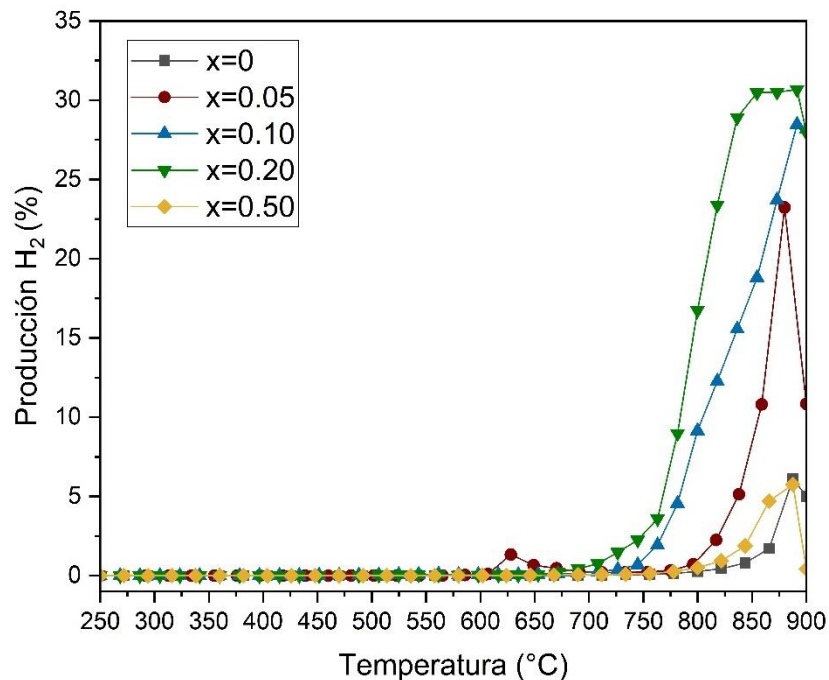
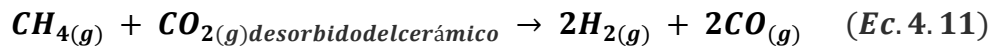


Figura 4.26 Evolución dinámica de hidrógeno en función de la temperatura obtenido de la reacción de reformado seco de metano utilizando diferentes composiciones químicas de $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$.

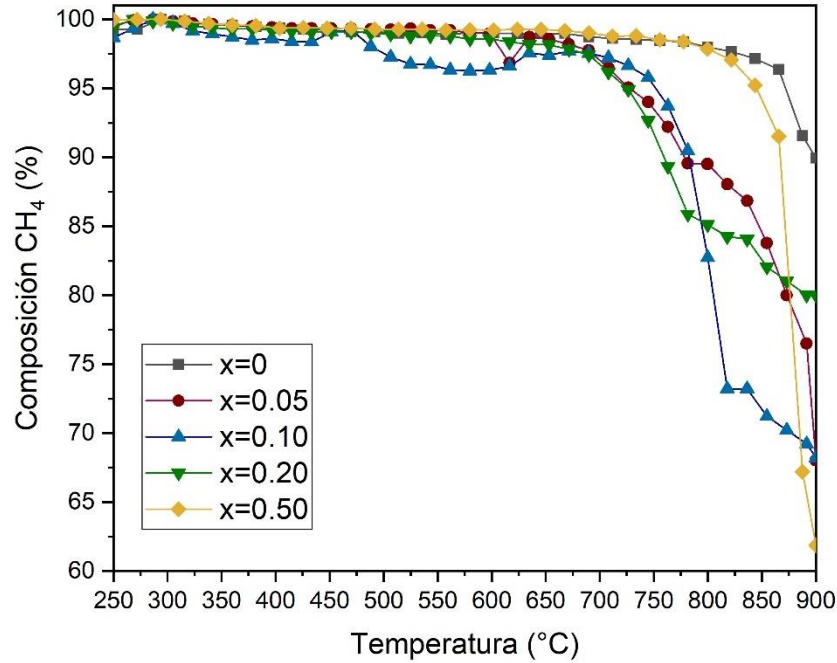


Figura 4.27 Evolución dinámica del metano en función de la temperatura durante la reacción de reformado seco de metano utilizando diferentes composiciones químicas de $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$.

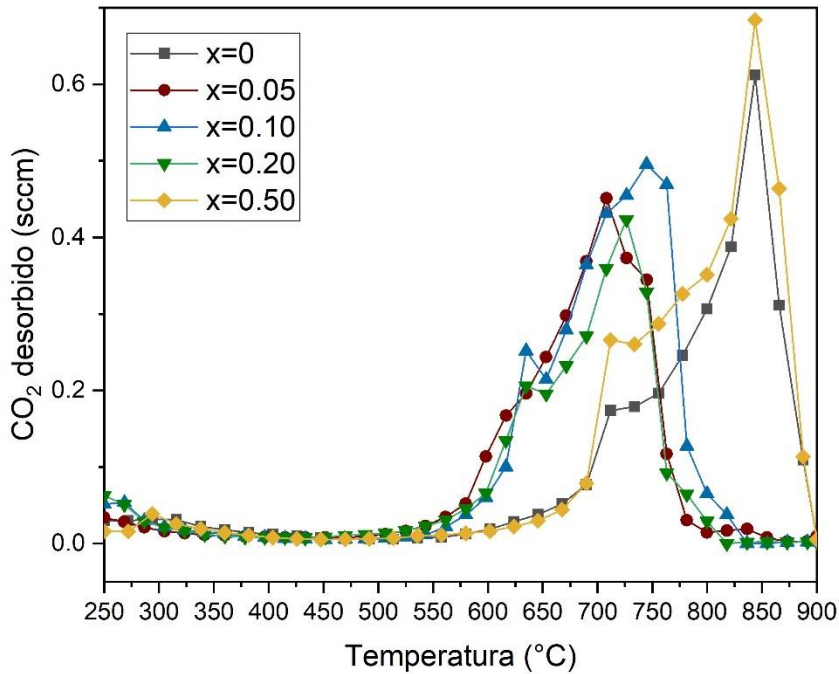


Figura 4.28 Evolución dinámica del CO_2 desorbido durante la reacción de reformado seco de metano utilizando diferentes composiciones químicas de $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$.

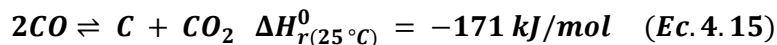
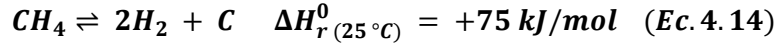
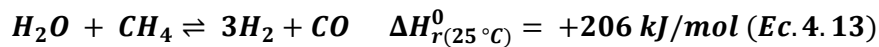
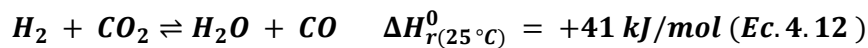
De la figura 4.26 se puede apreciar claramente como la presencia de níquel en la fase Li_6ZnO_4 mejora la producción de hidrógeno durante el reformado seco de metano. Cuando el zincato de hexalicio puro fue evaluado como material catalítico, el H_2 se detectó a temperaturas altas, $800\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose una composición máxima de 6.1% a $889\text{ }^\circ\text{C}$. Con la adición de níquel al zincato de hexalicio se observa un comportamiento catalítico distinto, al menos en las soluciones sólidas. La producción de hidrógeno comienza a detectarse a temperaturas menores, 629 , 722 y $691\text{ }^\circ\text{C}$ para $x= 0.05$, 0.10 y 0.20 , respectivamente. Se observa también que existe una relación con la carga de níquel y la cantidad de hidrógeno que se produce en cada sistema; entre mayor es la cantidad de Ni en las soluciones sólidas mayor es la producción de hidrógeno, alcanzándose composiciones del 23.2 , 28.5 y 30.7% de H_2 en función del contenido níquel en la solución. Por el contrario, al evaluar el composito $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$, el comportamiento observado es similar al del Li_6ZnO_4 puro; es hasta los $789\text{ }^\circ\text{C}$ que comienza a observarse la presencia de H_2 en la corriente de salida y la cantidad producida de hidrógeno apenas alcanza un valor de 5.7% . Estos resultados son comparativamente mayores al de otros cerámicos modificados con contenido níquel que se han evaluado previamente en este mismo proceso. La producción de hidrógeno que se logró con el cerámico CaO impregnado con NiO fue de 2.9% en un intervalo de temperaturas de $500\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ y de $\sim 6\%$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁰⁸, mientras que con el material $\text{NiO}(10)\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ se detectaron cuatro máximos en la producción de H_2 a 550 , 650 , 835 y $900\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando eficiencias del 11.3 , 26.1 , 18.6 y 20.9% , respectivamente²⁸.

Por otro lado, en la figura 4.27 se observa que el consumo de CH_4 comienza a temperaturas por arriba de los $800\text{ }^\circ\text{C}$ en el caso de la fase prístina y del composito $x= 0.50$, mientras que en las soluciones sólidas la evolución de metano pone de manifiesto que el reactivo comienza a consumirse a partir de temperaturas menores, 616.1 , 489.8 y $617.5\text{ }^\circ\text{C}$, para $x= 0.05$, 0.10 y 0.20 , respectivamente. Adicionalmente, de la figura 4.28 se observa que la desorción de CO_2 de los cerámicos guarda cierta relación con la producción del H_2 y la reducción en la concentración de CH_4 en función de la temperatura. En el caso de las soluciones sólidas $x=0.05$, 0.10 y 0.20 , la temperatura a la que se detecta la mayor cantidad de

CO₂ desorbido es respectivamente de 774.3, 772.5 y 760.7 °C, mientras que en la muestra prístina la temperatura a la que ocurrió el máximo pico de desorción fue de 843 °C y de 842.8 °C para el composito x= 0.50.

De acuerdo con la Ec. 4.11, la reacción de reformado seco de metano tiene como producto la formación de gas de síntesis, también llamado singas¹⁰⁹, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (H₂:CO). Sin embargo, en los análisis dinámicos no se detectó la formación de monóxido de carbono durante la reacción de reformado seco de metano en ninguno de los sorbentes sometidos al estudio.

Es sabido que la producción de singas por DRM se ve afectada por una serie reacciones secundarias (Ecs. 4.12 a 4.15) que pueden ocurrir en un amplio intervalo de temperaturas debido a la recombinación de los gases¹¹⁰:



De la estequiometría de la reacción de DRM se espera que la relación H₂/CO sea igual a la unidad, por lo que presencia de reacciones secundarias puede detectarse por la desviación de los productos formados. La descomposición de metano (Ec. 4.14) así como la reacción de Boudouard (Ec. 4.15), donde se observa la ausencia de CO en los productos de reacción, pueden ser confirmadas por la formación y deposición de carbono en el catalizador¹¹¹.

De esta manera, los resultados de los análisis dinámicos sugieren que la producción de singas está siendo afectada por alguna reacción simultánea al reformado seco de metano. Independientemente de cuál sea el mecanismo que este teniendo lugar (se clarifica más adelante), se continuaron con análisis isotérmicos en un intervalo de temperaturas de 800 - 850 °C únicamente con las soluciones sólidas Li₆Zn_{1-x}Ni_xO₄ 0.05 ≥ x ≤ 0.20 ya que el composito con x = 0.50 no demostró

actividad catalítica en los análisis dinámicos, además se realizó la caracterización de los productos sólidos por XRD y ATR-FTIR para profundizar la cuantificación y mecanismo.

Los resultados de los análisis isotérmicos realizados a 800 °C se presentan en la figura 4.29. La composición de CO₂, quimisorbido previamente, disminuye gradualmente con el avance de la reacción los primeros 60 minutos hasta que no se detecta en la corriente de productos. Mientras que, la producción de H₂ con la correspondiente reducción de la concentración de CH₄ muestra un avance progresivo. Por otro lado, la tendencia que se observa para la producción de hidrógeno es inversa a la cantidad de níquel en la solución sólida, obteniéndose composiciones del 11.3, 9.5 y 7.3 % para x= 0.05, 0.10 y 0.20, respectivamente.

