

**“EFECTO DE LA PRESENCIA DE OXÍGENO Y  
VAPOR DE AGUA EN EL PROCESO DE  
CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN EL Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**I. Q. LORENA MARTÍNEZ DE LA CRUZ**

Tutor: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

MÉXICO, D. F.

2010

---



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.

*A mis padres:*

*Esperanza y Guillermo*

*Cuando el cielo este gris acuérdate cuando lo viste profundamente azul.*

*Cuando sientas frío piensa en un sol radiante que ya te ha calentado.*

*Cuando sufras una temporal derrota acuérdate de tus triunfos y de tus logros.*

*Cuando necesites amor revive tus experiencias de afecto y ternura, acuérdate de lo que has vivido y de lo que has dado con alegría.*

*Recuerda los regalos que te han hecho, los abrazos y besos que te han dado, los paisajes que has disfrutado y las risas que de ti han brotado.*

*Si esto has tenido lo puedes volver a tener y lo que has logrado, lo puedes volver a ganar.*

*Piensa en lo bueno, en lo amable, en lo bello y en la verdad.*

*Recorre tu vida y detente en donde haya bellos recuerdos y emociones sanas y vívelas otra vez, visualiza aquel atardecer que te emocionó.*

*Revive esa caricia espontánea que se te dio.*

*Disfruta nuevamente de la paz que ya has conocido, piensa y vive el bien.*

*Allí en tu mente están guardadas todas las imágenes.*

*Y solo Tú decides cuales has de volver a mirar.*

*G. N.*

---

## DEDICATORIAS

*A mis abuelitas: María y Vicenta, porque sé que en donde se encuentran están velando por nosotros. Gracias! por los momentos que compartieron con nosotros*

*A mis hermanos Rosalina, Isabel, Guillermo, Ismael y Esperanza. Por ser una gran motivación para seguir adelante y levantarme cuando he caído, gracias a todos ustedes por su apoyo y comprensión en las decisiones que he tomado. Gracias por estar ahí cuando los he necesitado y brindarme mucho más de lo que les he podido dar.*

*Y especialmente a Miguel Ángel Tapia Rodríguez porque has logrado descifrar todo lo que sucedía a mí alrededor cuando me sentía sola y sin rumbo pero llegaste, modificaste mi camino, abriste la puerta para ver en mi interior, lograste despertar lo que había perdido y fortalecer mi espíritu. Gracias a ti puedo estar en paz conmigo y con los demás y así lograr el equilibrio que necesitaba. Sabes todo lo que pasa en cada uno de nosotros ha logrado unirnos en vez de separarnos todo cuanto se siente y se vive se ha podido reflejar en la mirada tuya y mía, lo crees así? Esos momentos que hemos pasado luchando nos ha hecho seguir adelante!!*

*Y sobre todo a Dios, gracias por darme la dicha de llegar y lograr las metas que me he propuesto!*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer especialmente al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por todo su apoyo y dedicación en la realización de este trabajo. Le agradezco por todo su tiempo y paciencia para conmigo, así como todas sus enseñanzas y transmisión de conocimientos. ¡Muchas gracias Heriberto!

A la familia Cortina Moncada, por haberme abierto las puertas de su hogar y permitirme continuar con mi formación profesional y así poder llegar hasta este momento. A la Lic. Susana Moncada por demostrarme que puedo contar con ella, Gracias! Y en especial a Luisote y Susan porque los estimo mucho.

A la familia Tapia Rodríguez por permitirme formar parte de ellos, en especial a la Sra. Bertha Rodríguez Pelcastre por todo su apoyo y confianza. Gracias!!

A cada uno de mis compañeros de laboratorio por hacer tan amenos esos momentos de convivencia.

---

El presente proyecto de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Beca 218861) y apoyo financiero para la realización del trabajo por parte de los proyectos CONACYT (23418), ICyT-DF (179/2009) y PAPIIT (100609). Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas. Finalmente, agradezco el apoyo técnico de Leticia Baños, Adriana Tejeda, Omar Novelo, Miguel A. Canseco y Esteban Fregoso-Israel.

---

---

	ÍNDICE
<b>Resumen</b>	1
<b>Capítulo I. Introducción</b>	3
1.1 Problemática ambiental	3
1.2 Captura de dióxido de carbono	9
1.3 Metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ )	14
1.4 Hipótesis	19
1.5 Objetivos	20
<b>Capítulo II. Metodología</b>	21
2.1 Síntesis de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ por el método de estado sólido	21
2.2 Caracterización de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$	22
2.2.1 Difracción de rayos X	23
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido	24
2.2.3 Análisis termogravimétrico	25
2.2.4 Adsorción-desorción de nitrógeno	26
2.3 Análisis de la captura de $\text{CO}_2$ en el $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y el $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$	27
2.3.1 Determinación del efecto de la presencia de oxígeno en el proceso de captura de $\text{CO}_2$ .	27
2.3.2 Determinación del efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de captura de $\text{CO}_2$ .	28

---

---

2.3.3 Espectroscopía infrarroja	29
<b>Capítulo III. Resultados y discusión</b>	<b>30</b>
3.1 Caracterización de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$	30
3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	30
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	32
3.1.3 Análisis termogravimétrico (ATG)	34
3.1.4 Adsorción-desorción de nitrógeno	35
3.2 Análisis de la captura de $\text{CO}_2$ en el $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y el $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$	37
3.2.1 Determinación del efecto de la presencia de oxígeno en el proceso de captura de $\text{CO}_2$	37
3.2.2 Determinación del efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de captura de $\text{CO}_2$	47
3.2.2.1 Efecto del vapor de agua	47
3.2.2.2 Efecto del vapor de agua en el proceso de captura de $\text{CO}_2$	56
<b>Capítulo IV. Conclusiones</b>	<b>62</b>
<b>APÉNDICE A</b>	<b>64</b>
<b>APÉNDICE B</b>	<b>75</b>

---

## R E S U M E N

El incremento de la temperatura en el planeta debido al efecto invernadero es un tema que ha sido ampliamente demostrado, y para el cual se tiene que encontrar alguna o algunas soluciones. En este sentido, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es uno de los principales causantes del efecto invernadero, para lo cual una de las propuestas para su mitigación es su captura y almacenamiento.

En los últimos años se ha desarrollado una amplia investigación para la captura de este gas en diferentes materiales como zeolitas, membranas poliméricas, aminas y cerámicos de elementos alcalinos y alcalinotérreos. De hecho, los cerámicos de elementos alcalinos y alcalinotérreos han demostrado poseer buenas cualidades, ya que el  $\text{CO}_2$  es capturado químicamente (absorbido) en el cerámico, pasando a ser parte de la misma estructura cerámica. Por lo cual, una caracterización más profunda de estos sistemas es de vital importancia. Hasta la fecha, los estudios sobre la captura de  $\text{CO}_2$  en estos materiales se han enfocado al análisis cinético dentro de atmósferas de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, en un sistema real el gas de combustión posee muchos más componentes además del  $\text{CO}_2$ , por lo que el análisis de la captura de  $\text{CO}_2$  en presencia de otros gases es fundamental.

Con base en lo anterior, en este trabajo de tesis se pretende determinar el efecto del oxígeno y del vapor de agua en la capacidad y cinética de captura de  $\text{CO}_2$  en el metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ). Este cerámico fue elegido como caso de estudio porque es uno de los cerámicos más estudiados como captor de  $\text{CO}_2$ .

El presente trabajo se divide en cuatro capítulos. Inicialmente, en el primer capítulo se muestra un panorama general acerca de la problemática ambiental y la captura de  $\text{CO}_2$  en materiales cerámicos. Específicamente, se describen los diferentes estudios sobre la captura de  $\text{CO}_2$  en el metazirconato de litio. Finalmente, basado en esto se propone una hipótesis y objetivos.

En el segundo capítulo se presentan el método de síntesis utilizado para la obtención del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , así como las diferentes técnicas de caracterización que fueron utilizadas.

En el tercer capítulo se presentan los resultados y análisis de la síntesis y caracterización del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , así como, el comportamiento que se presentó durante la captura de  $\text{CO}_2$ , tanto en diferentes mezclas de gases ( $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ) como en mezclas gas-vapor ( $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ). Finalmente, en el cuarto capítulo se presenta las conclusiones del trabajo de tesis.

Además se anexa un apéndice en donde se incluye el fundamento de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas. Así como el artículo publicado como resultado del presente trabajo de tesis.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestra un panorama general acerca de la problemática ambiental y la captura de CO<sub>2</sub> en materiales cerámicos. Específicamente, se describen los diferentes estudios sobre la captura de CO<sub>2</sub> en el metazirconato de litio. Finalmente, basado en esto se proponen hipótesis y objetivos.

#### **1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL**

A partir de la Revolución Industrial, la actividad humana comenzó a tener efectos de alcance regional, como en los casos de contaminación de cuencas o más recientemente el caso de la lluvia ácida, donde las emisiones producidas por la combustión, sobre todo de carbón, produjeron impactos en zonas relativamente alejadas de la fuente de emisión. Así, la tarea de mitigar estos impactos comenzó a hacerse más compleja.

En la actualidad, finalmente, los impactos tienen dimensión global, pues, o afectan a bienes ambientales públicos globales, como la atmósfera en el cambio climático o el adelgazamiento de la capa de ozono, o tienen escala global, como en lo que concierne a la pérdida de biodiversidad.

El cambio climático y la regulación de las emisiones de gases de efecto invernadero (Figura 1.1) han atraído, recientemente, mucha atención pero han sido reconocidos como cuestiones críticas que requieren una acción para minimizarlas.

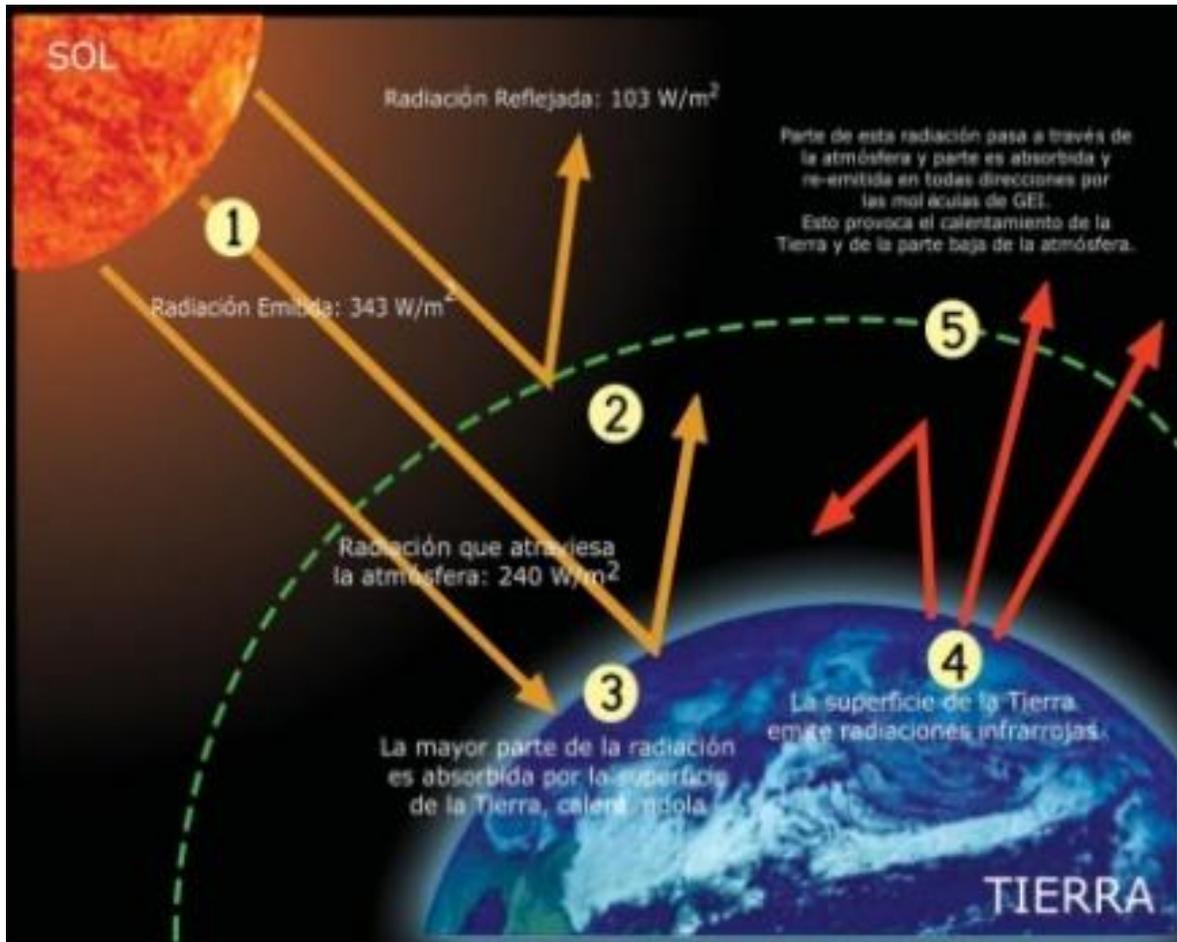


Figura 1.1. Esquema del mecanismo de efecto invernadero.

La Tierra recibe energía del Sol y la remite nuevamente hacia el espacio, la atmósfera retiene parte de la energía reflejada por la Tierra (efecto invernadero) lo que provoca una temperatura promedio del planeta de  $15^\circ\text{C}$ . Si no existiera este efecto, la temperatura promedio sería de  $-18^\circ\text{C}$ . La energía proveniente del Sol es en su mayoría del tipo visible y ultravioleta, y su absorción por parte de la atmósfera es muy poca. La superficie de la Tierra y los océanos la absorben y la irradian nuevamente en la zona del espectro del infrarrojo. Ese tipo de energía sí puede ser absorbida por muchos gases presentes en la atmósfera.

Algunos de los principales gases con efecto invernadero aparecen detallados en la Tabla 1.1 El potencial de calentamiento allí indicado es una medida del efecto comparado con el  $\text{CO}_2$ , ya que no todos los gases absorben la radiación infrarroja

de la misma manera ni todos tienen igual vida media en la atmósfera. Cuanto mayor sea esa capacidad, mayor será su *Potencial de Calentamiento Global* (PCG/GWP).

Tabla 1.1. Algunos gases que producen el efecto invernadero.

GAS	FUENTE EMISORA	PERSISTENCIA DE LAS MOLECULAS EN LA ATMÓSFERA (años)	POTENCIAL DE CALENTAMIENTO GLOBAL (PCG CO <sub>2</sub> = 1)
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	Quema de combustibles fósiles, cambios de uso del suelo, producción de cemento	500	1
Metano (CH <sub>4</sub> )	Producción y quema de combustibles fósiles, agricultura, ganadería, manejo de residuos	7 - 10	21 - 23
Óxido Nitroso (N <sub>2</sub> O)	Quema de combustibles fósiles, agricultura, cambios de uso de suelo	140 - 190	230 - 310
Clorofluorocarbonos (CFCs)	Refrigerantes, aerosoles, espuma plástica	65 - 110	6.200 - 7.100
Hidrofluorocarbonos (HFCs)	Refrigerantes líquidos	12	1.300 - 1.400
Hexafluoruro de azufre (SF <sub>6</sub> )	Aislantes eléctricos	3.200	23.900

La voluntad política de la comunidad internacional dirigida a mitigar el cambio climático global consiguió plasmarse en diciembre de 1997 en el Protocolo de Kyoto, en donde 125 países reunidos en Kioto (Japón) en la Tercera Conferencia de las Partes del Convenio Marco sobre Cambio Climático firmaron un Protocolo. El objetivo fijado por el Protocolo es intentar lograr que en el año 2012 los niveles de emisión mundial de tres de los seis gases catalogados como causantes del efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O), estén un 5.2% por debajo de los niveles existentes en el año 1990, reducción que habrá de ser efectiva en el periodo 2008-2012. Para los tres restantes (HFC, PFC y SF<sub>6</sub>) el año propuesto es en 1995.

Los gases de efecto invernadero cubiertos por el Protocolo de Kyoto son:

- Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)
- Metano (CH<sub>4</sub>)
- Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O)
- Hidrofluorocarbonos (HFCs)
- Perfluorocarbonos (PFCs)
- Hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>)

Se estima que los primeros tres gases generan aproximadamente el 50%, 18% y 6%, respectivamente, del efecto del calentamiento global debido a las actividades humanas. Existen otros gases de efecto invernadero no cubiertos por el Protocolo de Kyoto. Algunos de ellos son cubiertos por el Protocolo de Montreal, ya que también contribuyen al adelgazamiento de la capa de ozono.

Para la entrada en vigor del Protocolo de Kioto, se requería su ratificación por un mínimo de 55 países que sumara el 55% de las emisiones a nivel mundial en el año 1990. Desde 1997 el camino para lograr la entrada en vigor del Protocolo ha sido complicado, fundamentalmente por la negativa de EE UU (causante del 36% de las emisiones en 1990) y otros países como Canadá, Australia, Nueva Zelanda y Japón a ratificarlo. La posición ambigua de Rusia significó durante un tiempo el riesgo del fracaso.

La Unión Europea (responsable del 24,2% de las emisiones) ratificó el Protocolo el 30 de mayo de 2002. Ese mismo año ratificaron también el Protocolo Japón (junio), Canadá y Nueva Zelanda (diciembre) y China, India y Brasil (agosto), aunque estos tres últimos, como países en vías de desarrollo no están obligados a reducir sus emisiones.

Desde entonces, el cambio climático es una "preocupación común de la humanidad"<sup>1</sup> y, como tal, la creciente conciencia de este problema y sus causas ha dado lugar a importantes investigaciones en el campo de la regulación de los gases de efecto invernadero. Más recientemente, la ratificación del Protocolo de Kioto por Rusia en noviembre de 2004 abrió el camino para la aplicación del protocolo, y los países participantes deben ahora encontrar la manera de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. Incluso para los países no participantes como los EE.UU. y los países en desarrollo como China e India, las estrategias para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> son más importantes que nunca.

---

<sup>1</sup> Sands P. *Principles of international environmental law*. Cambridge University Press (2003).

Las emisiones de dióxido de carbono representan el 80% de las emisiones actuales de gases de efecto invernadero que contribuyen al Calentamiento global. Esta participación mayoritaria de dióxido de carbono indica que la reducción en su liberación hacia la atmósfera es imprescindible para disminuir el efecto antropogénico sobre el clima. A pesar de la liberación de gases de efecto invernadero como el metano y el óxido nitroso, se estima que el dióxido de carbono representa aproximadamente dos tercios del calentamiento global<sup>2</sup> y por lo tanto la regulación de las emisiones de CO<sub>2</sub> es fundamental. Las economías modernas dependen de la combustión de combustibles fósiles para sostener la industria y mantener el rápido ritmo de desarrollo que la sociedad ha disfrutado durante los últimos 100 años. Alrededor del 85% de las necesidades energéticas del mundo comercial se abastecen actualmente de combustibles fósiles. Las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la generación de energía son cada vez mayores, pero los procesos químicos y petroquímicos también contribuyen cada vez más a la creciente crisis de los gases de efecto invernadero. La reducción de emisiones de gases de efecto invernadero es más evidente si se consigue limitar el uso de tecnologías que los generan, ya sea mediante el uso de fuentes alternativas de energía o simplemente por la reducción del consumo. Un rápido cambio en las fuentes de energía no fósiles daría lugar a la interrupción en gran medida de la infraestructura del suministro de energía, con importantes consecuencias para la economía mundial.

Para resolver este problema amenazante, varias propuestas han sido establecidas, donde un posible medio para reducir el efecto invernadero es capturar, separar y concentrar el CO<sub>2</sub>.<sup>3</sup> Así, se permitiría al mundo seguir usando combustibles fósiles pero con la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, mientras que otras fuentes de energía alternativa (bajas en emisión de CO<sub>2</sub>) se estén

---

<sup>2</sup> Herzog H, Eliasson B, Kaarstad O. Capturing greenhouse gases. *Scientific American Magazine* (2000).

<sup>3</sup> **A)** Friedmann, S. J. *Elements* 3 (2007) 179. **B)** Busch, A.; Alles, S.; Gensterblum, Y.; et al., *Inter J. Greenhouse Gas Control*. 2 (2008) 297. **C)** Leuning, R.; Etheridge, D.; Luhar, A. et al. *Inter. J. Greenhouse Gas Control*. 2 (2008) 401.

desarrollando y optimizando para que sean accesibles y fáciles de implementar; para introducirlas a gran escala.

La primera etapa corresponde a la captura de CO<sub>2</sub>, y la clave para capturarlo es separarlo de los gases de combustión. Sin embargo, por lo general existen dos diferentes tipos de problemas. 1) Los combustibles son generalmente quemados en la presencia de aire natural, que proporciona el oxígeno necesario para la reacción de combustión. Como consecuencia de esto, se producen mezclas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en los gases de combustión, entre muchos otros gases, estos dos compuestos tienen tamaños similares. Por lo tanto, su separación no es nada fácil.<sup>4</sup> 2) El gas de combustión se produce a altas temperaturas. Por ello, en muchos tratamientos, el gas de combustión tiene que ser enfriado, antes de poder realizar la captura de CO<sub>2</sub>.

Debido a esto, se han publicado varias propuestas en los últimos años. Por ejemplo, la presencia de N<sub>2</sub> se puede eliminar o al menos reducir en un proceso de oxi-combustión. En este proceso, el combustible se quema en presencia de oxígeno puro o enriquecido. Entonces, el N<sub>2</sub> es eliminado o reducido considerablemente de los gases de combustión.<sup>5</sup>

Se debe señalar que la disminución de las emisiones puede lograrse no sólo después de la combustión (mediante la separación del CO<sub>2</sub> del gas de combustión por absorción, adsorción o procesos de membrana) sino también actuando antes (transformando el combustible antes de su combustión en otro con menor proporción de C), o durante la misma (usando oxígeno en vez de aire para la combustión se obtiene una corriente más concentrada en CO<sub>2</sub> que puede ser capturado con mayor eficacia).

Si nos centramos en la captura y el almacenamiento, se puede afirmar que actualmente existe la tecnología para la captura directa y separación de CO<sub>2</sub> en

<sup>4</sup> Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y.S. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377.

<sup>5</sup> Yang, Q.; Lin, Y.S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6025.

las fuentes que generan las emisiones. Sin embargo, es cara porque la concentración de CO<sub>2</sub> en dichas emisiones no es lo suficientemente elevada. Así, las refinerías separan el CO<sub>2</sub> para producir hidrógeno y, desde los años 70 del siglo pasado, la industria petrolífera inyecta CO<sub>2</sub> en el subsuelo, una vez comprimido y llevado a unas condiciones de elevada pureza, para conseguir movilizar el petróleo más difícil de extraer. Por tanto, el desafío consiste en aumentar esa concentración para que el almacenamiento sea económicamente viable.

Después de la captura, concentración y separación del CO<sub>2</sub> es necesario su almacenamiento, que puede hacerse en depósitos subterráneos (pozos agotados de gas y petróleo, depósitos salinos profundos, minas de carbón de difícil explotación, etc.), sumideros terrestres (bosques, cultivos, tierras pantanosas) y océanos. Una alternativa a los procedimientos anteriores es su conversión, química o biológica, en productos inertes y estables, que pueden ser comerciales o no (Figura 1.2).



Figura 1.2. Productos generados a partir de la conversión química de CO<sub>2</sub>.

## 1.2 CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO

La captura de CO<sub>2</sub>, en los materiales, se puede realizar física (adsorción) o químicamente (absorción). En algunos casos se pueden presentar ambos procesos o desconocer cuál de ellos ocurre, en esos casos se le conoce como sorción.

Una variedad considerable de materiales (Figura 1.3) han sido probados para la captura de CO<sub>2</sub>, tales como: zeolitas, materiales orgánicos, minerales, polímeros, óxidos y cerámicos, entre otros.<sup>6</sup>



Figura 1.3. Algunos materiales usados en la captura de CO<sub>2</sub>.<sup>7</sup>

Estos materiales presentan algunas ventajas para la captura de CO<sub>2</sub>, pero al mismo tiempo muestran uno o más inconvenientes. Por ejemplo, las zeolitas son relativamente estables a altas temperaturas (500-1000 °C) de acuerdo a la estructura cristalina, pero tienen muy mala capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> y, en muchos casos, es necesario el uso de las altas presiones. Como otro ejemplo, las aminas y membranas poliméricas son excelentes captores de CO<sub>2</sub>, aunque en ambos casos los gases de combustión tiene que ser enfriados a 200 °C ó temperaturas más bajas; de lo contrario, estos materiales se descomponen.

<sup>6</sup> **A)** Pawlesa, J.; Zukal, A.; Cejka, J. *J. Inter. Adsorp. Soc.* 13 (2007) 257. **B)** Maceiras, R.; Alves, S. S.; Cancela, M. A.; et al. *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 422. **C)** Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307. **D)** Romeo, L. M.; Bolea, I.; Escosa, J. M. *Appl. Therm. Eng.* 28 (2008) 1039. **E)** Siauciunas, R.; Rupsyté, E.; Kitrys, S.; et al. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 244 (2004) 197. **F)** Chen, J.; Loo, L. S.; Wang, K. *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 2. **G)** Bertelle, S.; Gupta, T.; Roizard, D. *Desalination* 199 (2006) 401. **H)** S.K. Wirawan, D. Creaser, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 196. **I)** K. Nombra, K. Tokumistu, T. Hayakawa, Z. Homonnay, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000) 69. **J)** Z. Yong, A.E. Rodrigues, *Energy Convers. Manage.* 43 (2002) 1865.

<sup>7</sup> Choi, S.; Drese J.H.; Jones C.W. *ChemSusChem.* 2 (2009) 796.

Por lo tanto, para encontrar nuevos y más eficaces materiales para la separación y captura de CO<sub>2</sub>, los nuevos materiales deben cubrir los siguientes aspectos:<sup>8</sup>

- Alta selectividad y capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> a elevadas temperaturas
- Adecuada cinética de absorción/desorción para el CO<sub>2</sub>
- Buena ciclabilidad en los procesos absorción / desorción
- Buenas propiedades hidrotérmicas y mecánicas

Hay algunos materiales cerámicos que parecen cubrir estas propiedades ideales como captores de CO<sub>2</sub>: Los cerámicos "alcalinos", los cuales podrían definirse como un óxido metálico binario, en donde al menos uno de los metales es un elemento alcalino, por ejemplo, el ortosilicato de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), el metazirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) o el cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>). En ese sentido, una primera aproximación podría ser la utilización de óxidos e hidróxidos alcalinos como óxido de litio (Li<sub>2</sub>O), hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de sodio (NaOH), que de hecho han sido estudiados como posibles captores de CO<sub>2</sub>.<sup>9</sup> El hidróxido de litio (LiOH) se ha utilizado como absorbente de CO<sub>2</sub> en naves espaciales y submarinos.<sup>10</sup> Este cerámico parece presentar una similar o incluso mejor reactividad que los óxidos alcalinotérreos: óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO) y el hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>).<sup>11</sup> Sin embargo, estos materiales no cubren todos los puntos anteriormente mencionados. De hecho, los óxidos alcalinos y alcalinotérreos presentan tres principales problemas: 1) El proceso de ciclabilidad no siempre es posible, 2) Varios de estos materiales son muy reactivos y por lo tanto son

<sup>8</sup> **A)** Hutson, N. D.; Speakman, S. A.; Payzant, E. A. *Chem. Mater.* 16 (2004) 4135. **B)** Yong, Z.; Mata, V.; Rodriguez, A. E. *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 195. **C)** Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1704.

<sup>9</sup> **A)** Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307. **B)** Hrycak, M. B.; McKenna, D. B. U.S. (2004) Patent No. 60/539343. **C)** Feng, B. H.; Tan, E. *Energy & Fuels.* 21 (2007) 426. **D)** Siriwardane, R. V.; Robinson, C.; Shen, M.; et al. *Energy & Fuels.* 21 (2007) 2088. **E)** Lee, S. C.; Choi, B.Y.; Lee, T. J.; et al., *Catal. Today.* 111 (2007) 385. **F)** Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41.

<sup>10</sup> Hrycak, M. B.; McKenna, D. B. U.S. (2004) Patent No. 60/539343.

<sup>11</sup> **A)** Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 7794. **B)** Wu, S. F.; Li, Q. H.; Kim, J. N.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 180. **C)** Stolaroff, J. K.; Keith, D. W. *Energy Conver. Manag.* 46 (2005) 687. **D)** Ochs, D.; Brause, M.; Braun, B.; et al. *Surf. Sci.* 397 (1998) 101. **E)** Iyer, M. V.; Gupta, H.; Sakadjian, B.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3939.

altamente inestables, y 3) La mayoría de ellos sufren enormes expansiones de volumen durante la captura de CO<sub>2</sub>,<sup>12</sup> lo cual dificulta el diseño de algún prototipo industrial.

Con base en las distintas problemáticas planteadas anteriormente para los óxidos e hidróxidos, en 1998, Nakagawa y Ohashi demostraron que el zirconato de litio, con estructura monoclinica (m-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), es capaz de absorber CO<sub>2</sub> entre los 400 y 600 °C. Desde entonces, en los últimos doce años, diferentes grupos han estudiado además del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> otras cerámicas alcalinas, como posibles captosres de CO<sub>2</sub>. Los materiales que se han estudiado principalmente son; los zirconatos de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sup>13</sup> los silicatos de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sup>14</sup> y el metazirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>).<sup>15</sup> Además, en una menor escala, se han analizado otros cerámicos alcalinos como posibles absorbentes de CO<sub>2</sub>: el cuprato

<sup>12</sup> **A)** Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307. **B)** Romeo, L. M.; Bolea, I.; Escosa, J. M. *Appl. Therm. Eng.* 28 (2008) 1039. **C)** Siauciunas, R.; Rupsyté, E.; Kitrys, S. ; et al. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 244 (2004) 197. **D)** Chen, J.; Loo, L. S.; Wang, K. *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 2. **E)** Bertelle, S.; Gupta, T.; Roizard, D. *Desalination* 199 (2006) 401. **F)** S.K. Wirawan, D. Creaser, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 196. **G)** K. Nombra, K. Tokumistu, T. Hayakawa, Z. Homonnay, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000) 69. **H)** Z. Yong, A.E. Rodrigues, *Energy Convers. Manage.* 43 (2002) 1865. **I)** Hutson, N. D.; Speakman, S. A.; Payzant, E. A. *Chem. Mater.* 16 (2004) 4135. **J)** Yong, Z.; Mata, V.; Rodriguez, A. E. *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 195. **K)** Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1704. **L)** Hrycak, M. B.; McKenna, D. B. U.S. (2004) Patent No. 60/539343. **M)** Feng, B. H.; Tan, E. *Energy & Fuels.* 21 (2007) 426. **N)** Siriwardane, R. V.; Robinson, C.; Shen, M.; et al. *Energy & Fuels.* 21 (2007) 2088. **O)** Lee, S. C.; Choi, B.Y.; Lee, T. J.; et al., *Catal. Today.* 111 (2007) 385. **P)** Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41. **Q)** Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7794-7800. **R)** Wu, S. F.; Li, Q. H.; Kim, J. N.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 180. **T)** Stolaroff, J. K.; Keith, D. W. *Energy Conver. Manag.* 46 (2005) 687. **U)** Ochs, D.; Brause, M.; Braun, B.; et al. *Surf. Sci.* 397 (1998) 101. **V)** Iyer, M. V.; Gupta, H.; Sakadjian, B.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3939. **W)** Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1344.