De la caracterización de los productos sólidos mediante ATR-FTIR se confirma la presencia de especies residuales de carbonato, asociados con la banda a ~1400 cm⁻¹. Se ha informado que un conjunto de bandas en el intervalo de 1200-1800 cm⁻¹ se atribuye a la presencia de CO₂ por la desproporción de CO ($2CO \rightarrow CO_2 + C$) en los sitios de níquel¹¹² que lleva a la formación de distintas especies carbonatadas. Se observa que para x= 0.20, la intensidad de esta banda es mayor, lo que sugiere, una descarbonatación incompleta del sorbente, o bien, la acumulación de depósitos de carbono en su superficie en mayor medida en comparación con las muestras x=0.05 y 0.10.

Con el aumento de la temperatura, T= 825 °C (figura 4.30), se observa una tendencia distinta en la producción de hidrógeno en función del contenido de iones níquel. En la muestra Li₆Zn_{0.90}Ni_{0.10}O₄, se detecta un máximo, correspondiente a una composición del 19.3 % en los primeros 21 minutos del estudio, manteniéndose aproximadamente en una composición del ~ 12 % el resto del experimento, mientras que para x= 0.05 y 0.20 no se presenta un aumento considerable en la cantidad de hidrógeno producido si no hasta pasados 90 min, cuando se genera respectivamente un máximo de 16.7 y 18.1 %. Además, de la curva correspondiente al flujo de CO₂, se observa como la concentración del CO₂ desorbido disminuye de manera más gradual en los dos últimos cerámicos mencionados, mientras que se

presenta un proceso de desorción y consumo más abrupto de CO_2 para $x = 0.10$. En este caso la carbonatación de las muestras detectadas con los espectros ATR-FTIR exhiben intensidades muy similares para $x = 0.10$ y 0.20 , mientras que $x = 0.05$ presenta una banda asociada con los carbonatos de menor intensidad, lo cual puede deberse a que este cerámico alcanzó una producción de hidrógeno, ligeramente mayor al finalizar los 180 min del estudio isotérmico con una composición del 15.6 % contra 14.3 y 11.8 % para $x = 0.20$ y 0.10 , respectivamente.

Al analizar los resultados obtenidos a 850 °C (figura 4.31), el consumo del CO_2 desorbido parece darse más rápidamente. Sin embargo, la temperatura a la que se observa la producción de hidrógeno con la correspondiente disminución en la concentración de metano no corresponde totalmente con la detección de la señal de hidrógeno, lo que nuevamente indica que otras reacciones están ocurriendo. Adicionalmente, una nueva tendencia se presenta en función del contenido de níquel en la solución sólida con la cantidad de H_2 producido. Cuanto mayor es la cantidad de níquel, mayor es la composición de hidrógeno obtenida al finalizar los 180 min, aunque se observa un máximo correspondiente a una composición del 21.7 % para la solución $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$. No obstante, al relacionar la evolución de los gases con la carbonatación de los productos sólidos obtenidos de los espectros ATR-FTIR, se aprecia que tanto $x = 0.05$ como $x = 0.10$ presentan las bandas asociadas con carbonatos en menor intensidad, mientras que para los productos de la solución sólida con mayor contenido de níquel ($x = 0.20$) se muestra una banda más intensa, lo cual puede relacionarse con la menor producción de H_2 que se logró durante el proceso de reformado, 20.8 %, en contraste con los 21.9 y 21.1 % alcanzados con $x = 0.05$ y 0.10 , respectivamente.

De estos resultados, parece ser que a altas temperaturas ($T > 800\text{ °C}$), es posible que no todo el H_2 producido se deba principalmente a la reacción de reformado seco de metano como proceso consecutivo a la captura de CO_2 por los sorbentes. Por lo que, de manera complementaria se realizaron pruebas a menores temperaturas (750 y 775 °C), con los cerámicos $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = 0.05$ y 0.10 .

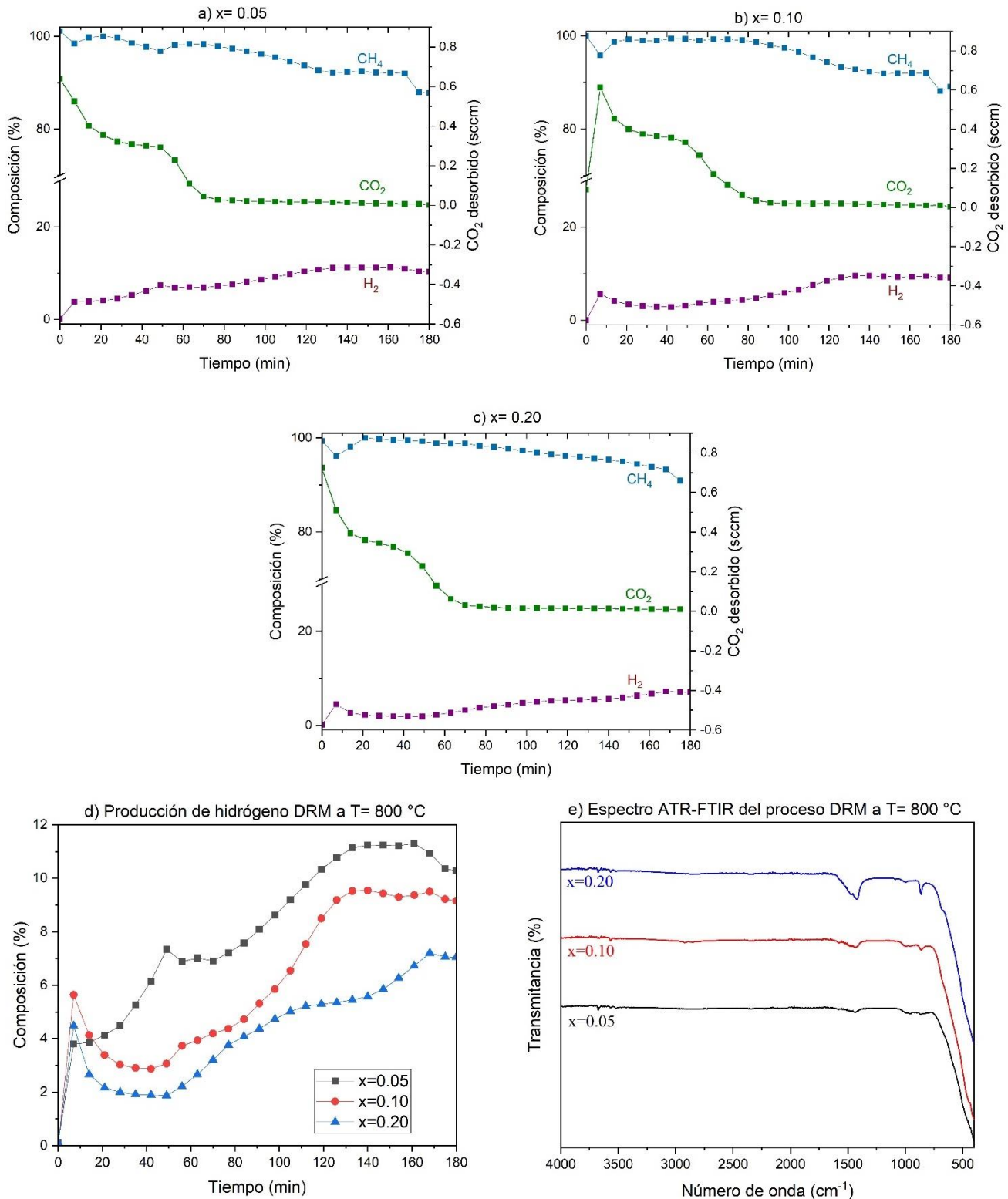


Figura 4.29 Evolución dinámica de reactivos y productos obtenidos de los análisis isotérmicos a $T = 800\text{ °C}$ de la reacción de reformado seco de metano utilizando $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, con su correspondiente espectro ATR- FTIR de los productos sólidos.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

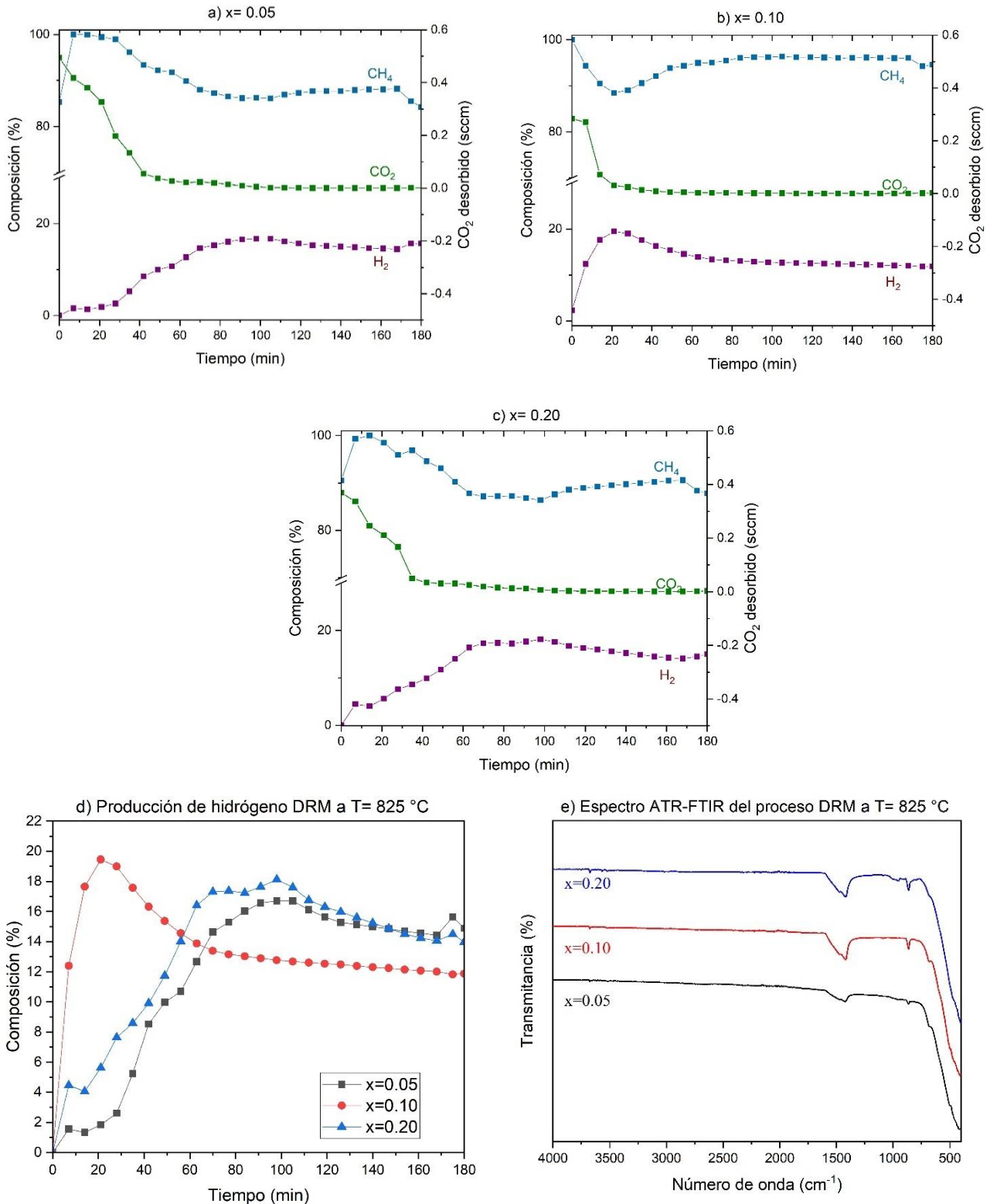


Figura 4.30 Evolución dinámica de reactivos y productos obtenidos de los análisis isotérmicos a $T = 825\text{ °C}$ de la reacción de reformado seco de metano utilizando $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, con su correspondiente espectro ATR- FTIR de los productos sólidos.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