<sup>13</sup> **A)** Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1344. **B)** Nakagawa, K.; Ohashi, T. *Electrochem.* 67 (1999) 618. **C)** Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Tech.* 37 (2003) 1999. **D)** Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y.S. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377. **E)** Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41. **F)** Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6696.

<sup>14</sup> **A)** Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511. **B)** Venegas, M. J.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2407. **C)** Okumura, T.; Enomoto, K.; Togashi, N.; et al. *J. Ceram. Soc. Japan.* 115 (2007) 491. **D)** Essaki, K.; Kato, M.; Uemoto, H.; *J. Mater. Sci.* 18 (2005) 5017.

<sup>15</sup> **A)** Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511. **B)** López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; et al., *Separ. Sci. Tech.* 39 (2004) 3559. **C)** Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6520. **D)** Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; et al., *Chem. Mater.* 19 (2007) 3294.

de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ),<sup>16</sup> la ferrita de litio ( $\text{LiFeO}_2$ ),<sup>17</sup> los titanatos de litio ( $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ )<sup>18</sup> y sodio ( $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ), los aluminatos de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\text{LiAlO}_2$ )<sup>19</sup> y la antimonita de sodio ( $\text{Na}_3\text{SbO}_4$ ).<sup>20</sup> En la Figura 1.4 se presenta la relación teórica máxima de absorción de  $\text{CO}_2$  en cada uno de los cerámicos antes mencionados, así como el intervalo de temperatura a la cual se llevan a cabo la captura de  $\text{CO}_2$ . Si bien, el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  no es el cerámico que presenta las mejores propiedades de captura de  $\text{CO}_2$ , fue el primer cerámico de litio, sobre el cual se publicó la captura de  $\text{CO}_2$  y por lo mismo es uno de los sistemas más estudiados en este campo. Por lo que el estudio fundamental propuesto en esta tesis se realizó en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

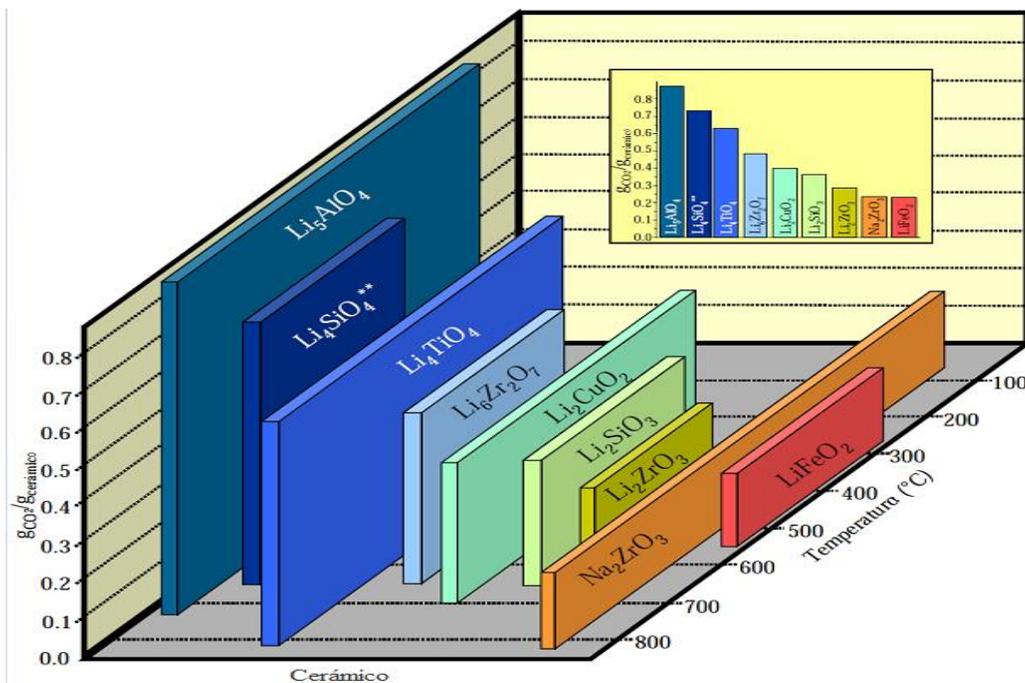


Figura 1.4. Relación teórica máxima de absorción en gramos de  $\text{CO}_2$  por gramo de cerámico, así como el intervalo de temperatura a la cual cada cerámico lleva a cabo la captura de  $\text{CO}_2$ .<sup>21</sup>

<sup>16</sup> **A)** Palacios-Romero, L. M.; Pfeifer, H. *Chem. Lett.* 37 (2008) 862. **B)** Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeifer, H. *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 193.

<sup>17</sup> Kato, M.; Essaki, K.; Nakagawa, K.; et al. *J. Ceram. Soc. Japan* 113 (2005) 684.

<sup>18</sup> **A)** Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511. **B)** Togashi, N.; Okumura, T.; Oh-ishi, K.; *J. Ceram. Soc. Japan* 115 (2007) 324.

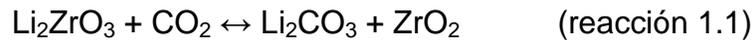
<sup>19</sup> Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* (2009) 6919.

<sup>20</sup> López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; et al., *Separ. Sci. Tech.* 39 (2004) 3559.

<sup>21</sup> Pfeiffer, H. *Advances in  $\text{CO}_2$  Conversion and Utilization*; Capítulo: *Advances on alkaline ceramics as possible  $\text{CO}_2$  captors*, ACS Books, Manuscript ID: bk-2009-00087g.R1

### 1.3 METAZIRCONATO DE LITIO ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ )

El primer informe sobre la captura de  $\text{CO}_2$  en cualquier cerámico de litio fue hecho por Nakagawa y Ohashi de la Toshiba en Japón, quienes reportaron un nuevo método para la captura de  $\text{CO}_2$  a temperaturas altas usando metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ).<sup>22</sup> Estos autores propusieron el uso del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , un óxido metálico binario que contiene un elemento alcalino, que atrapa al  $\text{CO}_2$  según la reacción 1.1:



El  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es capaz de absorber  $\text{CO}_2$  entre los 400 y 600 °C, que es una ventaja, porque los gases de combustión no tienen que ser enfriados. La reacción que se lleva a cabo es una reacción del tipo ácido-base, en donde el  $\text{CO}_2$ , una molécula ácida, reacciona con el litio, un elemento básico, para formar carbonato de litio y un óxido residual, en este caso óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ). Además, la reacción entre el  $\text{CO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es selectiva y reversible. Por lo tanto, el  $\text{CO}_2$  puede ser extraído, térmica o químicamente, reformando el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . En otras palabras, el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es reciclable. Por último, la expansión de volumen (34%) reportado para este material es considerablemente menor que la observada para los óxidos puros, por ejemplo, para el  $\text{MgO}$  (149%).

El mecanismo de la captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , y en general en todo este tipo de materiales cerámicos, es el siguiente (Figura 1.5): En primer lugar, hay una reacción química de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie del cerámico, en otras palabras se realiza un proceso de absorción. Específicamente en este caso, las partículas del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  reaccionan con el  $\text{CO}_2$ . Esta reacción implica la formación de una capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ . La formación de la capa externa del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  produce variaciones de volumen que deben inducir la formación de fracturas sobre la superficie. Cuando estas fracturas se producen, se genera nueva superficie fresca y reactiva de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , la cual continúa reaccionando con el  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, este fenómeno debe de ocurrir en pequeñas proporciones, debido a que

<sup>22</sup> Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1344.

el tamaño del cerámico no parece presentar un cambio significativo después de varios ciclos de absorción/desorción, de tal forma que la generación de superficie fresca por fracturas no puede explicar de forma total la absorción de  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, un segundo y más importante mecanismo debe de tener lugar: diferentes procesos difusivos. La generación de estos procesos difusivos debe propiciar que el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  pueda continuar dentro del volumen de las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

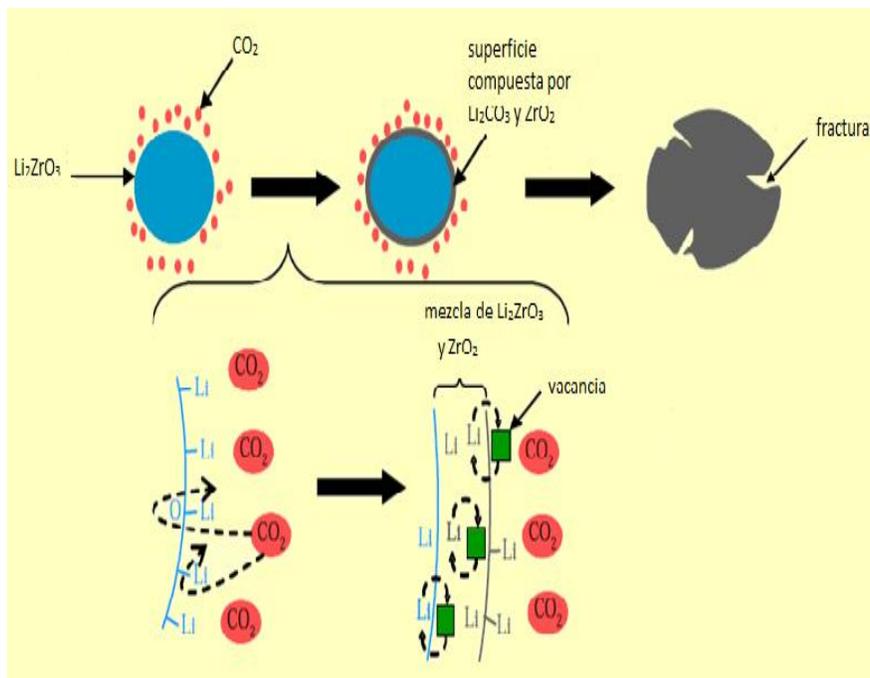


Figura 1.5. Esquema del mecanismo de absorción del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .<sup>23</sup>

Diferentes trabajos proponen que la absorción de  $\text{CO}_2$  en el volumen de estos materiales se realiza mediante la difusión de litio.<sup>24</sup> De hecho, algunos datos teóricos muestran que el coeficiente cuadrático medio de difusión del litio aumenta considerablemente entre 400 y 600 °C, lo que concuerda con las temperaturas en

<sup>23</sup> Pfeiffer, H. *Advances in  $\text{CO}_2$  Conversion and Utilization*; Capítulo: Advances on alkaline ceramics as possible  $\text{CO}_2$  captors, ACS Books, Manuscript ID: bk-2009-00087g.R1

<sup>24</sup> Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons (1999).

las que se activa la absorción de  $\text{CO}_2$  en este material.<sup>25</sup> En la Figura 1.5, así como en varios trabajos, se ha propuesto que la difusión de litio es el principal factor para que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  pueda absorber  $\text{CO}_2$  volumétricamente. La difusión del litio puede ocurrir a través de la existencia de vacancias en el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , generadas por las temperaturas altas. Este mecanismo de vacancias sólo requiere de un átomo de litio y de una vacancia las cuales intercambien posiciones. Entonces, los átomos de litio se pueden difundir y "liberar" en la superficie del cerámico, y así continuar con el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$ . Este mecanismo podría explicar el aumento de la capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ , hacia el interior del cerámico.

Sin embargo, como ya se mencionó, la mayor parte de los artículos publicados hasta el momento únicamente mencionan que los átomos de litio deben de difundir en alguna forma para reaccionar con el  $\text{CO}_2$  y producir el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . No obstante, al revisar la reacción de absorción (reacción 1.3.1) se puede ver que no sólo los dos átomos de litio reaccionan con el  $\text{CO}_2$  para formar el carbonato de litio, si no que a fin de completar la formación del carbonato de litio 1/3 de los átomos de oxígeno presentes en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  también interactúan en la reacción y pasan a formar parte del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . En otras palabras, parte de los átomos de oxígeno también deben de difundir, de lo contrario la reacción de absorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  no se completaría. En consecuencia, la difusión del oxígeno debe participar también activamente en el mecanismo de reacción, y no sólo la difusión del litio.

Finalmente, vale la pena mencionar que después de la publicación del artículo de Nakagawa y Ohashi en 1998, los mismos autores demostraron que el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  puede ser mejorado dramáticamente en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  con la adición de pequeñas cantidades de potasio en forma de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).<sup>26</sup> El proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  se mejora, con la presencia de potasio, debido a que el  $\text{CO}_2$  se difunde a través del carbonato de litio-potasio fundido con mayor velocidad. El carbonato de litio-potasio puede fundir y convertirse en una

<sup>25</sup> A) Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1704. B) Pfeiffer, H.; Sánchez-Sánchez, J.; Álvarez, L. J. *J. Nucl. Mater.* 280 (2000) 295.

<sup>26</sup> Nakagawa, K.; Ohashi, T. *Electrochem.* 67 (1999) 618.

capa líquida, en la que el CO<sub>2</sub> puede ser transportado de manera más eficiente. De lo contrario, en ausencia de potasio, el carbonato de litio se mantiene sólido obstaculizando la difusión.<sup>27</sup> Finalmente, vale la pena mencionar que se han reportado trabajos en donde se ha demostrado que la fase tetragonal del metazirconato de litio (t- Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), es mucho más reactiva que la fase monoclinica, al capturar CO<sub>2</sub>.<sup>28</sup>

Otro efecto interesante a estudiar es el generado por la presencia de vapor de agua en el gas de combustión, debido al carácter altamente higroscópico de los elementos alcalinos, lo cual seguramente debe modificar la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> en estos materiales,<sup>29,30</sup> debido a que su afinidad por la humedad puede producir una disminución en sus propiedades por la presencia de agua adsorbida.

En un sistema real de captura de CO<sub>2</sub>, el vapor de agua es un producto del gas de combustión, por lo que los absorbentes sólidos se verán expuestos a ambientes húmedos, especialmente si fueran usadas las tecnologías de post-combustión de captura.<sup>31</sup> En este sentido, algunos trabajos han demostrado que la exposición de estos absorbentes sólidos a los ambientes húmedos puede afectar el rendimiento de la absorción de CO<sub>2</sub>.<sup>32</sup> No obstante, estas investigaciones no están de acuerdo entre ellas. Por ejemplo, Essaki y colaboradores. Indicaron que el silicato de litio

<sup>27</sup> **A)** Nakagawa, K.; Ohashi, T. *Electrochem.* 67 (1999) 618. **B)** Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Tech.* 37 (2003) 1999. **C)** Xiong, R., Ida, J., Lin, Y.S. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377. **D)** Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41. **E)** Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6696.

<sup>28</sup> **A)** Yi, K. B.; Eriksen, D. Ø. *Separ. Sci. Tech.* 41 (2006) 283. **B)** Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Yu, X.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 434.

<sup>29</sup> Ida JI, Xiong R, Lin YS. *Sep Purif Technol* 36 (2004) 41.

<sup>30</sup> **A)** Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Japan* 37 (2004) 772. **B)** Ochoa-Fernández, E.; Zhao, T.; Ronning, M.; Chen, D. *J. Environ. Eng.* 37 (2009) 397.

<sup>31</sup> Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; MacIvried, H.; Srivastava, R. D. *Inter. J. Greenhouse Gas Control*, 2 (2008) 9.

<sup>32</sup> **A)** Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511. **B)** Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Japan* 37 (2004) 772. **C)** Ochoa-Fernández, E.; Zhao, T.; Ronning, M.; Chen, D. *J. Environ. Eng.* 37 (2009) 397.

( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) es capaz de absorber  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente al adicionar agua (donde la eficacia de absorción del silicato de litio es promovido por el mayor contenido de agua, así sus resultados sugirieron que hay una mayor eficacia debido a la afinidad de los silicatos de litio por el agua)<sup>33</sup> y Ochoa-Fernández y colaboradores,<sup>34</sup> demostraron que la adición de vapor mejora la cinética de la captura de  $\text{CO}_2$  y también favorece la regeneración de diferentes cerámicos de litio y sodio, sugiriendo que la presencia de vapor de agua aumenta la movilidad de los iones alcalinos, y por lo tanto promueve la velocidad de las reacciones.

Ambos trabajos indican que el vapor de agua mejora la absorción de  $\text{CO}_2$  en los cerámicos de litio y sodio. Sin embargo, algunos resultados presentados por Nair y colaboradores,<sup>35</sup> sugieren que la presencia de agua, en algunos cerámicos de litio, inhibe la absorción de  $\text{CO}_2$ ; en específico mencionan que es posible que la absorción del agua restrinja la capacidad de absorción del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  por la capacidad higroscópica del carbonato.

---

<sup>33</sup> Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Japan* 37 (2004) 772.

<sup>34</sup> Ochoa-Fernández, E.; Zhao, T.; Ronning, M.; Chen, D. *J. Environ. Eng.* 37 (2009) 397.

<sup>35</sup> Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511.

## 1.4 HIPÓTESIS

En el presente trabajo de tesis se presentan dos hipótesis, ambas encaminadas a elucidar diferentes efectos generados durante el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

1) Si el mecanismo de captura de  $\text{CO}_2$  se limita por los procesos difusivos del litio y oxígeno se esperaría que si se adiciona oxígeno en el flujo de gas las propiedades termocinéticas del proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en el metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) se vean modificadas, debido a la reducción o eliminación de los procesos difusivos de oxígeno.

2) Al estar presente el vapor de agua en la atmósfera de captura de  $\text{CO}_2$  se esperaría que la absorción de  $\text{CO}_2$  del metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) se modifique debido a la hidratación o a algún otro efecto presente.

## **1.5 OBJETIVOS**

### **1.5.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el efecto del oxígeno y vapor de agua en la captura de CO<sub>2</sub> en el metazirconato de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>).

### **1.5.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Síntesis y caracterización del metazirconato de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>).
2. Determinar el efecto de la presencia de oxígeno en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. Para ello, se realizarán experimentos de captura de CO<sub>2</sub> en presencia de diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.
3. Determinar el efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. Para ello, primero se analizará el efecto del vapor de agua en el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, usando una atmósfera N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Posteriormente, se usará una mezcla gas-vapor (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) para conocer el efecto del vapor de agua en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO II

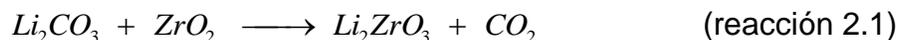
### METODOLOGÍA

A continuación se presenta el método de síntesis realizado para la obtención del metazirconato de litio puro ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) y dopado con potasio ( $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ ), así como las condiciones de análisis y los equipos empleados de las diferentes técnicas de caracterización. El fundamento teórico de cada una de las técnicas de caracterización se anexa en el apéndice A.

Xiong R.; Ida J.; Lin Y.S. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377.

#### **2.1 SÍNTESIS DE $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ POR EL MÉTODO DE ESTADO SÓLIDO**

El método de estado sólido se utilizó para la síntesis de los materiales. Los reactivos usados fueron carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Aldrich 99%) y óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ , Aldrich 99%). Además, en el caso de la muestra dopada con potasio se usó carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Aldrich 99%). La reacción esperada para la síntesis del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es la siguiente:



Para la síntesis del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se usó una relación molar de reactivos de 1.1:1.0 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ :  $\text{ZrO}_2$ ), mientras que, para el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  la relación molar utilizada fue de 1.1:1.0:0.1 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ :  $\text{ZrO}_2$ :  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).<sup>34</sup> Se agregó 10 % de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en exceso para compensar las pérdidas de litio, debidas a la sublimación que este elemento

<sup>34</sup> Xiong R.; Ida J.; Lin Y.S. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377.

presenta, en forma de óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), al ser sometido a altas temperaturas ( $T \geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>35</sup>

La parte experimental consistió en pesar los reactivos y mezclarlos mecánicamente en un mortero de ágata hasta homogenizar. Después, se calcinaron en una mufla a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. El mismo procedimiento fue utilizado para obtener ambos cerámicos. En cada caso, el material obtenido, en cada caso, se pulverizó en un mortero de ágata y se almacenó en un desecador para su subsecuente caracterización y utilización.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$

La caracterización de los productos fue realizada por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis termogravimétrico (ATG) y adsorción-desorción de nitrógeno.

Los polvos de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , que se obtuvieron en la síntesis por estado sólido se caracterizaron por DRX, para confirmar que se tenía el producto deseado, en cada caso.

En segundo lugar se caracterizó por microscopía electrónica de barrido. Se eligió esta técnica porque era importante conocer la topología (características de la superficie) y morfología (forma y tamaño de las partículas) en las muestras de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Por otro lado, ambas muestras fueron sujetas a un análisis termogravimétrico dinámico en una atmósfera de aire. Este análisis se realizó con el fin de conocer la estabilidad térmica de ambos cerámicos. De manera paralela, se llevó a cabo el análisis de adsorción y desorción de nitrógeno, para conocer diferentes propiedades de textura, como el área superficial de cada una de las muestras.

<sup>35</sup> A) Pfeiffer H.; Knowles, K. M. Reaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2433. B) Pfeiffer H.; Bosch P. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1704.

Finalmente, para la determinación de la captura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), se realizaron diferentes tipos de experimentos en dos termobalanzas: Una termobalanza estándar y una segunda termobalanza con una cámara de generación de vapor de agua.

### 2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para este análisis, se empleó un difractómetro Bruker Axs, modelo Advance D8 (Figura 2.1) localizado en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Las condiciones de medición: intervalo de medición de  $15$  a  $60^\circ$  en  $2\theta$ , el tamaño de paso fue de  $0.016^\circ$ , con un tiempo de medición para cada punto de  $0.5$  segundos y un tiempo total de medición de  $26$  minutos para cada muestra. Se utilizó este equipo con el fin de conocer cuáles son las fases presentes de cada una de las muestras. La identificación de los compuestos fue realizada con la base de datos PDF (Powder Diffraction File).



Figura 2.1. Difractómetro Bruker Axs, Advance D8.

## 2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para la caracterización por medio de MEB, se empleó un microscopio Leica-Cambridge, modelo Stereoscan 440, con un filamento de tungsteno (Figura 2.2), que se encuentra en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Para analizar el tamaño de partícula y morfología de las muestras. Todas ellas se recubrieron de oro para asegurar la conductividad en las muestras y poder ser analizadas en el MEB.

Además, se realizó un análisis elemental en ambas muestras, con el fin de verificar la presencia de potasio en la muestra  $K\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ . Hay que tener en cuenta que este análisis no es capaz de determinar litio. Para este análisis se usó un detector para espectroscopia por dispersión de energía (EDS) Oxford modelo Pentafet ISIS link, que se encuentra acoplado al mismo equipo de MEB utilizado.



Figura 2.2. Microscopio Electrónico de Barrido.

### 2.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Para conocer la estabilidad térmica de ambas muestras se hizo un análisis termogravimétrico dinámico. Se usó una atmósfera de aire con una razón de calentamiento de 5 °C/min, de temperatura ambiente (30 °C) a 700 °C. Para la realización de este análisis se usó una termobalanza Q500HR (Figura 2.3) de TA Instruments, que se encuentra en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.



Figura 2.3. Termobalanza Q500HR.

## 2.2.4 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

Para determinar el área superficial de las muestras se llevo a cabo el análisis de adsorción-desorción de nitrógeno, usando el modelo de BET. El equipo utilizado en este caso fue un Bel minisorp II (Figura 2.2.4) a 77 K, usando la técnica de multipuntos. El pretratamiento de las muestras fue realizado en vacío a 85 °C por 24 horas en un equipo Belprep-flow II (Figura 2.2.4). Ambos equipos, Bel-Japan, se encuentran en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.



Figura 2.4. Equipos Bel minisorp II (izq.) y Belprep-flow II (der.)

## 2.3 ANÁLISIS DE LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN EL Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Y EL K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>

Para determinar la captura de CO<sub>2</sub> en ambas muestras, se usaron diferentes técnicas y condiciones de análisis térmico;

- Captura de CO<sub>2</sub> en presencia de oxígeno en el gas de arrastre
- Captura de CO<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua.

Algunos productos, derivados de estos análisis, fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja (FTIR) o por análisis termogravimétrico dinámico (ATG), para conocer la formación o comportamiento de la descomposición de las muestras.

### 2.3.1 EFECTO DE LA PRESENCIA DE OXÍGENO EN EL PROCESO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>.

La parte experimental, la captura de CO<sub>2</sub>, se realizó en un equipo de análisis termogravimétrico, haciendo experimentos tanto dinámicos como isotérmicos a diferentes temperaturas (con una razón de calentamiento de 5 °C/min de temperatura ambiente a 670 °C). En las dos muestras el análisis de captura de CO<sub>2</sub> se hizo con un flujo de 150 mL/min y cuatro diferentes mezclas de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (100-0, 98-2, 95-5 y 90-10 % vol.). Estas mezclas de gases se realizaron con el fin de conocer el efecto que produciría la presencia de oxígeno en la captura de CO<sub>2</sub> en la muestra. Para la realización de estos estudios se uso una termobalanza Q500HR (Figura 2.3) de la marca TA Instruments. La mezcla de gases de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, se obtuvieron de forma automática en un mezclador de gases CHEM-Flow de la marca Bel-Japan (Figura 2.5).



Figura 2.5. Mezclador de gases (CHEM-Flow).

### 2.3.2 EFECTO DE LA PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA EN EL PROCESO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>.

La parte experimental, se llevó a cabo en dos etapas. Primero, se analizó únicamente el efecto del vapor de agua en las muestras Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Para ello, la mezcla del gas de arrastre se compuso de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, haciendo diferentes isotermas de absorción-desorción de vapor de agua. Estas son generadas variando la temperatura entre 30 y 80 °C, y un barrido de humedad relativa de 0 a 80 y de 80 a 0 %. Otro grupo de experimentos se lleva a cabo, pero en este caso se fija la humedad relativa y la temperatura se varía desde 30 a 80 °C. Los porcentajes de humedad relativa son controlados automáticamente por el equipo Q5000SA. Posteriormente, se estudió el efecto del vapor de agua en la captura de CO<sub>2</sub>, para ello el gas de arrastre se compuso de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Al igual que en la primera etapa, el estudio se realizó a diferentes temperaturas y humedades relativas. Para llevar a cabo los experimentos se usó N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> ambos de Praxair (grado 4.8 y 4.0, respectivamente), y agua destilada como precursor del vapor; usando en todos los casos un flujo total de 100 mL/min. Para este análisis se usó una termobalanza Q5000SA con control de humedad relativa (Figura 2.6) de la marca TA Instruments, equipo localizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.



Figura 2.6. Termobalanza Q5000SA

Los polvos obtenidos después de los procesos de hidratación y de captura de  $\text{CO}_2$  fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja o análisis termogravimétrico convencional, para conocer los productos de hidratación.

### 2.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El análisis de espectroscopia infrarroja, se determinó por reflectancia difusa en un espectrómetro Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 FT-IR (Figura 2.7) que se encuentra en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.



Figura 2.7. Espectrómetro Nicolet 6700 FT-IR

## **CAPÍTULO III**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presentan los resultados y análisis de la síntesis y caracterización del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y del  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , así como el comportamiento que presentaron ambos cerámicos durante la captura de  $\text{CO}_2$ , tanto en una mezcla de gases ( $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ) como en una mezcla gas-vapor ( $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ).