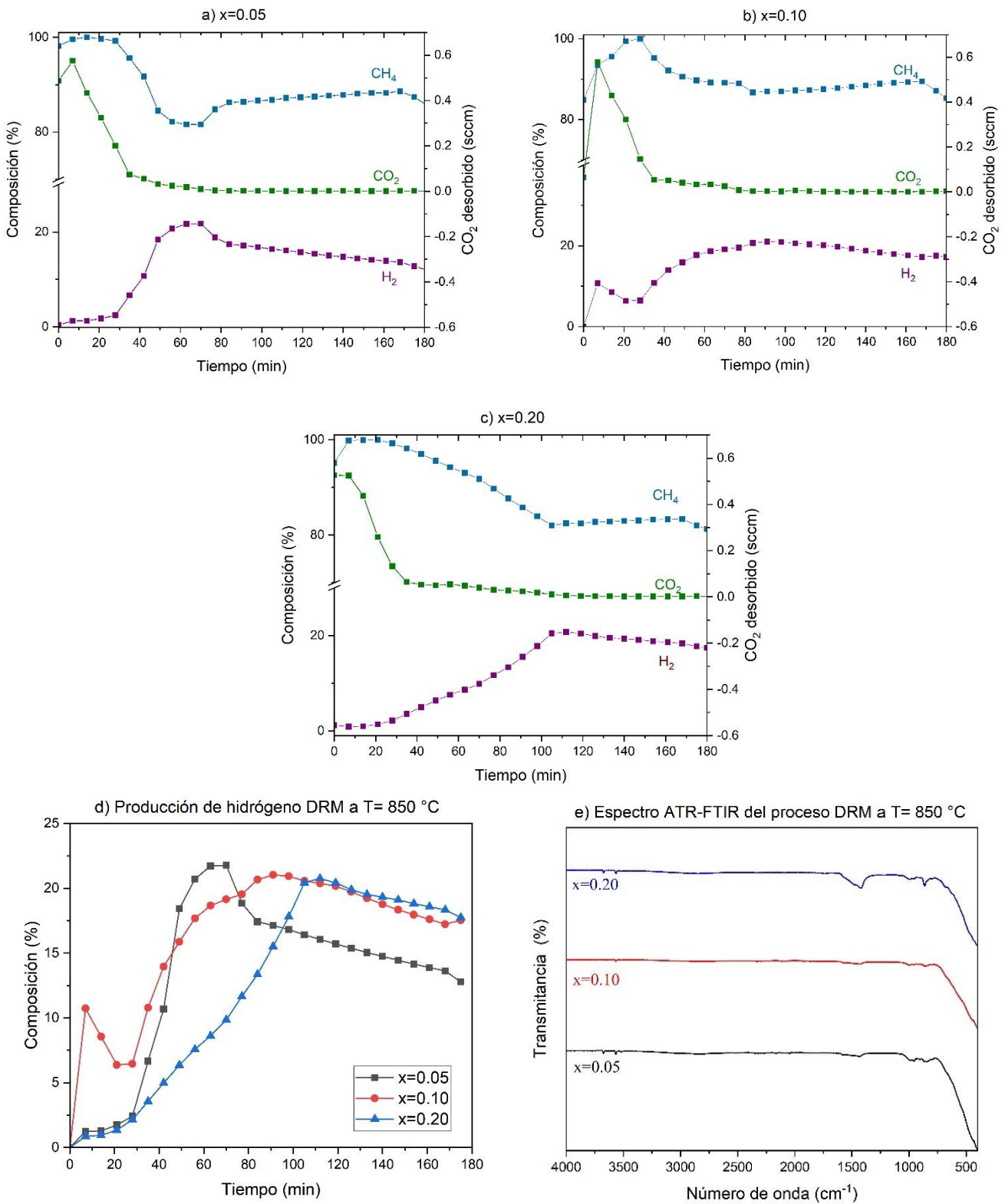


Figura 4.31 Evolución dinámica de reactivos y productos obtenidos de los análisis isotérmicos a $T = 850\text{ °C}$ de la reacción de reformado seco de metano utilizando $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, con su correspondiente espectro ATR- FTIR de los productos sólidos.

De la misma forma, se muestran la evolución en la producción de hidrógeno en función del tiempo, la evolución en la composición de CH₄ (%), así como la cantidad de CO₂ desorbida por cada cerámico durante estas pruebas, presentes en las figuras 4.32 y 4.33. Como era de esperarse de acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis dinámicos, la producción de hidrógeno a temperaturas más bajas disminuye considerablemente.

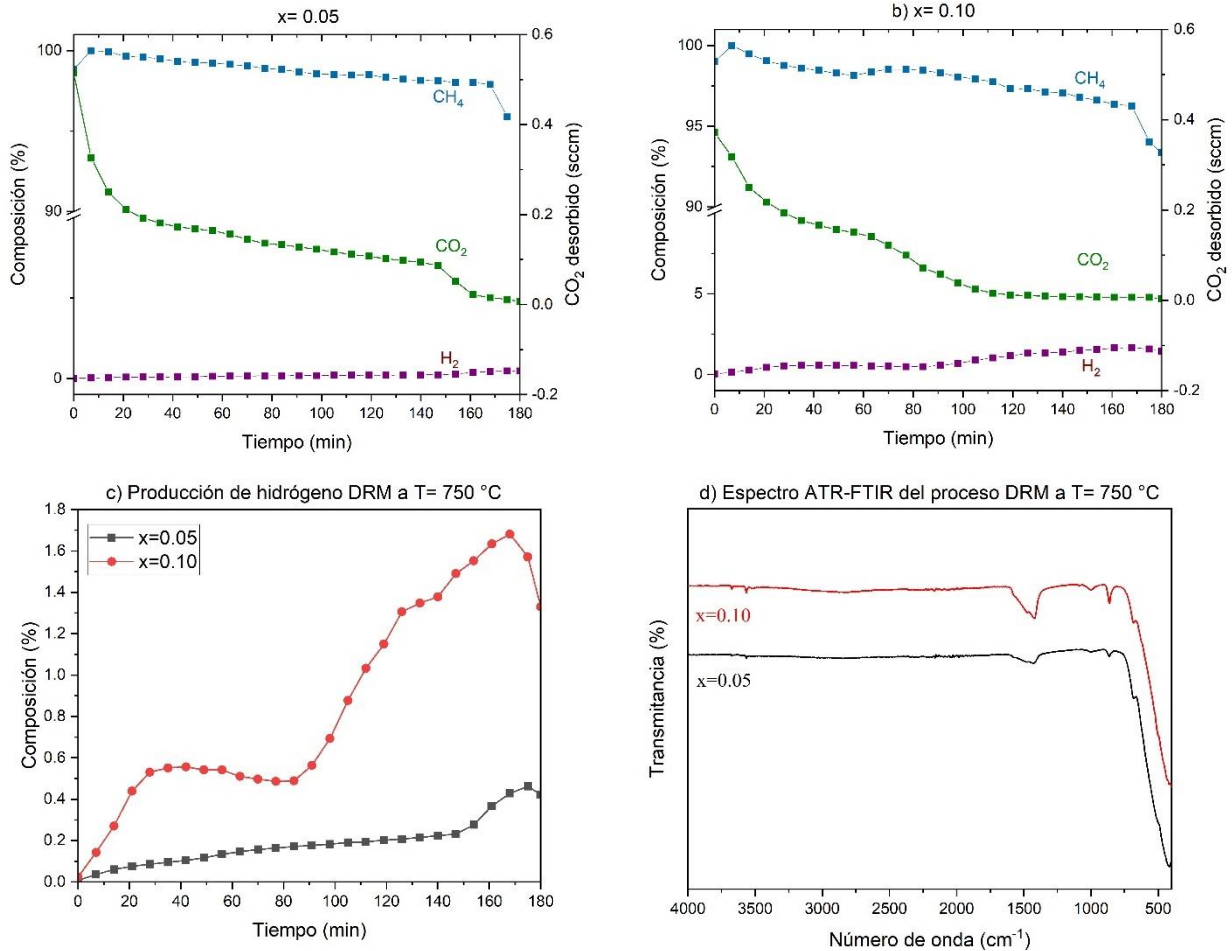


Figura 4.32 Evolución dinámica de reactivos y productos obtenidos de los análisis isotérmicos a T= 750 °C de la reacción de reformado seco de metano utilizando Li₆Zn_{1-x}Ni_xO₄, con su correspondiente espectro ATR- FTIR de los productos sólidos.

En la figura 4.32, de los estudios realizados a 750 °C, se aprecia un máximo en la composición de H₂ del 1.6 % para la muestra x= 0.10 y del 0.4 % para x= 0.05. En este caso, el consumo de CO₂ ocurre de manera más lenta y progresiva en ambos cerámicos, mientras que la disminución en la composición de CH₄ no

corresponde totalmente con el aumento en la composición de H₂. Además, los espectros obtenidos de las pruebas ATR-FTIR, exhiben que los productos obtenidos de la solución Li₆Zn_{0.90}Ni_{0.10}O₄ se encontraban más carbonatados.

Finalmente, los estudios realizados a 775 °C presentaron un comportamiento muy similar (figura 4.33). Se alcanzó una mayor producción de hidrógeno con x= 0.10 (8.6 %), en comparación con la solución sólida x= 0.05 (5.5 %), mientras que ambos productos presentaron bandas de baja intensidad relacionadas con la presencia de carbonatos de acuerdo con los espectros ATR-FTIR. En todos los casos se puede observar que la producción de hidrógeno comienza con la disminución correspondiente de CO₂ y CH₄ en la corriente de gases conforme avanza la reacción.

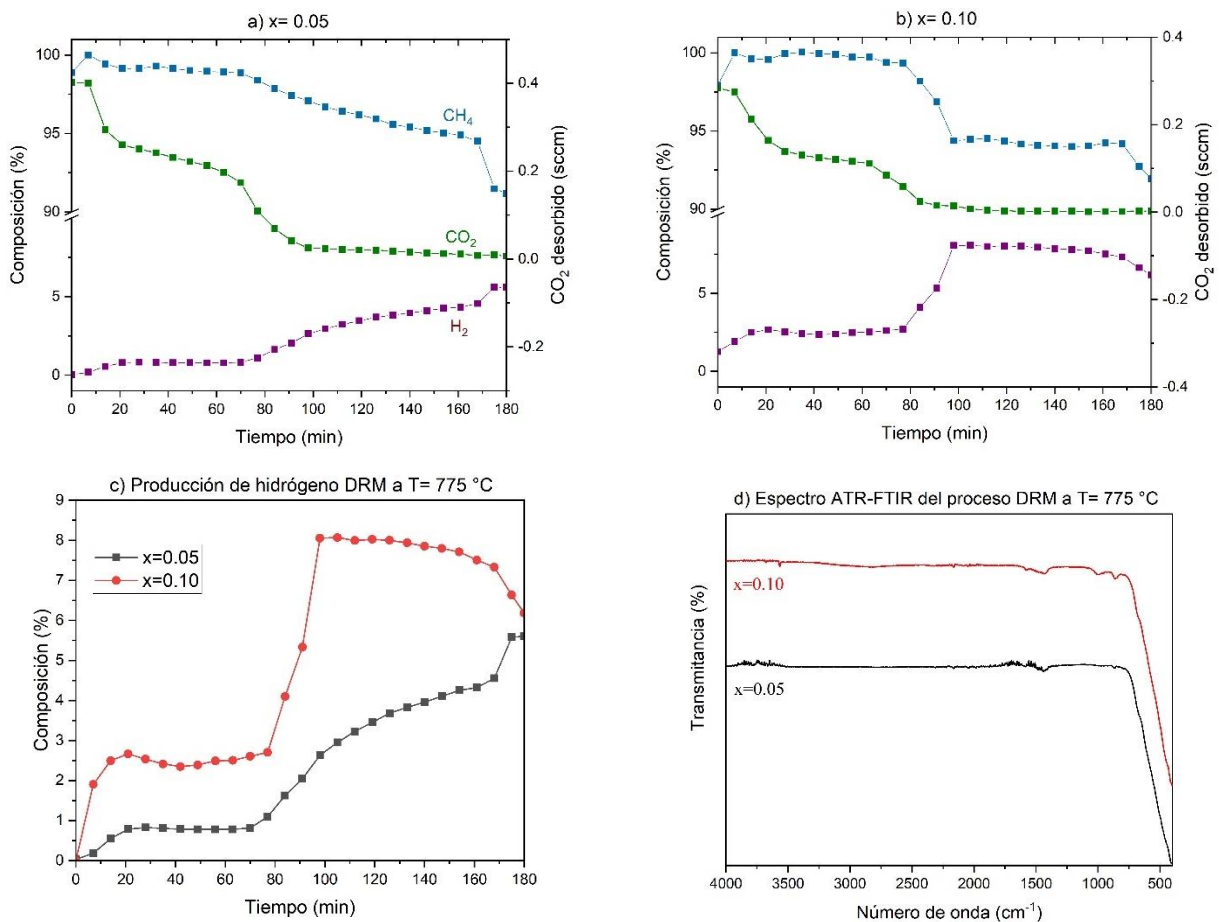


Figura 4.33 Evolución dinámica de reactivos y productos obtenidos de los análisis isotérmicos a T = 775 °C de la reacción de reformado seco de metano utilizando Li₆Zn_{1-x}Ni_xO₄, con su correspondiente espectro ATR- FTIR de los productos sólidos.