#### **3.1 CARACTERIZACIÓN DE $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$**

##### **3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

Los polvos de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , que se obtuvieron en la síntesis por estado sólido se caracterizaron por DRX, para confirmar que se tenía la fase deseada, en cada caso. En la Figura 3.1 se muestra el difractograma de la muestra  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . El patrón de difracción obtenido, ajustó con la tarjeta 33-0843 de la base de datos (PDF), la cual corresponde al  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  con una estructura cristalina de tipo monoclinica. Así mismo, se tiene el difractograma de la muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ . En este difractograma tan solo se observa la fase del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  con estructura monoclinica. Un análisis comparativo a nivel cualitativo de estos dos difractogramas no mostró la existencia de ningún tipo de variación en los picos de difracción, ya fuera a nivel de sus intensidades o de algún corrimiento sobre  $2\theta$ . Estos resultados indican que el potasio no está modificando estructuralmente el

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , cuando menos al límite de detección de la técnica de difracción de rayos X.<sup>38</sup>

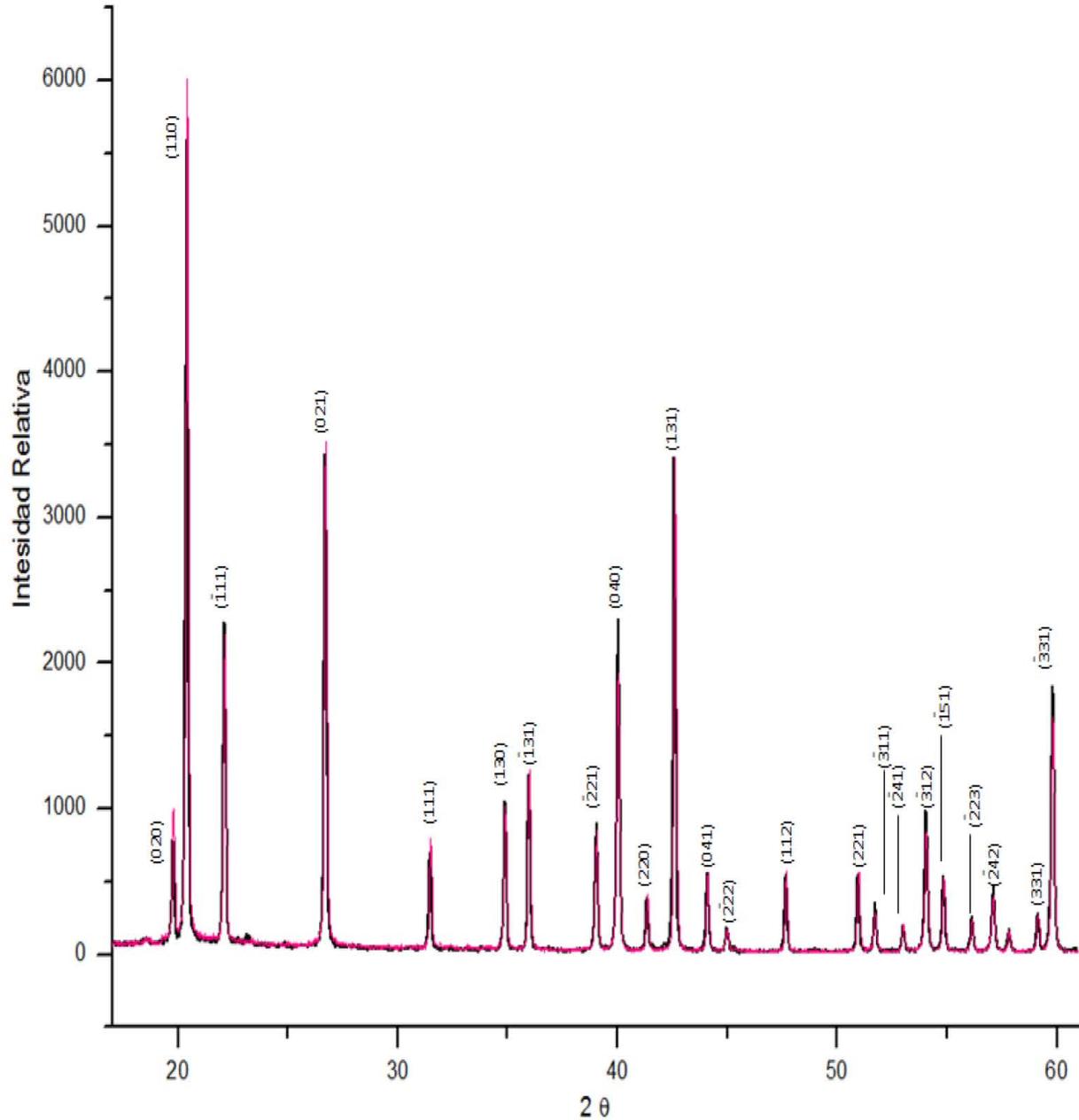


Figura 3.1. Difractogramas de las muestras  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (negro) y  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  (rosa). Estructura monoclinica ( $a=5.42660 \text{ \AA}$ ,  $b=9.03100 \text{ \AA}$  y  $c=5.42270 \text{ \AA}$ ;  $\beta=112.72^\circ$ ).

<sup>38</sup> B. E. Barren, X-RAY DIFFRACTION, Dover Publications Inc. (1990).

Por lo tanto, la síntesis por estado sólido produjo la fase de interés, debido a que los valores obtenidos en los difractogramas concuerdan con la base de datos PDF y no hay solución sólida medible en la fase.

### 3.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El estudio de microscopía electrónica de barrido se realizó a las dos muestras, para conocer la morfología y el tamaño de partícula (para esto se utilizó el análisis por medio de electrones secundarios), así como para conocer si existía la presencia de otra fase segregada que no se hubiese podido detectar por medio de difracción de rayos X (en este caso se usaron electrones retrodispersados).

En la Figura 3.2, se presentan algunas micrografías obtenidas, de la muestra de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . En la Figura 3.2-A, se muestra una micrografía originada por electrones retrodispersados en la cual no se observan cambios de contraste superficial que indicaran la presencia de otra fase segregada. El análisis por electrones secundarios se presenta en la Figura 3.2-B; se puede observar la presencia de partículas de forma poliédrica, textura lisa con bordes redondos, en algunos casos rectos. También se presenta un grado de sinterización en la muestra debido al tratamiento térmico. El tamaño promedio de partícula es de  $1 \mu\text{m}$  y la variación de tamaño del aglomerado es entre  $4$  y  $7 \mu\text{m}$ .

En la Figura 3.3 se presentan las imágenes obtenidas por MEB para la muestra K- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Al igual que en la muestra anterior, en ésta no se detectaron fases secundarias segregadas mediante el empleo de electrones retrodispersados (Figura 3.3-A). Por otro lado, la morfología y textura de la muestra es parecida a la obtenida en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (Figura 3.3-B). En este caso, el tamaño promedio de partícula es de  $0.5 \mu\text{m}$  y la variación de tamaño del aglomerado es de  $3$  a  $4 \mu\text{m}$ .

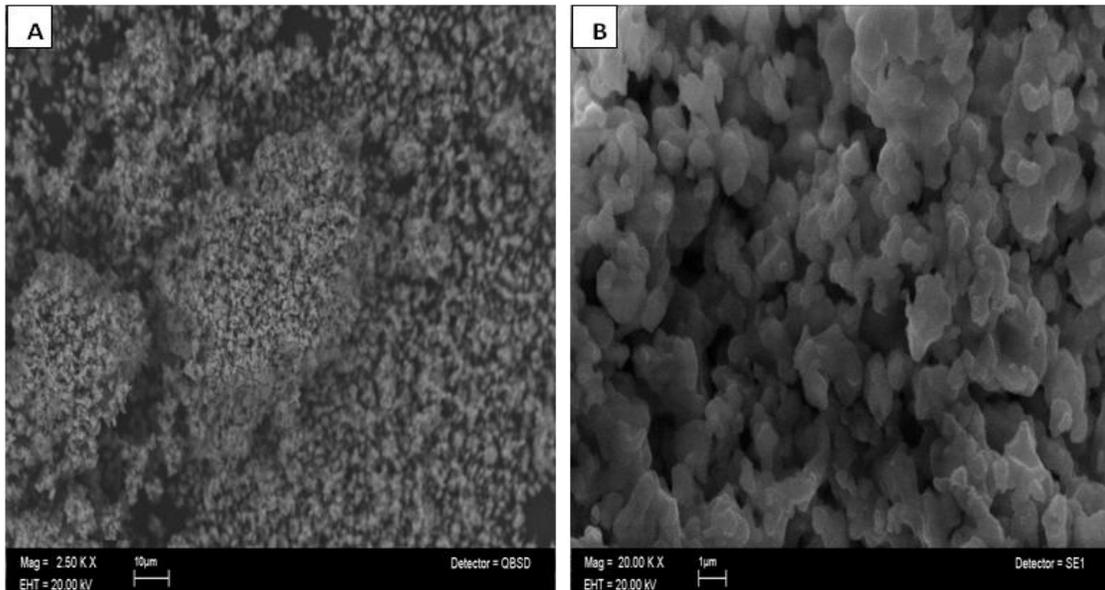


Figura 3.2. Micrografías de la muestra de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . El análisis por medio de electrones retrodispersados (A) muestra solo una fase y por electrones secundarios (B) se observa un grado de sinterización de la muestra debido a las condiciones de la síntesis, además el tamaño promedio de partícula es de  $1 \mu\text{m}$ .

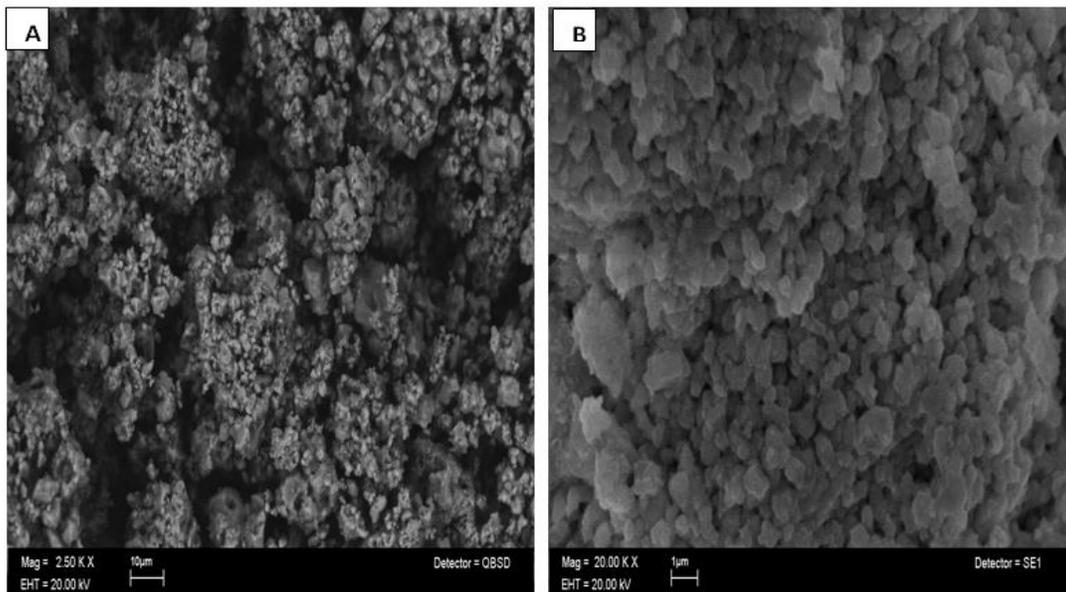


Figura 3.3. Micrografías de la muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ . El análisis por medio de electrones retrodispersados (A) muestra solo una fase y por electrones secundarios (B) se observa un grado de sinterización de la muestra debido a las condiciones de la síntesis, además el tamaño promedio de partícula es de  $0.5 \mu\text{m}$ .

Se realizó un análisis elemental en ambas muestras con el fin de confirmar la presencia de potasio en la muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ . Cabe mencionar que este análisis no es capaz de determinar litio. Obteniéndose que, para la muestra de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  la media de las abundancias de Zr, O y K (sobre la superficie de la partícula) fueron de 15.94, 83.45, y 0.61 %, respectivamente. Mientras que, para la muestra de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  las abundancias fueron de 12.3, 82.7 y 0.0 %. Con lo cual se confirmó la presencia de potasio sólo en la muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Finalmente, la caracterización por medio de MEB no detectó la formación de fases secundarias en las muestras, lo cual es congruente con los resultados de DRX, además de confirmar la presencia de potasio solo en la muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ .

### 3.1.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

Para determinar la estabilidad térmica de ambas muestras se hizo un análisis termogravimétrico dinámico en atmósfera de aire. En la Figura 3.4 se presentan los termogramas originados mediante este análisis, en donde se puede observar una pérdida de masa de alrededor de 0.5% en peso, en ambas muestras de temperatura ambiente a 150 °C. Esta pérdida de masa se puede atribuir a la evaporación de agua. Entre 150 y 270 °C, ambas muestras sufren una segunda pérdida de peso. Sin embargo, la muestra con K, pierde 1.71% en peso, mientras que la muestra sin K pierde el 1.22%. Este proceso, se puede atribuir a una deshidroxilación.<sup>39</sup> La muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , presentó una mayor pérdida debido a que el K es muy higroscópico y debió haber favorecido la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y la posterior hidroxilación de la muestra. Después, entre los 300 y 470 °C, la muestra sin K sufre una pérdida de 0.5 %. Esto, seguramente se debió a la descarbonatación superficial de las muestras. De 470 a 600 °C, la muestra  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  no sufre un cambio considerable. Por el contrario, la muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  presentó

<sup>39</sup>A) Ali, A. A. M.; Kaki, M. I. *Thermochim. Acta.* 17 (1999) 336. B) Ali, A. A. M.; Kaki, M. I. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 81 (1998) 139.

una pérdida continua de peso (2.6 %) entre 300 y 600 °C, atribuido a una mayor descarbonatación de la muestra.

De estos resultados se deben remarcar dos cosas. 1) Ambas muestras presentaron un cierto grado de hidroxilación como de carbonatación, que se debieron generar durante el contacto de las muestras con el ambiente. 2) La muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  presente una mayor carbonatación atribuida a la presencia de potasio. Estos resultados están de acuerdo con la literatura,<sup>40</sup> que han mostrado una mayor carbonatación al adicionar potasio a los cerámicos de litio.

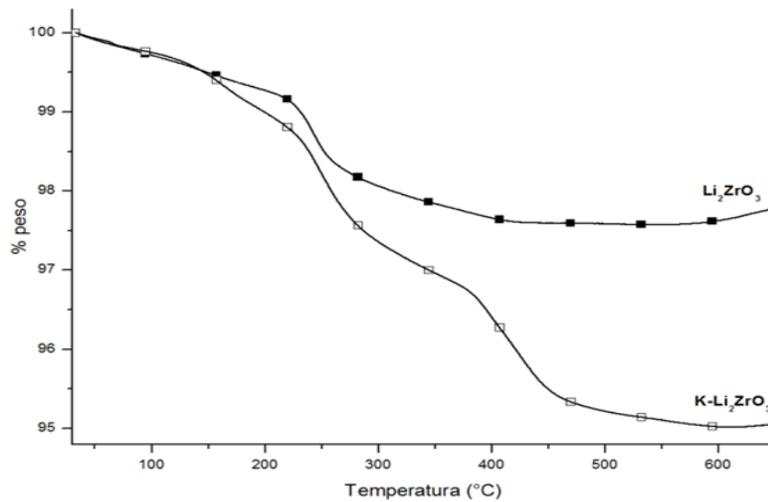


Figura 3.4. Termogramas dinámicos de las muestras  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  en atmósfera de aire.

### 3.1.4 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

El análisis de la adsorción y desorción de nitrógeno fue usado para determinar el área superficial del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y del  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ . Las isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  se muestran en la Figura 3.5. Ambas muestras presentaron

<sup>40</sup> **A)** Nakagawa, K.; Ohashi, T. *Electrochem.* 67 (1999) 618. **B)** Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Tech.* 37 (2003) 1999. **C)** Xiong, R., Ida, J., Lin, Y.S. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377. **D)** Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41. **E)** Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6696.

isotermas muy similares y, de acuerdo a la IUPAC, ambas se pueden clasificar como isotermas de de tipo II;<sup>41</sup> en ninguno de los casos se observó la presencia de histeresis. Este tipo de comportamiento es típico de materiales no porosos, lo cual está totalmente de acuerdo con el método de síntesis usado. En base a las características texturales de las muestras, se determinó el área superficial de cada de ellas empleando el modelo de BET. El resultado de área superficial obtenido para cada muestra fue el siguiente:

$$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 = 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3 = 0.9 \text{ m}^2/\text{g}$$

Estos resultados muestran que la adición de potasio no modifica, de forma significativa, el área superficial, y en general, las propiedades de textura de las muestras.