La composición de la fase de los cerámicos después de ser sometidos al proceso de reformado seco de metano fue determinada mediante difracción de rayos X y los difractogramas correspondientes se presentan en las figuras 4.34 - 4.36. Se detectó que el Li_6ZnO_4 sigue siendo la fase principal en los productos sólidos isotérmicos, indicando que la fase se regeneró luego de la desorción del CO_2 . Los productos revelan también la presencia de carbonato de litio y óxido de zinc, debido a una descarbonatación incompleta.

Además, aparecen también señales correspondientes a otras fases cristalinas. A la menor temperatura trabajada, $750\text{ }^\circ\text{C}$, se observa para $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$, la presencia de la fase secundaria $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$, por lo que la reacción que está tomando lugar debe corresponder a la ecuación 4.6, de acuerdo con las tendencias observadas anteriormente durante el proceso de captura de CO_2 . A partir de los 750 y hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$, desde la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_4$, se observan picos a $2\theta = 44.5, 51.8$ y 76.3° (PDF 01-071-4653), $2\theta = 43.2, 54.3$ y 69.9° (PDF 01-071-4620) que son característicos del níquel y zinc metálicos, respectivamente. La presencia de estas fases es absolutamente compatible con la reducción del material debido al ambiente reductor que se genera con el reformado seco de metano. Adicionalmente, una fase de carbono (PDF 01-080-0017) con picos de difracción a $2\theta = 44.3$ y 52.3° , fue identificada a la misma línea de difracción del níquel metálico. Debido al traslape de ambas señales durante la identificación de las fases con XRD, los productos sólidos fueron analizados mediante espectroscopia Raman. De manera representativa se muestra el espectro obtenido del análisis dinámico de la muestra $x=0.20$ (figura 4.37), en donde se observan dos picos característicos del carbono¹¹⁴ en 1351 y 1583 cm^{-1} , corroborando la deposición de carbono sobre la superficie del sorbente.

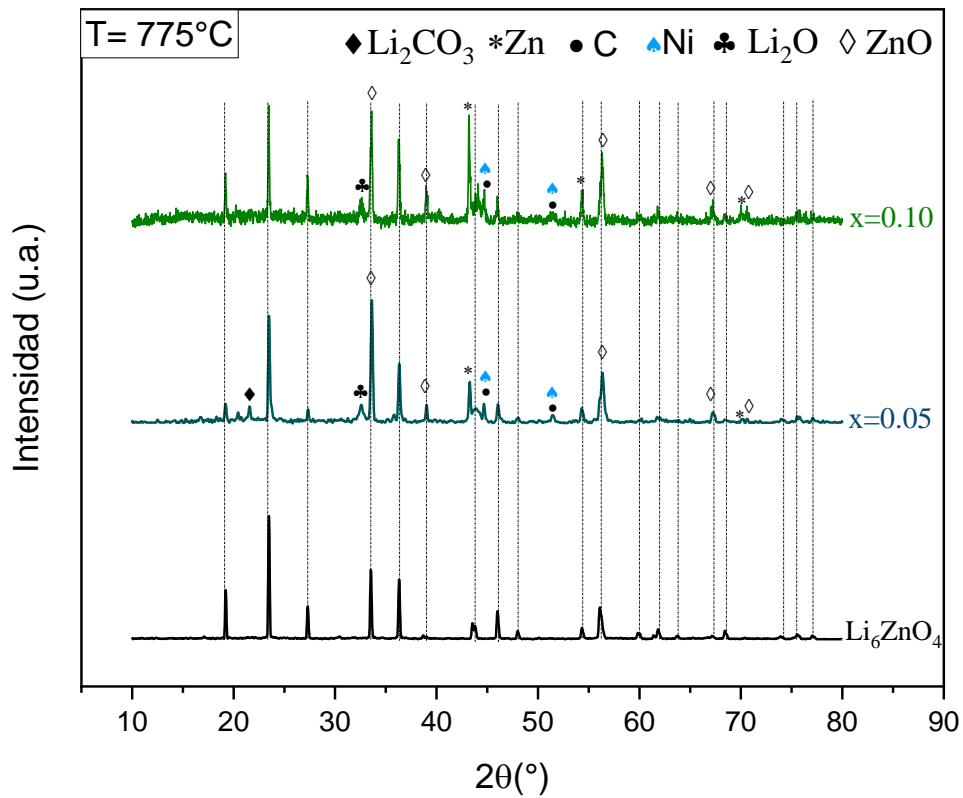
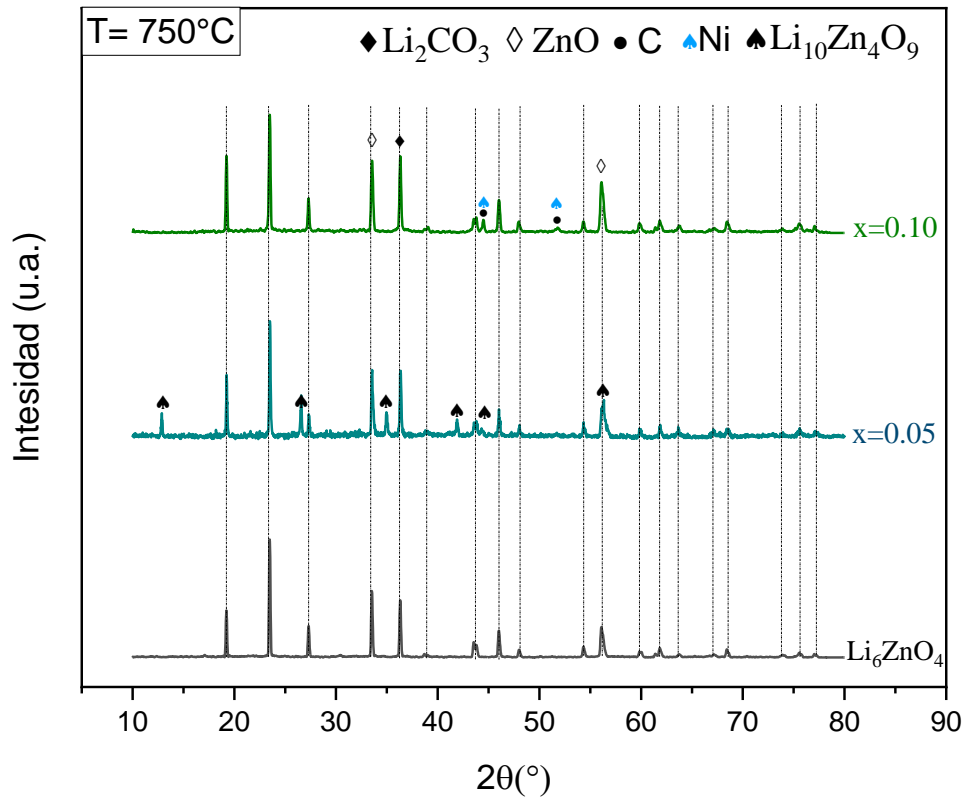


Figura 4.34 Difractogramas de rayos X obtenidos de los productos de los análisis isotérmicos a 750 y 775 °C para la reacción DRM utilizando $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$.

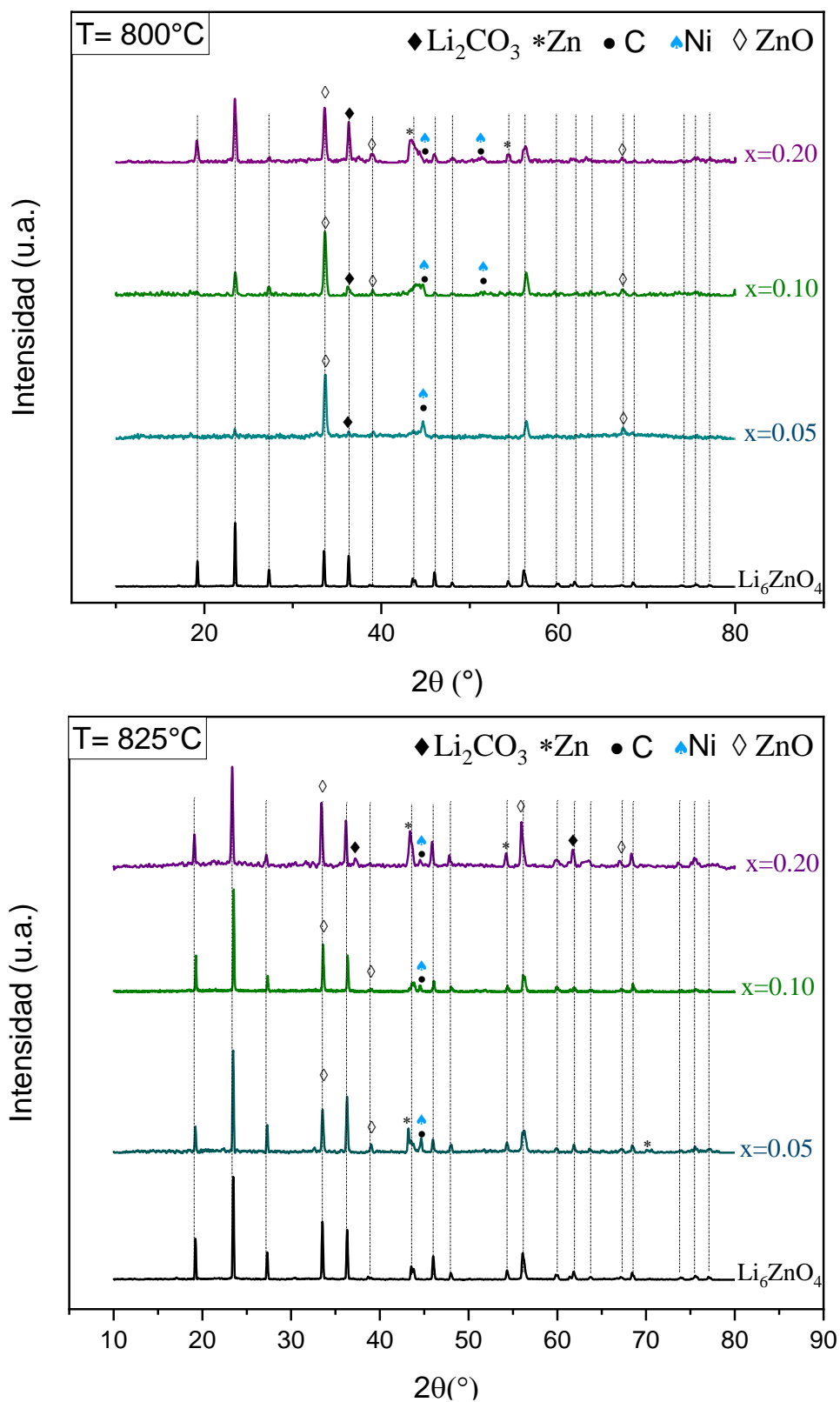


Figura 4.35 Difractogramas de rayos X obtenidos de los productos de los análisis isotérmicos a 800 y 825 °C para la reacción DRM utilizando $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