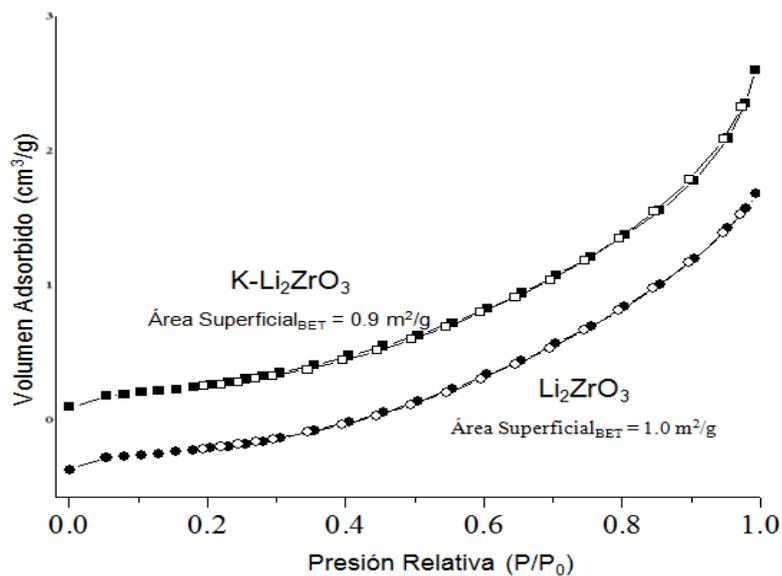


Figura 3.5. Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> (T=77K) de las muestras Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

<sup>41</sup> McCash, E. M. *Surface Chemistry*, Oxford press (2002).

En resumen, de acuerdo al método de síntesis y tratamiento térmico utilizado, los resultados obtenidos en DRX, MEB y adsorción de  $N_2$  son congruentes. Además, mediante el análisis elemental se confirmó que el potasio está presente en la muestra  $K-Li_2ZrO_3$ . Así, la caracterización de las muestras indica que la adición de potasio no modifica significativamente la morfología o estructura del  $Li_2ZrO_3$ .

## 3.2 ANÁLISIS DE LA CAPTURA DE $CO_2$ EN EL $Li_2ZrO_3$ Y EL $K-Li_2ZrO_3$

### 3.2.1 EFECTO DE LA PRESENCIA DE OXÍGENO EN EL PROCESO DE CAPTURA DE $CO_2$

En la Figura 3.6 se presentan los termogramas de ambas muestras como resultado del ATG, variando la relación en volumen de las mezclas de  $CO_2-O_2$ . Como puede verse, entre temperatura ambiente y  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , la muestra de  $Li_2ZrO_3$  no muestra una variación significativa. Sin embargo, la muestra de  $K-Li_2ZrO_3$  presenta una ganancia de peso, de alrededor del 1%, independientemente del flujo de  $CO_2-O_2$ , lo que puede atribuirse a una captura de  $CO_2$  en la superficie del material. Sin embargo, es evidente que la muestra tratada con el 100 % vol. de  $CO_2$  fue la muestra que más  $CO_2$  capturó. Una vez, que el oxígeno es añadido en el flujo de gas, las cantidades de peso ganado disminuyeron.

Estos resultados sugieren una competencia entre el  $CO_2$  y el  $O_2$  por ocupar sitios sobre la superficie de las muestras. Luego, entre  $150$  y  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , las muestras no presentan variaciones en el peso. A  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , todos los termogramas muestran una pérdida de peso, entre 1.5 y 2.0 % en peso en función de la relación molar de  $CO_2-O_2$ . Estos resultados pueden explicarse por la presencia de hidroxilos, los cuales ya habían sido identificados durante la caracterización térmica de los materiales (sección 3.1.3).

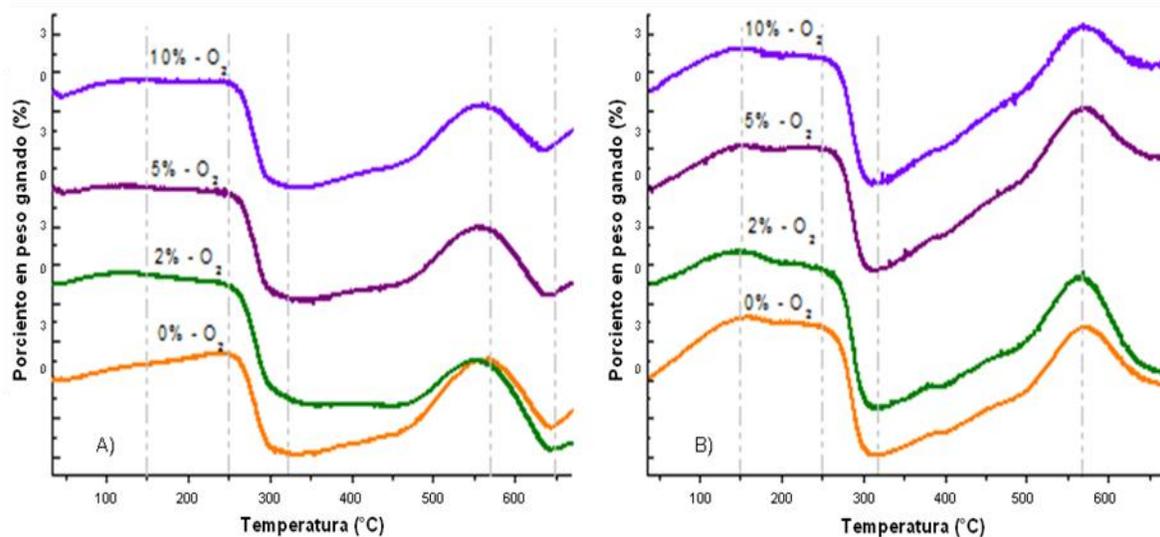


Figura 3.6. Termogramas dinámicos de las muestras  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (A) y  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  (B), utilizando diferentes mezclas de  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$  (100-0, 98-2, 95-5 y 90-10 % vol.).

Posteriormente, el proceso de carbonatación fue evidente entre 320 y 570 °C. La muestra sin potasio gana alrededor del 0.3 % en peso, independientemente de la mezcla de gases. Para la muestra con K, el comportamiento varió. El peso ganado aumento en función del contenido de oxígeno, de la siguiente manera: 0.67, 0.69, 0.83 y 0.81 % en peso, de acuerdo al los porcentajes de volumen de  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$  de 100-0, 98-2, 95-5 y 90-10 % vol., respectivamente. Este resultado es importante, ya que refleja que existe una mayor absorción de  $\text{CO}_2$  a pesar de que el oxígeno parece competir con las moléculas de  $\text{CO}_2$  por ocupar sitios sobre las partículas de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ . Por lo tanto, se podría proponer que la presencia de  $\text{O}_2$  en el flujo de gases debe contribuir positivamente a la absorción del  $\text{CO}_2$ . Finalmente, a temperaturas superiores a 570 ° C todos los termogramas mostraron una pérdida de peso que se atribuye al proceso de descarbonatación. Sin embargo, para la muestra sin potasio se puede observar que a partir de 650 °C se activa nuevamente la carbonatación de las muestras.

En la Figura 3.7 se muestra el comportamiento, cualitativo al realizar experimentos dinámicos, del porcentaje ganado en peso al adicionar oxígeno al flujo del gas. Para la muestra sin potasio se observa una caída del porcentaje en peso al adicionar 2% vol. de  $O_2$ . Este comportamiento se puede atribuir a la competencia de ambos gases ( $CO_2$  y  $O_2$ ) por ocupar los sitios de la superficie del cerámico. Sin embargo, al adicionar mas oxígeno existe una ganancia en peso, esto se puede atribuir a que se activan los procesos difusivos favoreciendo la absorción de  $CO_2$ . Mientras que el comportamiento de la muestra con potasio, si bien debe de existir la misma competencia por esos sitios la presencia de K favorece la captura de  $CO_2$  al adicionar oxígeno al flujo de gas.

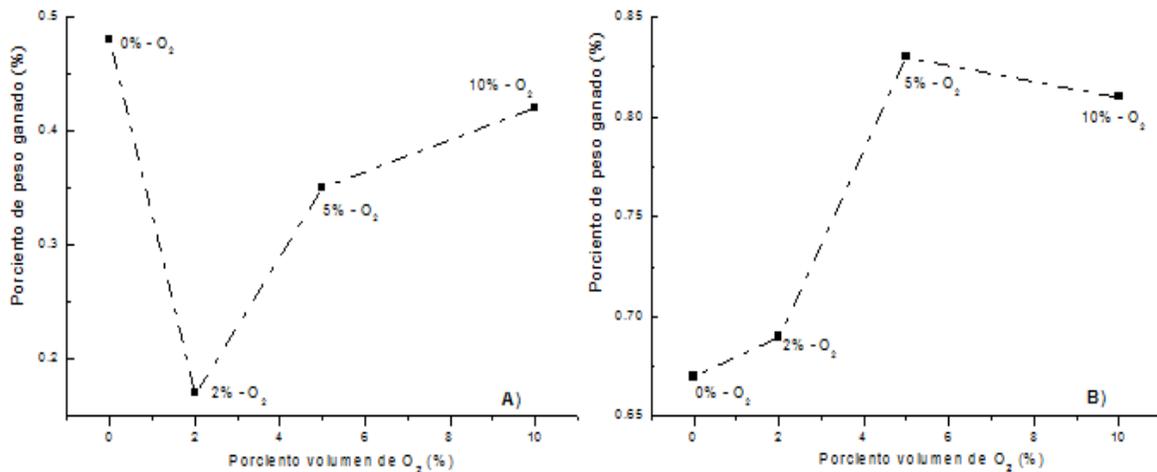


Figura 3.7. Comportamiento, cualitativo, del porcentaje ganado en peso al adicionar oxígeno al flujo del gas de las muestras  $Li_2ZrO_3$  (A) y  $K-Li_2ZrO_3$  (B).

Como la muestra con potasio mostró una mayor absorción de  $\text{CO}_2$  y como la estructura y morfología de las muestras no presentan ninguna variación significativa, los experimentos isotérmicos sólo se realizaron a la muestra del  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ . Además, de que en la literatura se fundamenta que el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  es mejor captor de  $\text{CO}_2$  que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , debido a la formación de la capa fundida de carbonatos que promueve una mayor captura de  $\text{CO}_2$ , como ya se menciona en la sección de antecedentes.<sup>42</sup>

Por lo tanto, con el fin de analizar más a fondo el efecto de la presencia de oxígeno en el flujo de gas, diferentes experimentos isotérmicos se realizaron en la muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ . Las isoterma de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  con 100% en volumen de  $\text{CO}_2$  se presentan en la Figura 3.7-A. A tiempos cortos, la absorción de  $\text{CO}_2$  aumenta en función de la temperatura (ver diagrama insertado en la Figura 3.7-A). Estos resultados indican una mayor reactividad de la superficie de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  cuando la temperatura aumenta. Sin embargo, el comportamiento de absorción de  $\text{CO}_2$  varió a tiempos largos. Entre 420 y 460 °C, la absorción de  $\text{CO}_2$  aumentó de manera exponencial en función de la temperatura, absorbiendo hasta 4.0 % de su peso después de 11000 segundos a 460 °C. Después de eso, la absorción total de  $\text{CO}_2$  disminuye en función de la temperatura. Si bien, la muestra tratada a 480 °C absorbe 3.9 % en peso, la muestra tratada a 520 °C únicamente absorbe 1.7 % en peso. Estos resultados indican claramente que la desorción de  $\text{CO}_2$  se empezó a producir a altas temperaturas (480-520 °C).<sup>43</sup> Entonces, a estas condiciones térmicas, el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  absorbe  $\text{CO}_2$ , pero al mismo tiempo, el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  producido durante la captura de  $\text{CO}_2$  debe descomponerse y desorber  $\text{CO}_2$ . De hecho, el proceso de desorción debe ser más lento, cinéticamente que el proceso de absorción, debido a que la isoterma no alcanzó el equilibrio.

<sup>42</sup> **A)** Nakagawa, K.; Ohashi, T. *Electrochem.* 67 (1999) 618. **B)** Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41. **B)** Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6696. **C)** Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Tech.* 37 (2003) 1999.

<sup>43</sup> Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1344.

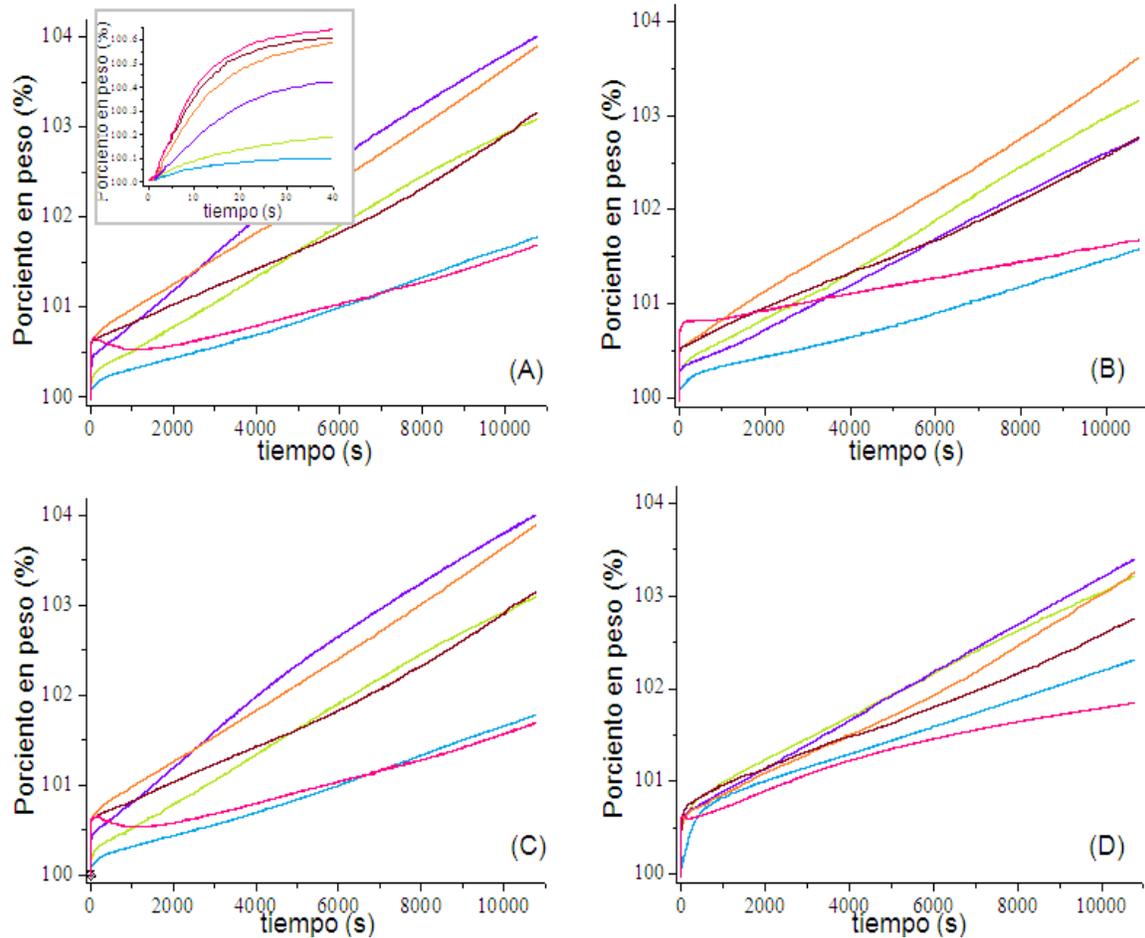


Figura 3.7. Termogramas isotérmicos de la muestra de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , obtenidos al usar diferentes porcentajes volumétricos de  $\text{CO}_2\text{-O}_2$ : (A) 100-0; (B) 98-2; (C) 95-5 y (D) 90-10 % a diferentes temperaturas; 420 (●), 440 (●), 460 (●), 480 (●), 500 (●) y 520 (●) °C.

Comportamientos similares se observaron en las demás series de isoterma obtenidas con 98-2, 95-5 y 90-10 % volumen de  $\text{CO}_2\text{-O}_2$  (Figuras 3.7-B, -C y -D). En todos estos casos, el decremento de absorción de  $\text{CO}_2$  se detectó a partir de los 480 °C, como en la muestra anterior. Por lo tanto, la adición de oxígeno en la mezcla de gases no modificó ni la temperatura a la cual el proceso de desorción se activa, ni la cantidad de  $\text{CO}_2$  absorbido a tiempos largos. Para profundizar en el análisis de la absorción de  $\text{CO}_2$  en presencia de oxígeno, cada una de las isotermas obtenidas se ajustaron a modelos matemáticos de doble (ecuación 3.1)

o triple exponencial (ecuación 3.2), debido a que ocurren dos o tres procesos diferentes:

- a) Proceso 1: Absorción de CO<sub>2</sub> generada directamente sobre la superficie de las partículas del K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.
- b) Proceso 2: Una vez que se ha formado la capa externa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, la absorción de CO<sub>2</sub> es cinéticamente controlada por procesos difusivos.
- c) Proceso 3: Desorción de CO<sub>2</sub>.

Por lo tanto, en aquellos casos donde se presentó el proceso de desorción de CO<sub>2</sub>, el modelo matemático utilizado fue el de triple exponencial. De lo contrario, las isothermas fueron ajustadas a una doble exponencial.<sup>44</sup>

$$y = A\exp^{-k_1t} + B\exp^{-k_2t} + D \quad (\text{ecuación 3.1})$$

$$y = A\exp^{-k_1t} - B\exp^{-k_2t} + C\exp^{-k_3t} + D \quad (\text{ecuación 3.2})$$

donde  $y$  representa el porcentaje en peso de absorción de CO<sub>2</sub>,  $t$  es el tiempo,  $k_1$  es la constante exponencial para la absorción directa de CO<sub>2</sub> sobre la superficie de las partículas Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>,  $k_2$  es la constante exponencial para la absorción de CO<sub>2</sub> controlada cinéticamente por procesos de difusión y  $k_3$  es la constante exponencial de desorción de CO<sub>2</sub>. Además, los factores pre-exponenciales A, B y C indican los intervalos en los que cada etapa controla el proceso de absorción-desorción de CO<sub>2</sub> y la constante D indica la ordenada al origen. Como resultado de los ajustes matemáticos se obtuvieron tres diferentes tipos de constantes,  $k_1$  (absorción directa),  $k_2$  (absorción controlada cinéticamente por procesos difusivos) y  $k_3$  (desorción). Los valores de las constantes se presentan en la Tabla 3.1. En esta tabla se observa que los valores de las constantes de absorción directa de CO<sub>2</sub> ( $k_1$ ) son por lo menos de dos órdenes de magnitud mayores que los valores de las constantes de absorción de CO<sub>2</sub> controlada cinéticamente por los procesos

<sup>44</sup> **A)** Antolini, E.; Ferretti, M. J. *Solid State Chem.* 117 (1995) 1. **B)** Sata, T.; Uchida, Y. *Yogyo Kyokai Shi.* 79 (1971) 110. **C)** Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6520. **D)** Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 6919. **E)** Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer H. *Chem. Mater.* 20 (2008) 7171. **F)** Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2310.

de difusión ( $k_2$ ), de acuerdo con la literatura<sup>6</sup>. Esto significa que el proceso de difusión es el paso limitante en el proceso total de captura de CO<sub>2</sub>. Por otra parte, los valores de las constantes del proceso de desorción ( $k_3$ ), son más pequeñas que  $k_1$ . Por lo tanto, la absorción es, en promedio, 20 veces más favorecida que el proceso de desorción. Por otra parte, al variar la relación de volumen de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, no se observaron diferencias significativas entre las distintas constantes. Por lo tanto, la adición de oxígeno en el flujo de gas, aparentemente, no modifica cinéticamente ninguno de los tres procesos.

Tabla 3.1. Valores de las constantes cinéticas de los procesos de absorción de CO<sub>2</sub> directa ( $k_1$ ), absorción de CO<sub>2</sub> controlada cinéticamente por procesos difusivos ( $k_2$ ) y desorción de CO<sub>2</sub> ( $k_3$ ), variando la temperatura y con diferentes mezclas de gases de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

	100 % CO <sub>2</sub>			98 % CO <sub>2</sub>		
Temperatura (°C)	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
<b>420</b>	0.06011	6.17E-6	—	0.01516	6.01E-6	—
<b>440</b>	0.04468	4E-5	—	0.02448	2E-5	—
<b>460</b>	0.05632	5E-5	—	0.05518	3E-5	—
<b>480</b>	0.07018	8E-5	7E-5	0.07942	3E-5	—
<b>500</b>	0.09339	1E-4	1E-4	0.11254	4E-5	2.6E-4
<b>520</b>	0.09574	9.9E-4	6E-5	0.0567	6E-5	1.1E-4

	95 % CO <sub>2</sub>			90 % CO <sub>2</sub>		
Temperatura (°C)	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
<b>420</b>	0.00182	4E-5	—	0.00437	2E-5	—
<b>440</b>	0.02806	4E-5	—	0.01183	3E-5	—
<b>460</b>	0.04408	4E-5	—	0.02902	3E-5	—
<b>480</b>	0.06336	3E-5	—	0.05853	4E-5	—
<b>500</b>	0.05115	5E-5	—	0.06367	4E-5	1.5E-4
<b>520</b>	0.06134	8E-5	8.08E-3	0.10513	8E-5	4E-5

Con el fin, de conocer la dependencia de la reacción de absorción de CO<sub>2</sub> y el proceso de difusión con la temperatura, las constantes cinéticas obtenidas a partir de las isothermas se ajustaron al modelo de Eyring (ecuación 3.3), para determinar las entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) de los diferentes procesos. Este modelo cinético fue seleccionado ya que puede ser utilizado en sistemas heterogéneos (sólido-gas).

$$\ln(k/T) = -(\Delta H^\ddagger/R)(1/T) + \ln E + \Delta S^\ddagger/R \quad (\text{ecuación 3.3})$$

donde, k es la constante de velocidad, E representa el cociente entre la constante de Boltzmann y la constante de Planck, R es la constante de los gases,  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  son la entalpía y la entropía de activación, respectivamente.

En las Figuras 3.8-A y -B se ilustra el efecto de la temperatura sobre las constantes de velocidad en los procesos de absorción directa y absorción cinéticamente controlada por procesos difusivos, al variar la relación de volumen de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> para el K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Las gráficas de  $\ln(k/T)$  vs  $1/T$  describen tendencias lineales, por lo que fue posible calcular las entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) para los distintos procesos.

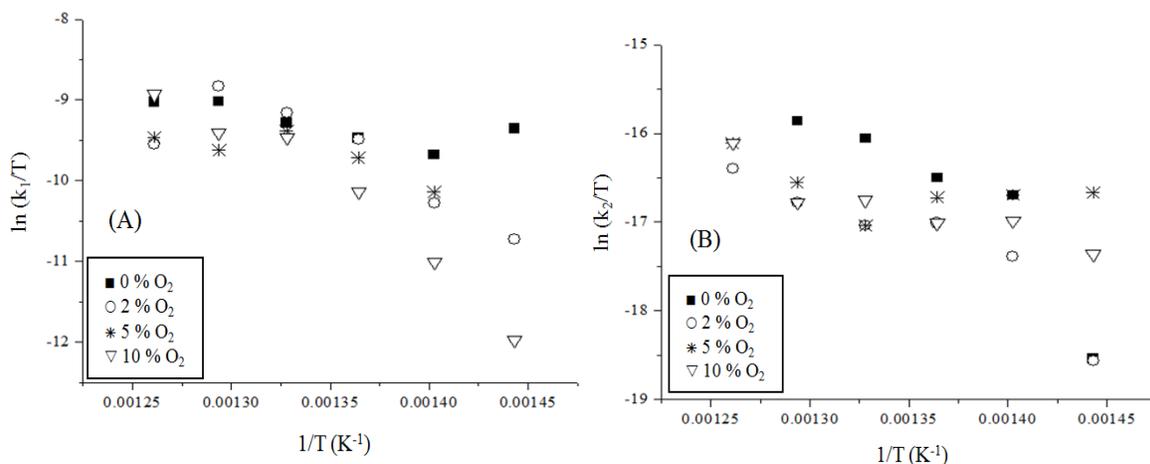


Figura 3.8. Efecto de la temperatura sobre las constantes de velocidad  $k_1$  (A) y  $k_2$  (B) al variar la relación de volumen de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> para la muestra K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Cuando la absorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  se realizó en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  (100% en volumen de  $\text{CO}_2$ ), las  $\Delta H^\ddagger$  obtenidas fueron de 5.8 y 43 kJ/mol para la reacción de absorción de  $\text{CO}_2$  directa y para la absorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivos, respectivamente. Así que la absorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivos resulta ser mucho más dependiente de la temperatura que el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  directo. Sin embargo, al adicionar oxígeno a los flujos de gas, esta tendencia cambió notablemente. Para un flujo de 98-2 % volumen de  $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ; los dos valores de  $\Delta H^\ddagger$  resultaron ser similares: 16.9 kJ/mol para la reacción de absorción de  $\text{CO}_2$  directa y 19.9 kJ/mol para la absorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivos. Aquí, se observan dos efectos diferentes, un incremento significativo de la dependencia con la temperatura de la absorción de  $\text{CO}_2$  directa, y quizás el efecto más importante, una disminución de la dependencia con la temperatura para la absorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivos. El aumento de la dependencia con la temperatura de la absorción de  $\text{CO}_2$  directa puede ser explicado en términos de la saturación de la superficie de las partículas de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , dado que las moléculas de  $\text{O}_2$  presentes en el gas, compiten con las moléculas de  $\text{CO}_2$  por sitios sobre la superficie de la partícula. Sin embargo, la característica más importante corresponde a la disminución de la dependencia con la temperatura para la absorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivo. En este caso, como la absorción de  $\text{CO}_2$  es controlada a través de los procesos que ocurren en el volumen (difusión) de las partículas, no se puede atribuir a la misma competencia de adsorción de  $\text{O}_2$ . Por lo tanto, la presencia del oxígeno debe cambiar los procesos de difusión en el volumen, lo cual está directamente relacionado con el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$ . El proceso de carbonatación implica que dos átomos de litio y uno de oxígeno, del cerámico ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ), reaccionan con el  $\text{CO}_2$  para producir  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ver reacción 1). En otras palabras, el proceso de difusión no sólo corresponde a los átomos de litio, sino también a 1/3 de los átomos de oxígeno pertenecientes al cerámico. En los primeros momentos de la absorción del  $\text{CO}_2$ , los átomos de litio y

oxígeno, que están en la superficie del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  reaccionan con el  $\text{CO}_2$  originando la reacción directa. Sin embargo, una vez que se forma la capa fundida de carbonatos, los átomos de litio y oxígeno deben difundir, desde el volumen hacia la superficie del cerámico, a fin de continuar la absorción de  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, si el flujo de gas contiene oxígeno, la difusión de este elemento podría ser reducida, o incluso no necesaria. Esto puede explicar por qué este proceso resulta menos dependiente de la temperatura. Estas interpretaciones fueron confirmadas al aumentar el contenido de oxígeno a 95-5 y 90-10% en volumen de  $\text{CO}_2\text{-O}_2$ , respectivamente. En esos casos, mientras que los valores de  $\Delta H^\ddagger$  de la reacción de  $\text{CO}_2$  directa continuaron aumentando (30.1 y 32.6 kJ / mol), los valores de  $\Delta H^\ddagger$  para la absorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivos disminuyeron a 4.3 y 11.0 kJ/mol. La Figura 3.9 muestra gráficamente las tendencias obtenidas para los valores de  $\Delta H^\ddagger$  en función de la concentración de oxígeno en el gas de flujo.

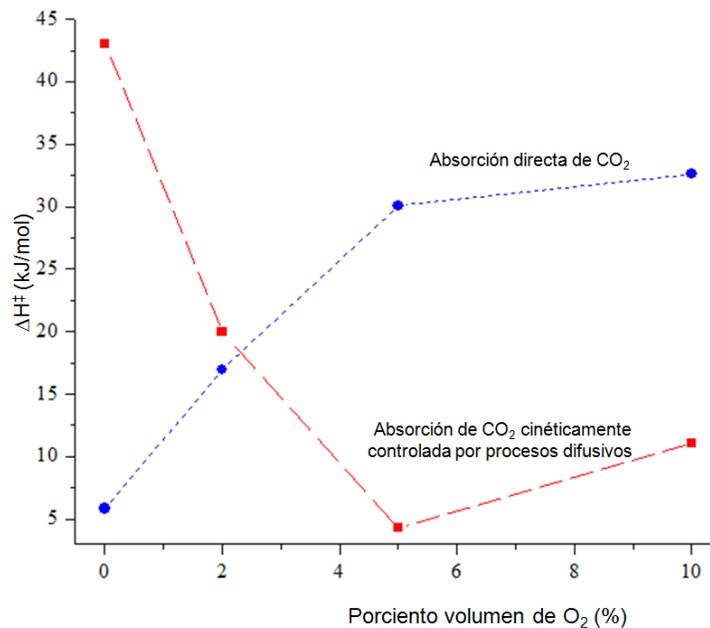


Figura 3.9. Entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) en función del contenido de oxígeno en la mezcla de gases, para los distintos procesos de absorción directa ( $k_1$ ) y absorción cinéticamente controlada por procesos difusivos ( $k_2$ ), para la muestra K- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

### 3.2.2 EFECTO DE LA PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA EN EL PROCESO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>.