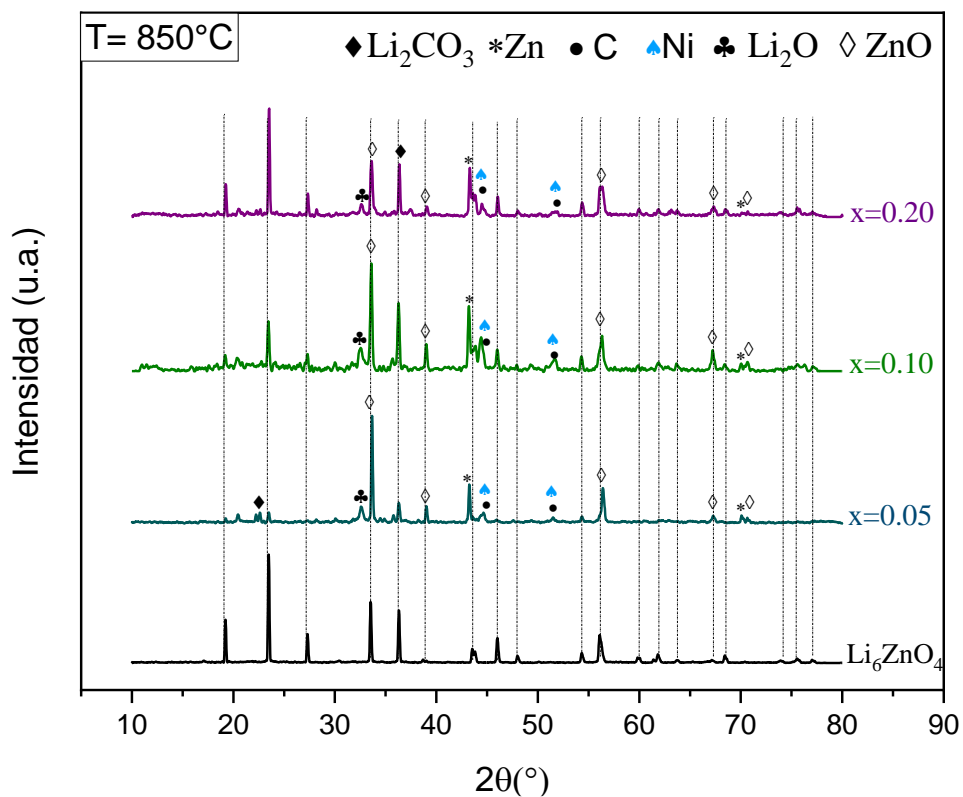


Figura 4.36 Difractogramas de rayos X obtenidos de los productos de los análisis isotérmicos a 850°C para la reacción DRM utilizando $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

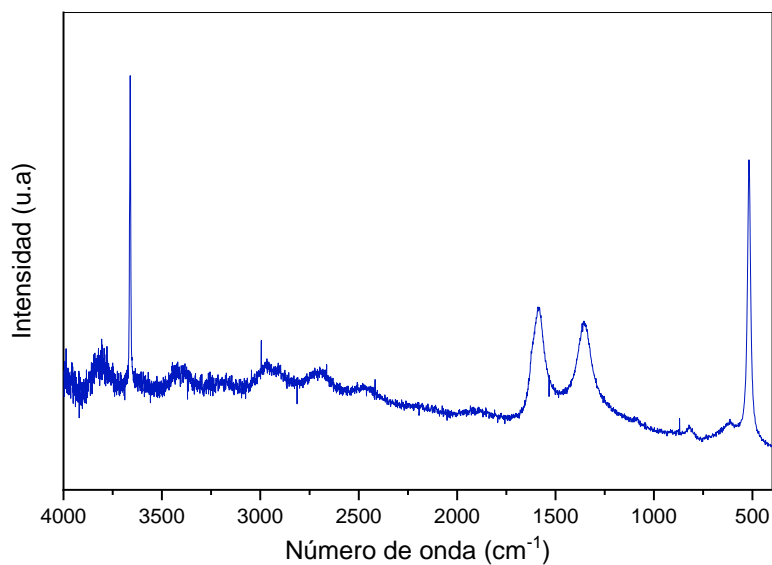


Figura 4.37 Espectro Raman del producto sólido dinámico obtenido de la reacción de reformado seco de metano con la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0.20$)

De acuerdo con las posibles reacciones secundarias durante el proceso de reformado seco de metano que se presentaron anteriormente, la presencia y detección de C en los productos sólidos corresponde con la descomposición de metano (Ec. 4.14), reacción que induce la reducción de la actividad catalítica del cerámico debido a la deposición de coque sobre su superficie¹¹³. Así, se puede afirmar que la producción de hidrógeno se debió a dos reacciones, la descomposición de metano y el reformado seco de metano en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

De estos análisis se evidencia que la presencia de iones Ni en la fase Li_6ZnO_4 le confiere propiedades catalíticas favoreciendo la producción de hidrógeno durante el proceso de reformado seco de metano cuando se encuentran como solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0.05 \geq x \leq 0.20$).

CONCLUSIONES

Se alcanzó el objetivo principal de este trabajo que fue sintetizar el sistema $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ mediante el método de reacción en estado sólido para estudiar sus propiedades y desempeño como captor de CO_2 y posible aplicación en procesos energético – ambientales. Una vez realizados la síntesis, caracterización y análisis de sorción y evaluación catalítica se demostró que este material es bifuncional para la captura de CO_2 y en la producción de hidrógeno.

El análisis de difracción de rayos X confirmó que se logró sintetizar exitosamente una fase cristalina correspondiente a la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ hasta una concentración del ~ 20 % mol Ni, después de lo cual se detectó la fase secundaria $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$. Además, se determinó que el comportamiento de los parámetros cristalográficos para dicha solución sólida es dependiente de la concentración de Ni^{2+} lo cual se debe a factores como su radio iónico, respecto al del Zn^{2+} , resultando en la ligera disminución de la celda unitaria tetragonal del zincato de hexalítico, análisis realizado mediante el refinamiento Rietveld.

De los análisis por microscopía electrónica de barrido se observaron morfologías muy similares en todos los polvos obtenidos. Pese al contenido de níquel, o no, los cerámicos están constituidos por partículas irregulares con un tamaño máximo aproximado de entre 9 y 20 μm , manteniéndose en el intervalo característico de los productos generados mediante el método en estado sólido. Adicionalmente, las caracterizaciones EDS y STEM confirmaron la integración del níquel en la estructura del zincato de hexalítico con una dispersión generalmente homogénea en los cristalitos. Mientras que los análisis microestructurales indicaron que los sorbentes corresponden a materiales no porosos con baja área superficial, independientemente del contenido de níquel en el sistema. Además, los espectros XPS obtenidos de las muestras dopadas indicaron la presencia de níquel, responsables de un pico centrado 853.55 eV, y que corresponde con el estado químico Ni^{2+} , demostrando también que su incorporación generó ciertas

modificaciones en el ambiente químico del cerámico en comparación con el Li_6ZnO_4 puro.

De acuerdo con todas estas técnicas de caracterización estructural, microestructural y química, fue posible obtener cerámicos Li_6ZnO_4 con níquel manteniendo la fase cristalina principal. No obstante, cuando el níquel no se incorporó totalmente, se segregó de la fase prístina, dando lugar a compositos cuyas propiedades difieran ligeramente de aquellas de las soluciones sólidas. Además, los análisis CO_2 -TPD mostraron que la adición de níquel promueve un ligero aumento en la temperatura de desorción de CO_2 , aunado al hecho de que se presenta un sitio básico de menor fuerza asociado a la fase secundaria $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$.

La captura de CO_2 se evaluó en dos condiciones de presión en un amplio intervalo de temperaturas. Tanto en atmósfera saturada ($P_{\text{CO}_2} = 1.0$) como diluida ($P_{\text{CO}_2} = 0.20$) de CO_2 , en los análisis termogravimétricos dinámicos se presentaron comportamientos similares en la evolución del proceso de quimisorción. Además, las soluciones sólidas y compositos con contenido níquel, mostraron un favorecimiento en las capacidades de sorción de CO_2 . Isotérmicamente, los análisis termogravimétricos se realizaron entre 550 y 750 °C, mostrándose comportamientos similares en ambas condiciones y obteniéndose la máxima captura a 750 °C. No obstante, la cinética de la reacción de quimisorción, determinada a partir del modelo de Avrami-Erofeev, fue ligeramente más lenta en condiciones de baja concentración de CO_2 en comparación con $P_{\text{CO}_2} = 1.0$, tal cual era de esperarse y atribuible a la saturación de la interfase sólido-gas.

La adición de níquel en la fase cristalina tuvo un efecto importante en los procesos de sinterización de las partículas del material, provocando una disminución en la temperatura a la que ocurría dicho proceso durante la captura de CO_2 .

De la caracterización de los productos sólidos isotérmicos mediante XRD, se detectaron fases distintas a las correspondientes debido al proceso de carbonatación. El $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ en las soluciones sólidas, que no limitó la reacción de

quimisorción debido a su reactividad similar con el CO_2 ; y el $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ en los compositos, que es la misma fase formada por el exceso de níquel en la estructura y parece no participar en la reacción de captura. Además de los óxidos metálicos correspondientes a la presencia de los iones níquel en los sorbentes.

Este material se evaluó en condiciones similares a las industriales durante los experimentos de ciclabilidad utilizando una presión parcial $P_{\text{CO}_2} = 0.20$ y alta temperatura de sorción, $700\text{ }^\circ\text{C}$, con la solución sólida $\text{Li}_6\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$. En el octavo, y último ciclo, la captura descendió considerablemente llegando a una eficiencia del 52 %, lo que indica que la incorporación de iones Ni^{2+} en el Li_6ZnO_4 desestabiliza el proceso de regeneración después de la captura. A pesar de que se mostró una disminución con cada ciclo de sorción – desorción, la eficiencia de captura de CO_2 sigue siendo considerablemente mayor a la que presentan otros sólidos cerámicos alcalinos propuestos para estas aplicaciones.

Finalmente, de acuerdo con estos resultados, la incorporación de iones Ni^{2+} en el Li_6ZnO_4 no disminuyó significativamente la capacidad de captura de CO_2 , los materiales obtenidos presentaron un buen desempeño a temperatura elevada y concentración baja de CO_2 . Además, se comprobó el efecto causado por la presencia y concentración de níquel en los sorbentes $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ en pruebas catalíticas. Observándose que el aumento de este ion en la estructura anfitriona, dentro del intervalo $0.05 \geq x \leq 0.20$, dio lugar a un incremento en la producción de hidrógeno. Estas muestras produjeron H_2 de 750 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ debido a dos reacciones, reformado seco de metano y descomposición de metano.

El presente estudio pone de manifiesto que el Li_6ZnO_4 modificado con iones Ni, permite una ampliación en los sorbentes cerámicos bifuncionales con un proceso de captura de CO_2 (que no se ve afectado por la adición de níquel) seguido del proceso de reformado seco de metano, lo que abre la posibilidad de aplicar este tipo de materiales en tecnologías de captura y conversión de CO_2 .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hannah, L. A New Discipline: Climate Change Biology. *Climate Change Biology* 3–11 (2022) doi:10.1016/B978-0-08-102975-6.00001-7.
2. Castro, M. Efecto invernadero: qué es, cómo se produce, causas, gases. <https://www.lifeder.com/efecto-invernadero/> (2020).
3. United Nations Framework Convention on Climate Change. *Kyoto Protocol Reference Manual. On accounting of emissions and assigned amount.* (2008).
4. Hannah, L. The Climate System and Climate Change. in *Climate Change Biology* 13–50 (Elsevier, 2022). doi:10.1016/B978-0-08-102975-6.00002-9.
5. Santos, R. M. & Bakhshoodeh, R. Climate change/global warming/climate emergency versus general climate research: comparative bibliometric trends of publications. *Heliyon* 7, (2021).
6. Smit, B., Reimer, J. A., Oldenburg, C. M. & Bourg, I. C. Chapter 2: The Atmosphere and Climate Modeling. *Introduction to Carbon Capture and Sequestration* 47–100 (2014) doi:10.1142/9781783263295_0002.
7. Mauna Loa Record Graphic | Scripps CO₂ Program. https://scrippsco2.ucsd.edu/graphics_gallery/mauna_loa_record/mauna_loa_record.html.
8. IPCC. *Resumen para responsables de políticas. Calentamiento global de 1,5 °C.* www.ipcc.ch (2019).
9. IPCC. *Cambio climático 2001: Informe de síntesis Resúmenes de los Grupos de trabajo Resúmenes de los Grupos de trabajo para responsables de políticas y resúmenes técnicos.* (2001).
10. Islam, M. S., Begum, S., Malcolm, M. L., Hashmi, M. S. J. & Islam, M. S. The Role of Engineering in Mitigating Global Climate Change Effects: Review of

- the Aspects of Carbon Emissions from Fossil Fuel-Based Power Plants and Manufacturing Industries. in *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* 750–762 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11274-3.
11. Rubin, E. S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P. & Kitchin, J. The outlook for improved carbon capture technology. *Prog Energy Combust Sci* **38**, 630–671 (2012).
 12. Kather, A. & Scheffknecht, G. The oxycoal process with cryogenic oxygen supply. *Naturwissenschaften* **96**, 993–1010 (2009).
 13. Smit, B., Reimer, J. A., Oldenburg, C. M. & Bourg, I. C. Introduction to Carbon Capture. *Introduction to Carbon Capture and Sequestration* 141–162 (2014) doi:10.1142/9781783263295_0004.
 14. Cuéllar-Franca, R. M. & Azapagic, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization* **9**, 82–102 (2015).
 15. Ma, J. *et al.* Carbon Capture and Storage: History and the Road Ahead. *Engineering* (2022) doi:10.1016/j.eng.2021.11.024.
 16. Chen, S., Liu, J., Zhang, Q., Teng, F. & McLellan, B. C. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **167**, 112537 (2022).
 17. Atilhan, S. *et al.* Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. *Curr Opin Chem Eng* **31**, 100668 (2021).
 18. Shamsudin, I. K., Abdullah, A., Idris, I., Gobi, S. & Othman, M. R. Hydrogen purification from binary syngas by PSA with pressure equalization using microporous palm kernel shell activated carbon. *Fuel* **253**, 722–730 (2019).

19. Masoudi Soltani, S. *et al.* Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO₂ Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review. *Carbon Capture Science & Technology* **1**, 100003 (2021).
20. Hermesmann, M. & Müller, T. E. Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems. *Prog Energy Combust Sci* **90**, 100996 (2022).
21. Lv, Z., Qin, C., Chen, S., Hanak, D. P. & Wu, C. Efficient-and-stable CH₄ reforming with integrated CO₂ capture and utilization using Li₄SiO₄ sorbent. *Sep Purif Technol* **277**, 119476 (2021).
22. le Saché, E. & Reina, T. R. Analysis of Dry Reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies. *Prog Energy Combust Sci* **89**, 100970 (2022).
23. Truong, C. C. & Mishra, D. K. Recent advances in the catalytic fixation of carbon dioxide to value-added chemicals over alkali metal salts. *Journal of CO₂ Utilization* **41**, 101252 (2020).
24. Xie, T. *et al.* High performance Ni-based porous catalytically activated absorbers and establishment of kinetic model for complex solar methane dry reforming reaction system. *Chem Eng Sci* **239**, 116625 (2021).
25. le Saché, E. & Reina, T. R. Analysis of Dry Reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies. *Prog Energy Combust Sci* **89**, 100970 (2022).
26. Abdulrasheed, A. *et al.* A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **108**, 175–193 (2019).
27. Mendoza-Nieto, J. A., Vera, E. & Pfeiffer, H. Methane Reforming Process by means of a Carbonated Na₂ZrO₃ Catalyst. *Chem Lett* **45**, 685–687 (2016).
28. Mendoza-Nieto, J. A., Tehuacanero-Cuapa, S., Arenas-Alatorre, J. & Pfeiffer, H. Nickel-doped sodium zirconate catalysts for carbon dioxide storage and

- hydrogen production through dry methane reforming process. *Appl Catal B* **224**, 80–87 (2018).
29. Nanda, S., Reddy, S. N., Mitra, S. K. & Kozinski, J. A. The progressive routes for carbon capture and sequestration. *Energy Sci Eng* **4**, 99–122 (2016).
 30. Bermeo, M., Vega, L. F., Abu-Zahra, M. R. M. & Khaleel, M. Critical assessment of the performance of next-generation carbon-based adsorbents for CO₂ capture focused on their structural properties. *Science of The Total Environment* **810**, 151720 (2022).
 31. Gür, T. M. Carbon Dioxide Emissions, Capture, Storage and Utilization: Review of Materials, Processes and Technologies. *Prog Energy Combust Sci* **89**, 100965 (2022).
 32. Hu, Y., Fu, R., Liu, W., Yao, D. & Yan, S. Lithium-based ceramics in nonsilicates for CO₂ capture: current status and new trends. *J Mater Chem A Mater* **10**, 1706–1725 (2022).
 33. Nair, B. N., Burwood, R. P., Goh, V. J., Nakagawa, K. & Yamaguchi, T. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation. *Prog Mater Sci* **54**, 511–541 (2009).
 34. Choi, S., Drese, J. H. & Jones, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* **2**, 796–854 (2009).
 35. Nakagawa, K. & Ohashi, T. A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases. *J Electrochem Soc* **145**, 1344–1346 (1998).
 36. Shokrollahi Yancheshmeh, M., Radfarnia, H. R. & Iliuta, M. C. High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process. *Chemical Engineering Journal* **283**, 420–444 (2016).
 37. Pfeiffer, H. Advances on alkaline ceramics as possible CO₂ captors. *ACS Symposium Series* **1056**, 233–253 (2010).

38. Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P. & Gupta, R. Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Ind Eng Chem Res* **51**, 1438–1463 (2012).
39. Qi, Z., Daying, H., Yang, L., Qian, Y. & Zibin, Z. Analysis of CO₂ sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li₄SiO₄. *AIChE Journal* **59**, 901–911 (2013).
40. West, A. *Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Student Edition*. WILEY (2014).
41. Smith, W. F. *et al. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. (2006).
42. Khokhani, M., Khomane, R. B. & Kulkarni, B. D. Sodium-doped lithium zirconate nano squares: synthesis, characterization and applications for CO₂ sequestration. *J Solgel Sci Technol* **2**, 316–320 (2012).
43. Gauer, C. & Heschel, W. Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide. *Journal of Materials Science* 2006 **41:8** **41**, 2405–2409 (2006).
44. Pfeiffer, H., Vázquez, C., Lara, V. H. & Bosch, P. Thermal behavior and CO₂ absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ solid solutions. *Chemistry of Materials* **19**, 922–926 (2007).
45. Veliz-Enriquez, M. Y., Gonzalez, G. & Pfeiffer, H. Synthesis and CO₂ capture evaluation of Li_{2-x}K_xZrO₃ solid solutions and crystal structure of a new lithium–potassium zirconate phase. *J Solid State Chem* **180**, 2485–2492 (2007).
46. Yin, Z., Wang, K., Zhao, P. & Tang, X. Enhanced CO₂ Chemisorption Properties of Li₄SO₄, Using a Water Hydration-Calcination Technique. *Ind Eng Chem Res* **55**, 1142–1146 (2016).
47. Wang, K., Li, W., Yin, Z., Zhou, Z. & Zhao, P. High-Capacity Li₄SiO₄-Based CO₂ Sorbents via a Facile Hydration–NaCl Doping Technique. *Energy and Fuels* **31**, 6257–6265 (2017).

48. Lara-García, H. A., Ovalle-Encinia, O., Ortiz-Landeros, J., Lima, E. & Pfeiffer, H. Synthesis of $\text{Li}_{4+x}\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ solid solution by dry ball milling and its highly efficient CO_2 chemisorption in a wide temperature range and low CO_2 concentrations. *J Mater Chem A Mater* **7**, 4153–4164 (2019).
49. Jeon, H. J., Lee, S. G., Kim, H. & Park, J. S. Enhanced mobility of Li-doped ZnO thin film transistors fabricated by mist chemical vapor deposition. *Appl Surf Sci* **301**, 358–362 (2014).
50. Raistrick, I. D., Ho, C. & Huggins, R. A. Lithium ion conduction in Li_5AlO_4 , Li_5GaO_4 and Li_6ZnO_4 . *Mater Res Bull* **11**, 953–957 (1976).
51. Zhou, X., Plascencia-Hernández, F., Yu, F. & Pfeiffer, H. Understanding the CO_2 chemical reaction path on Li_6ZnO_4 , a new possible high temperature CO_2 captor. *Chemical Engineering Journal* **417**, 129205 (2021).
52. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751–767 (1976).
53. Howell, P. G. T., Davy, K. M. W. & Boyde, A. Mean atomic number and backscattered electron coefficient calculations for some materials with low mean atomic number. *Scanning* **20**, 35–40 (1998).
54. Williams, D. B. & Carter, C. B. Transmission electron microscopy: A textbook for materials science. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* 1–760 (2009) doi:10.1007/978-0-387-76501-3/COVER.
55. Inkson, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* 17–43 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
56. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. & Sing, K. S. W. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition. *Adsorption by Powders and Porous Solids:*

- Principles, Methodology and Applications: Second Edition* 1–626 (2013)
doi:10.1016/C2010-0-66232-8.
57. Chorkendorff, I. & Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* (Wiley-VCH, 2017).
58. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. & Sing, K. S. W. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition* 1–626 (2013)
doi:10.1016/C2010-0-66232-8.
59. Dupin, J. C., Gonbeau, D., Vinatier, P. & Levasseur, A. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**, 1319–1324 (2000).
60. Yao, K. P. C. *et al.* Thermal Stability of Li₂O₂ and Li₂O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies . *J Electrochem Soc* **160**, A824–A831 (2013).
61. Maximov, M. *et al.* Atomic layer deposition of lithium-nickel-silicon oxide cathode material for thin-film lithium-ion batteries. *Energies (Basel)* **13**, (2020).
62. Tanaka, S., Taniguchi, M. & Tanigawa, H. XPS and UPS studies on electronic structure of Li₂O. *Journal of Nuclear Materials* **283–287**, 1405–1408 (2000).
63. Gonzalez-Elipe, A. R., Holgado, J. P., Alvarez, R. & Munuera, G. Use of Factor Analysis and XPS To Study Defective Nickel Oxide. *J. Phys. Chem* **96**, 3080–3086 (1992).
64. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
65. Periodic Table of Elements - PubChem.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/#property=Electronegativity>.

66. Oku, M., Tokuda, H. & Hirokawa, K. Final states after Ni2p photoemission in the nickel—oxygen system. *J Electron Spectros Relat Phenomena* **53**, 201–211 (1991).
67. Dubey, P., Kaurav, N., Devan, R. S., Okram, G. S. & Kuo, Y. K. The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide. *RSC Adv* **8**, 5882–5890 (2018).
68. Adhikary, J. *et al.* Preparation and characterization of ferromagnetic nickel oxide nanoparticles from three different precursors: application in drug delivery. *RSC Adv* **5**, 35917–35928 (2015).
69. El-Kemary, M., Nagy, N. & El-Mehasseb, I. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. *Mater Sci Semicond Process* **16**, 1747–1752 (2013).
70. Frost, R. L., Martens, W. N., Wain, D. L. & Hales, M. C. Infrared and infrared emission spectroscopy of the zinc carbonate mineral smithsonite. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **70**, 1120–1126 (2008).
71. Auroux, A. *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*. vol. 154 (Springer, 2013).
72. Nair, B. N., Burwood, R. P., Goh, V. J., Nakagawa, K. & Yamaguchi, T. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation. *Prog Mater Sci* **54**, 511–541 (2009).
73. Ávalos-Rendón, T., Casa-Madrid, J. & Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption. *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 6919–6923 (2009).
74. Yin, X.-S., Song, M., Zhang, Q.-H. & Yu, J.-G. High-Temperature CO₂ Capture on Li₆Zr₂O₇: Experimental and Modeling Studies. *Ind Eng Chem Res* **49**, 6593–6598 (2010).

75. Romero-Ibarra, I. C., Ortiz-Landeros, J. & Pfeiffer, H. Microstructural and CO₂ chemisorption analyses of Li₄SiO₄: Effect of surface modification by the ball milling process. *Thermochim Acta* **567**, 118–124 (2013).
76. Kanki, K., Maki, H. & Mizuhata, M. Carbon dioxide absorption behavior of surface-modified lithium orthosilicate/potassium carbonate prepared by ball milling. *Int J Hydrogen Energy* **41**, 18893–18899 (2016).
77. Yu, X. *et al.* Fabrication of Li₄SiO₄ pebbles by wet method with modified powders synthesized via sol–gel process. *Journal of Nuclear Materials* **456**, 455–460 (2015).
78. Lara-García, H. A., Ovalle-Encinia, O., Ortiz-Landeros, J., Lima, E. & Pfeiffer, H. Synthesis of Li_{4+x}Si_{1-x}Fe_xO₄ solid solution by dry ball milling and its highly efficient CO₂ chemisorption in a wide temperature range and low CO₂ concentrations. *J Mater Chem A Mater* **7**, 4153–4164 (2019).
79. Hu, Y. *et al.* High Temperature CO₂ Capture on Novel Yb₂O₃-Supported CaO-Based Sorbents. *Energy and Fuels* **30**, 6606–6613 (2016).
80. Yang, Y. *et al.* Enhancement of CO₂ Absorption in Li₄SiO₄ by Acidification and Eutectic Doping. *Energy and Fuels* **32**, 12758–12765 (2018).
81. Zhang, Y. *et al.* Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO₂ capture. *J Mater Chem A Mater* **7**, 7962–8005 (2019).
82. Dejonghe, L. & Rahaman, M. 4.1 Sintering of Ceramics. in *Handbook of Advanced Ceramics* vols 1–2 187–264 (Elsevier, 2003).
83. Powers, J. D. & Glaeser, A. M. Grain Boundary Migration in Ceramics. *Interface Science 1998 6:1* **6**, 23–39 (1998).
84. Martínez-Díaz, L. & Pfeiffer, H. Microstructural thermal evolution of the Na₂CO₃ phase produced during a Na₂ZrO₃-CO₂ chemisorption process. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 9675–9680 (2012).

85. Zagorowsky, G. M., Prikhod'ko, G. P., Ogenko, V. M. & Koval'chuk, G. K. Investigation of Kinetics of Solid-Phase Synthesis of Lithium Orthosilicate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999 55:2 **55**, 699–705 (1999).
86. Rodríguez, M. T. & Pfeiffer, H. Sodium metasilicate (Na_2SiO_3): A thermo-kinetic analysis of its CO_2 chemical sorption. *Thermochim Acta* **473**, 92–95 (2008).
87. Venegas, M. J., Fregoso-Israel, E., Escamilla, R. & Pfeiffer, H. Kinetic and Reaction Mechanism of CO_2 Sorption on Li_4SiO_4 : Study of the Particle Size Effect. *Ind Eng Chem Res* **46**, 2407–2412 (2007).
88. Mejía-Trejo, V. L., Fregoso-Israel, E. & Pfeiffer, H. Textural, structural, and CO_2 chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$. *Chemistry of Materials* **20**, 7171–7176 (2008).
89. Zhang, Q. *et al.* Behaviors and kinetic models analysis of Li_4SiO_4 under various CO_2 partial pressures. *AIChE Journal* **63**, 2153–2164 (2017).
90. Zhao, M. *et al.* Kinetic analysis for cyclic CO_2 capture using lithium orthosilicate sorbents derived from different silicon precursors. *Dalton Transactions* **47**, 9038–9050 (2018).
91. Nair, S. & Raghavan, R. A kinetic study of CO_2 sorption/desorption of lithium silicate synthesized through a ball milling method. *Thermochim Acta* **699**, 178918 (2021).
92. Qi, Z., Daying, H., Yang, L., Qian, Y. & Zibin, Z. Analysis of CO_2 sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li_4SiO_4 . *AIChE Journal* **59**, 901–911 (2013).
93. Koga, N. Physico-Geometric Approach to the Kinetics of Overlapping Solid-State Reactions. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* **6**, 213–251 (2018).

94. Vera, E., Gómez-García, J. F. & Pfeiffer, H. Enhanced CO₂ chemisorption at high temperatures via oxygen addition using (Fe, Cu or Ni)-containing sodium cobaltates as solid sorbents. *Journal of CO₂ Utilization* **25**, 147–157 (2018).
95. Zhang, T. *et al.* K₂CO₃ promoted novel Li₄SiO₄-based sorbents from sepiolite with high CO₂ capture capacity under different CO₂ partial pressures. *Chemical Engineering Journal* **380**, 122515 (2020).
96. Yin, X. S., Song, M., Zhang, Q. H. & Yu, J. G. High-Temperature CO₂ Capture on Li₆Zr₂O₇: Experimental and Modeling Studies. *Ind Eng Chem Res* **49**, 6593–6598 (2010).
97. Izquierdo, M. T., Saleh, A., Sánchez-Fernández, E., Maroto-Valer, M. M. & García, S. High-Temperature CO₂ Capture by Li₄SiO₄ Sorbents: Effect of CO₂ Concentration and Cyclic Performance under Representative Conditions. *Ind Eng Chem Res* **57**, 13802–13810 (2018).
98. Pan, Y. *et al.* Fabrication of Lithium Silicates As Highly Efficient High-Temperature CO₂ Sorbents from SBA-15 Precursor. *Inorg Chem* **56**, 7821–7834 (2017).
99. Yin, X. S., Zhang, Q. H. & Yu, J. G. Three-step calcination synthesis of high-purity Li₈ZrO₆ with CO₂ absorption properties. *Inorg Chem* **50**, 2844–2850 (2011).
100. Bernabé-Pablo, E., Duan, Y. & Pfeiffer, H. Developing new alkaline ceramics as possible CO₂ chemisorbents at high temperatures: The lithium and sodium yttrates (LiYO₂ and NaYO₂) cases. *Chemical Engineering Journal* **396**, 125277 (2020).
101. Bhatta, L. K. G., Subramanyam, S., Chengala, M. D., Olivera, S. & Venkatesh, K. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. *J Clean Prod* **103**, 171–196 (2015).

102. Ávalos-Rendón, T., Casa-Madrid, J. & Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO_2 and Li_5AlO_4): A New Option for the CO_2 Absorption. *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 6919–6923 (2009).
103. Durán-Muñoz, F., Romero-Ibarra, I. C. & Pfeiffer, H. Analysis of the CO_2 chemisorption reaction mechanism in lithium oxosilicate (Li_8SiO_6): a new option for high-temperature CO_2 capture. *J Mater Chem A Mater* **1**, 3919–3925 (2013).
104. Xiao, Q., Liu, Y., Zhong, Y. & Zhu, W. A citrate sol–gel method to synthesize Li_2ZrO_3 nanocrystals with improved CO_2 capture properties. *J Mater Chem* **21**, 3838–3842 (2011).
105. Ochoa-Fernández, E., Rønning, M., Grande, T. & Chen, D. Synthesis and CO_2 capture properties of nanocrystalline lithium zirconate. *Chemistry of Materials* **18**, 6037–6046 (2006).
106. Wang, K. *et al.* Enhancement of reactivity in Li_4SiO_4 -based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature CO_2 capture. *Energy Convers Manag* **81**, 447–454 (2014).
107. Pfeiffer, H. & Bosch, P. Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$). *Chemistry of Materials* **7**, 1704–1710 (2005).
108. Cruz-Hernández, A., Mendoza-Nieto, J. A. & Pfeiffer, H. NiO CaO materials as promising catalysts for hydrogen production through carbon dioxide capture and subsequent dry methane reforming. *Journal of Energy Chemistry* **26**, 942–947 (2017).
109. Martín, M. M. Syngas. *Industrial Chemical Process Analysis and Design* 199–297 (2016) doi:10.1016/B978-0-08-101093-8.00005-7.
110. Wolfbeisser, A. *et al.* Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. *Catal Today* **277**, 234–245 (2016).

111. Abdulrasheed, A. *et al.* A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **108**, 175–193 (2019).
112. Azancot, L., Bobadilla, L. F., Centeno, M. A. & Odriozola, J. A. IR spectroscopic insights into the coking-resistance effect of potassium on nickel-based catalyst during dry reforming of methane. *Appl Catal B* **285**, 119822 (2021).
113. Usman, M., Wan Daud, W. M. A. & Abbas, H. F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **45**, 710–744 (2015).
114. Wan, Y., Plascencia, F., Bernabé-Pablo, E., Yu, F. & Pfeiffer, H. New Catalytic and Sorption Bifunctional Li_6CoO_4 Material for Carbon Monoxide Oxidation and Subsequent Chemisorption. *Ind Eng Chem Res* **59**, 10823–10831 (2020).
115. Sanna, A. & Maroto-Valer, M. M. CO_2 Capture at High Temperature Using Fly Ash-Derived Sodium Silicates. *Ind Eng Chem Res* **55**, 4080–4088 (2016).

ANEXO A

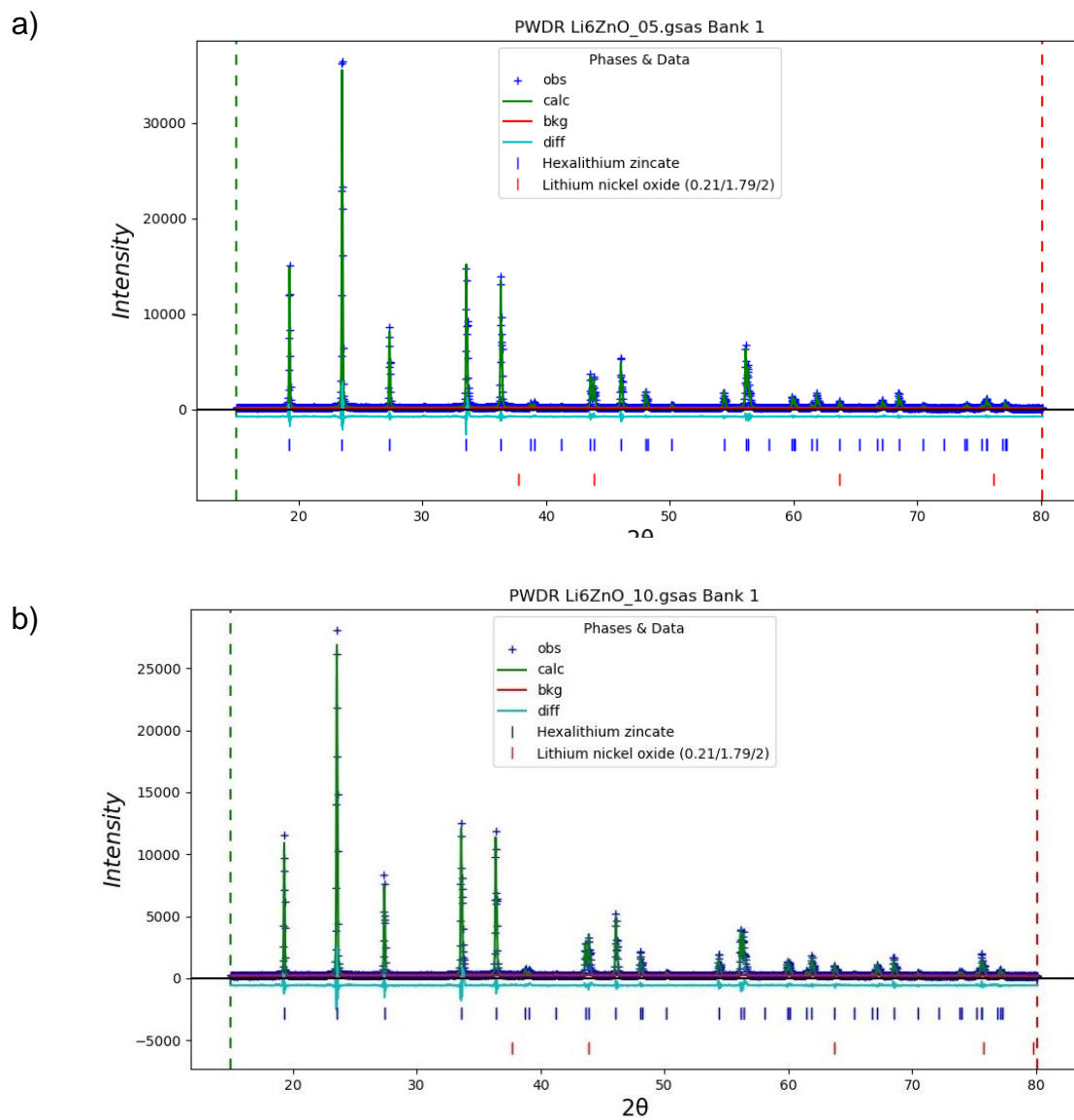


Figura A.1 Refinamiento obtenido para las soluciones sólidas $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ a) $x=0.05$ y
b) $x=0.10$

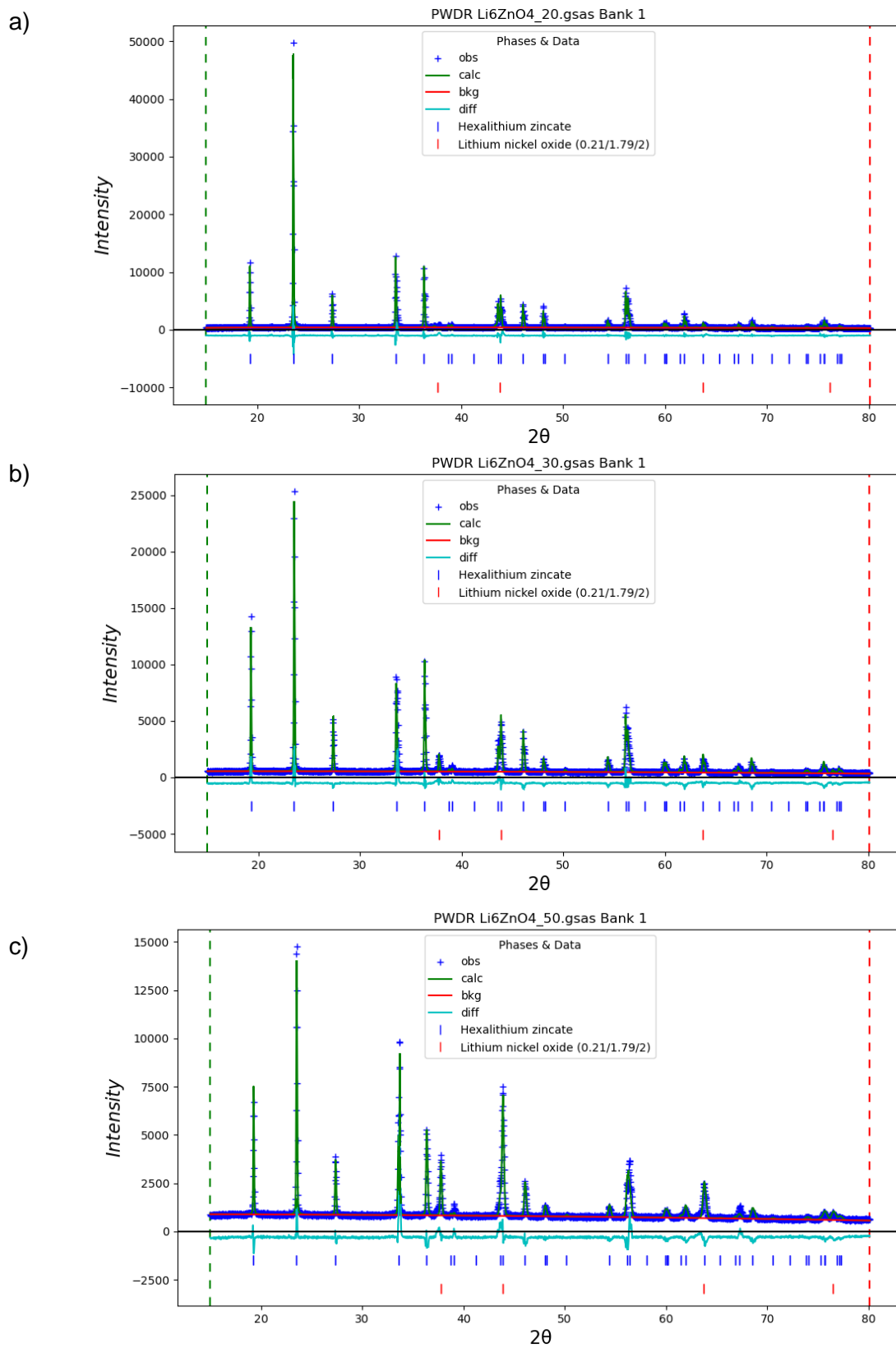


Figura A.2 Refinamiento obtenido para las soluciones sólidas $\text{Li}_6\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ a) $x=0.20$, b) $x= 0.30$ y c) $x= 0.50$

ANEXO B

La cinética fue evaluada primeramente con el modelo de Jander-Zhang y el modelo de la doble exponencial obteniéndose los resultados presentados a continuación.

➤ Modelo Jander-Zhang

Este modelo describe la captura de CO₂ en dos pasos, a nivel superficial y volumétrico⁸⁹. El proceso superficial produce una capa externa, compuesta por Li₂CO₃ y diferentes fases secundarias, como Li₁₀Zn₄O₉ y ZnO, en el caso de la fase prístina. Luego, esta nueva capa externa cambia los procesos de difusión de Li⁺, O²⁻ y CO₂, controlando todo el proceso de captura de CO₂. En el modelo modificado de Jander-Zhang, α representa el valor de conversión de Li₆ZnO₄ en función del tiempo (t), Z_α es la proporción de Li₂CO₃, Li₁₀Zn₄O₉ y ZnO en la capa de productos, y P_{CO_2} es la presión parcial de CO₂. Por lo tanto, la constante de velocidad (k) y el parámetro cinético (n_1) se calculan utilizando la ecuación B.1:

$$F(\alpha) = (1 - (1 - Z_\alpha)^{\frac{1}{3}})^3 = k(P_{CO_2})^{n_1}t \quad (\text{Ec. B. 1})$$

Tabla B1. Datos y parámetros cinéticos obtenidos del ajuste con el modelo Jander-Zhang para Li₆ZnO₄.

T(°C)	n_1	k	R ²
550	-0.05545	4.285x10 ⁻⁸	-1.295
600	-0.29006	2.419x10 ⁻⁶	0.7044
650	-0.08935	2.524x10 ⁻⁷	0.7039
700	0.47756	1.399x10 ⁻⁸	-0.776
750	0.38089	7.887x10 ⁻⁸	-0.167

Al observar los valores de R² es evidente que los datos experimentales no se ajustaron con este modelo cinético. Probablemente debido a la complejidad del proceso.

➤ Modelo de doble exponencial

Para la evaluación de captura de CO₂ en cerámicos alcalinos, se utilizó el modelo de la doble exponencial (Ec. B.2) para el análisis cinético del mecanismo de sorción:

$$wt\% = Aexp(-k_1t) + Bexp(-k_2t) + C \quad (\text{Ec. B.2})$$

Este modelo describe la quimisorción de CO₂ en la superficie del sorbente con la formación de una capa de carbonato seguido de la difusión alcalina a través de esta capa externa¹¹⁵. Donde wt% es la cantidad de CO₂ quimisorbida en el tiempo t, k₁ y k₂ son las constantes cinéticas asociadas a la quimisorción de CO₂ superficial y quimisorción controlada cinéticamente por procesos de difusión, respectivamente, A y B son las preexponenciales que indican el intervalo en el que cada proceso controla la quimisorción de CO₂ y C es el valor máximo cuando el tiempo es infinito⁷⁸.

Tabla B2. Datos y parámetros cinéticos obtenidos del ajuste con el modelo de la doble exponencial para Li₆ZnO₄.

Sistema x= 0						
Parámetros	A	B	C	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)	R ²
T (°C)						
550	-6206.997	-1.3627	107.19	1.54x10 ⁻²	4.5x10 ⁻⁴	0.9083
600	-60.7807	-47.5824	157.03	3.27x10 ⁻³	2.1x10 ⁻³	0.9632
650	-23.91307	-7.5387	114.51	3.76x10 ⁻³	1.4x10 ⁻⁴	0.9429
700	-6055.227	-23.4527	167.57	9.63x10 ⁻³	1.5x10 ⁻³	0.9527
750	-10303.22	-36.438	166.98	1.06x10 ⁻²	9.4x10 ⁻⁴	0.9826

En la tabla B2 se presentan los valores de los parámetros calculados para las muestras estudiadas, quedando en evidencia que los datos experimentales se ajustan bien con el modelo al obtenerse valores de R² mayores a 0.9 en todos los casos. Las constantes cinéticas de quimisorción (k₁) y difusión (k₂) indican que la carbonatación está controlada por procesos de difusión en el cerámico, donde la constante de velocidad de difusión es al menos un orden de magnitud inferior a las

velocidades de quimisorción correspondientes para todos los casos, lo que indica que el proceso limitante corresponde a los procesos difusivos. Sin embargo, los valores de A para T= 550,700 y 750 °C toman valores sin significado físico. Por lo que los datos experimentales se trataron eliminando los primeros ochos minutos que corresponden al tiempo que tardan los cerámicos en estabilizarse. De los datos corregidos se obtuvieron los valores de la tabla B3.

Tabla B3. Datos y parámetros cinéticos obtenidos del ajuste con el modelo de la doble exponencial corregido para Li_6ZnO_4

Sistema x= 0						
Parámetros	A	B	C	$k_1 (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{s}^{-1})$	R^2
T (°C)						
550	-10.1621	-1.44576	109.9596	4.09×10^{-2}	6.58×10^{-4}	0.9677
600	-13.38324	-7.53013	117.94379	3.66×10^{-2}	1.49×10^{-4}	0.9966
650	-13.06564	-7.52716	117.94041	3.73×10^{-2}	1.49×10^{-4}	0.9968
700	-61.6448	-19.9206	168.16802	2.43×10^{-2}	1.91×10^{-3}	0.9848
750	-61.01556	-24.9992	173.84665	1.65×10^{-2}	9.87×10^{-4}	0.9931

La constante de velocidad relacionada con los procesos de quimisorción superficiales tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura, mientras que los valores determinados para la constante de velocidad debida a los procesos de quimisorción difusionales no presenta una tendencia clara con el incremento de la temperatura. Que pueden deberse al sinterizado y baja área superficial del cerámico.