#### 3.2.2.1 EFECTO DEL VAPOR DE AGUA

Inicialmente, con el fin de dilucidar exclusivamente el efecto del agua sobre las partículas del zirconato de litio, se realizaron isotermas de sorción y desorción de vapor de agua usando N<sub>2</sub> como gas de arrastre, en ambos cerámicos (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). En la Figura 3.10 se presentan las isotermas de sorción y desorción de agua en ambas muestras a una temperatura de 80 °C y con un barrido de humedad relativa de 0 a 80 y de 80 a 0 % a 0.5 %/min. Los resultados presentan diferencias muy importantes entre las dos muestras. Si bien, la muestra de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta un proceso de sorción y desorción de agua bien definido, la muestra de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> prácticamente no capturó agua. Sabiendo que la superficie y tamaño de partícula de ambas muestras son muy similares, este comportamiento puede explicarse exclusivamente en términos de las propiedades hidrofílicas del potasio. Por lo tanto, al igual que en el análisis anterior, todos los experimentos siguientes se llevaron a cabo sólo en la muestra K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, ya que esta muestra fue la única que presenta propiedades interesantes de sorción de agua

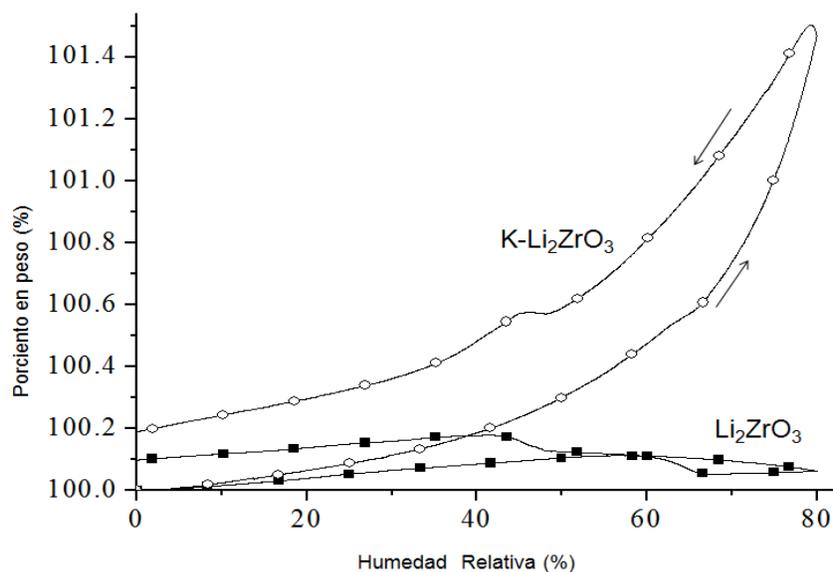


Figura 3.10. Isothermas de sorción y desorción de agua de las muestras de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, generadas a 80 °C en atmósfera de N<sub>2</sub>.

La Figura 3.11, muestra diferentes isothermas de sorción y desorción de vapor de agua para la muestra K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, variando la temperatura. En estos casos, y según la clasificación de la IUPAC, todas las isothermas de sorción de agua presentan curvas de tipo III.<sup>45</sup> De hecho, estas isothermas son comúnmente obtenidas en sistemas donde las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son considerablemente más débiles, en comparación con las interacciones adsorbato-adsorbato. Además, aunque todas las isothermas presentan un ciclo de histéresis, se observaron dos comportamientos diferentes durante el proceso de desorción.

En los experimentos realizados a 30 y 40 °C, el ciclo de la histéresis se estrecha, hasta prácticamente cerrarse. Este comportamiento sugiere que los procesos de sorción y desorción de agua son totalmente reversibles. Además, el incremento máximo de peso, a 80% de humedad relativa, es prácticamente el mismo (1.3 % en peso), para ambas condiciones térmicas. Entonces, es de suponer que el

<sup>45</sup> McCash, E. M. *Surface Chemistry*, Oxford press (2002).

proceso observado fue la adsorción de agua sobre la superficie de las partículas de  $K-Li_2ZrO_3$ .

Por otra parte, para las muestras tratadas a 50 °C ó temperaturas más altas, el ciclo de histéresis no cierra. En este caso, las muestras presentaron una ganancia de peso después del proceso de desorción. Estos resultados sugieren que no sólo se llevó a cabo la adsorción de agua, sino también tuvo lugar un proceso químico; en otras palabras una absorción. La absorción se podría atribuir a un proceso de hidroxilación en la superficie del  $K-Li_2ZrO_3$ .

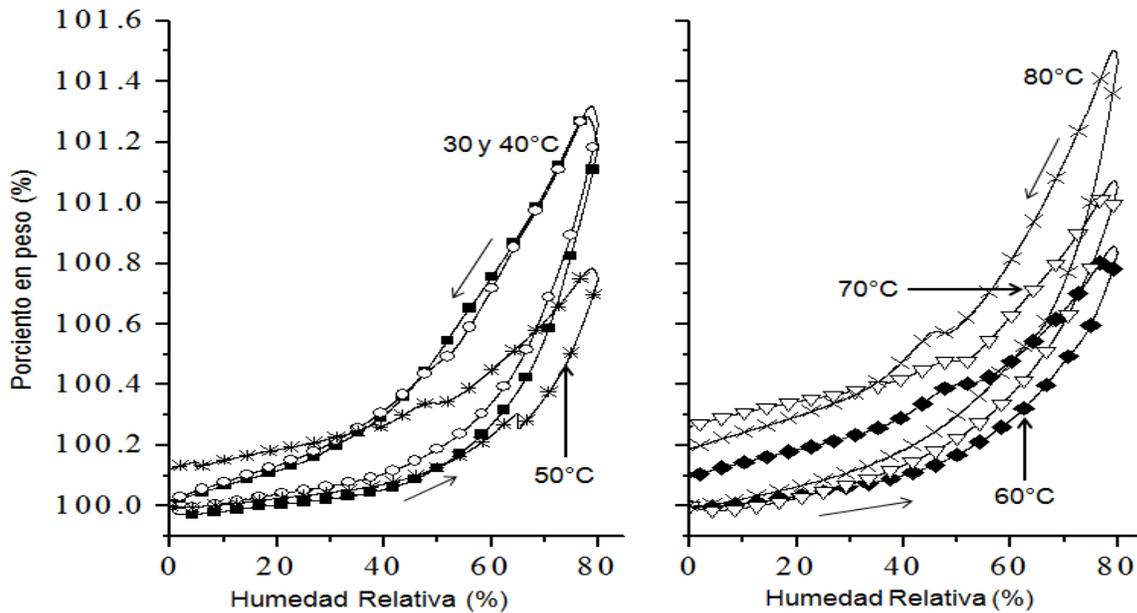


Figura 3.11. Isothermas de sorción y desorción de vapor de agua para la muestra  $K-Li_2ZrO_3$ , a diferentes temperaturas (30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C) en atmósfera de  $N_2$ . Las flechas laterales indican el sentido de las isothermas.

Un análisis más detallado de las isothermas indica que las muestras atrapan diferentes cantidades de agua en función de la temperatura. Entre 30 y 40 °C, las muestras prácticamente no mostraron ninguna variación significativa cuando la humedad relativa se incrementó hasta un 80 % (1.3 %). Sin embargo, cuando la temperatura se incrementó a 50 °C, la tendencia de las moléculas de agua de ser atrapadas se hizo menos pronunciada. Esto sugiere una condensación de agua más débil, lo que puede atribuirse a un incremento en la razón de evaporación debido a la temperatura. Por el contrario, las isothermas realizadas a 60, 70 y 80 °C no siguieron esta tendencia. En esos casos, el agua atrapada aumento nuevamente, en función de la temperatura. Este comportamiento tiene que ser explicado por la presencia de los diferentes procesos, en estas condiciones específicas. A medida que las curvas de sorción y desorción no cerraron, se sugirió anteriormente que no únicamente la adsorción de agua se llevó a cabo, sino también tuvo lugar una reacción química, por lo que ocurrió un proceso de absorción. Sin embargo, el agua absorbida no puede explicar por completo el aumento total de peso durante el incremento de humedad relativa. No obstante, una modificación química en la superficie puede favorecer una mayor adsorción de agua, incluso a temperaturas más altas.

Además, cabe mencionar que la mayoría de las isothermas presentan dos diferentes pérdidas de peso durante la etapa de desorción. La primera se presentó entre el 77 y el 48 % de humedad relativa, mientras que la segunda inició alrededor del 43 % de humedad relativa. La primera pérdida de peso se puede explicar como la evaporación espontánea de agua condensada situada en la superficie de las partículas, y el segundo proceso debe corresponder a la evaporación de agua ubicada en espacios intersticiales entre las partículas.

Un segundo grupo de muestras de  $K-Li_2ZrO_3$  se evaluó fijando la humedad relativa y aumentando la temperatura en 1 °C/min (Figura 3.12). En estos casos, la mayoría de las curvas presentan el mismo comportamiento. En un principio, tan pronto como se establece la humedad relativa, todas las curvas presentan una

ganancia de peso, que se atribuye a la adsorción de agua. Por supuesto, la cantidad de agua adsorbida, aumenta en función de la humedad relativa, de 0.02 a 0.1 % en peso para las muestras tratadas a 30 y 70 % de humedad relativa, respectivamente. Después de este proceso inicial, las muestras presentaron dos diferentes aumentos de peso, que puede atribuirse a una mezcla de adsorción y absorción de agua. Estos dos procesos ocurrieron entre 32 y 55 °C en el primer caso, y a una temperatura igual o mayor a los 60 °C en el segundo caso. El primer proceso puede atribuirse principalmente a la adsorción de agua, mientras que el segundo debe corresponder básicamente a una reacción química entre el agua y la superficie de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ ; en otras palabras a una absorción. El doble proceso se propone, porque si el agua se adsorbe únicamente, a temperaturas más altas debería existir una disminución de peso, debido a la evaporación del agua. En cambio, como el peso se incrementó, incluso a altas temperaturas, la reacción del agua es más probable cuando aumenta la temperatura. De hecho, la muestra tratada con el 70 % de humedad relativa, es un caso extremo, que cualitativamente confirma esta hipótesis. En este caso, el termograma presenta, inicialmente, un incremento exponencial de peso hasta los 62-63 °C. Este incremento de peso puede ser atribuido a una mezcla de agua adsorbida y absorbida. Luego, entre 63 y 75 °C, se puede observar una abrupta pérdida de peso de alrededor del 50 % del peso total previamente ganado. Este proceso debe corresponder a la evaporación del agua adsorbida. Cabe mencionar, que alrededor del 50 % del peso inicial ganado corresponde al agua adsorbida. Por último, el termograma continuó mostrando un incremento de peso en función de la temperatura, que debe corresponder a la absorción de agua.

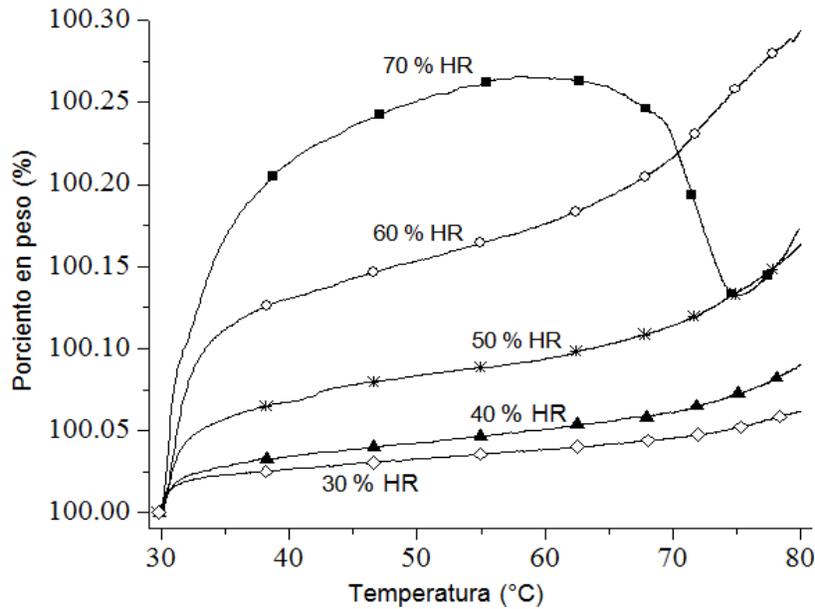
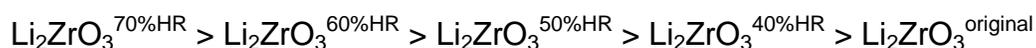


Figura 3.12. Termogramas dinámicos de agua adsorbida y absorbida en muestras de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , variando la humedad relativa (30, 40, 50, 60 y 70 % de HR), en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

Con el fin de analizar los productos de hidratación obtenidos durante los procesos de sorción de  $\text{H}_2\text{O}$ , la muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  fue tratada isotérmicamente a diferentes temperaturas y humedades relativas. Posteriormente, los productos de éste proceso fueron caracterizados mediante las técnicas de ATG y FTIR.

Diferentes muestras, hidratadas térmicamente, así como la muestra original (sin ningún tratamiento) de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , fueron analizadas por ATG. En la Figura 3.13, se presentan los termogramas de la muestra original de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  y las muestras tratadas a una temperatura de 60 °C y humedades relativas de 40, 50, 60 y 70 %. Es evidente que, si bien todas las muestras presentan una tendencia similar; las condiciones de temperatura y humedad relativa a las que fueron tratadas cada una de ellas durante los experimentos de sorción de  $\text{H}_2\text{O}$ , modifica la pérdida de peso (Figura 3.13-A). En un principio, la muestra original no pierde peso entre la temperatura ambiente y 100 °C y todas las demás presentan una pérdida de peso de alrededor de 0.15-0.2%, que se debe al agua adsorbida. En seguida, entre 100

y 215 °C, cada muestra pierde diferentes porcentajes de peso, que en este caso puede ser atribuido a un proceso de deshidroxilación (Zr-OH)<sup>46</sup>. La cantidad de peso perdido para cada muestra fue: 0.3, 0.6, 0.8, 1.3 y 1.4 % en peso de la muestra original y las muestras tratadas a 40, 50, 60 y 70 % de HR, respectivamente. Cuando la temperatura se incrementó de 235 a 350 °C las muestras presentaron una tercera pérdida de peso se puede atribuir a un segundo proceso de deshidroxilación, en este caso debido a las especies de Li-OH producidas durante la reacción del agua con el cerámico<sup>47</sup>. Cabe mencionar que de acuerdo con el peso perdido en estos dos procesos térmicos, la hidroxilación de litio parece tener prioridad sobre la hidroxilación de zirconio. Finalmente, a temperaturas superiores a los 400 °C, se observó un proceso de descarbonatación. Debido a que las muestras presentaban carbonatos desde el inicio de los experimentos (como puede verse en la muestra original), y el resto de ellos pudieron ser atrapados del medio ambiente durante el proceso de sorción de agua. Es evidente que la pérdida de peso varía en función de los grupos hidroxilo y carbonato formados, de la siguiente manera:



Esto implica que incluso la muestra de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sin ningún tipo de tratamiento, ya poseía algunos grupos hidroxilo y carbonato sobre la superficie de sus partículas, debido al contacto de estas con la atmósfera. Adicionalmente, se presentan algunas de las curvas de DTG (Figura 3.13-B), en donde se puede observar que para la muestra tratada a 60 % HR, las temperaturas promedio de todos los

<sup>46</sup> **A)** Ali, A. A. M.; Kaki, M. I. *Thermochim. Acta.* 17 (1999) 336. **B)** Ali, A. A. M.; Kaki, M. I. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 81 (1998) 139.

<sup>47</sup> **A)** Choi, K. S.; Yeon, J. W.; Park, Y. S.; Ha, Y. K.; Han, S. H.; Song, K. *J. Alloys Comp.* 486 (2009) 824. **B)** Veliz-Enriquez, M. Y.; Gonzalez, G.; Pfeiffer, H. *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 2485.

procesos se desplazan ligeramente hacia temperaturas más altas con respecto a la curva de DTG de la muestra original, lo que puede atribuirse simplemente a factores cinéticos debido a la presencia de una mayor cantidad de las diferentes especies. Algo más que se puede señalar de estos termogramas, es que la muestra contiene potasio, lo cual debió de haber contribuido a los procesos de hidroxilación y carbonatación detectados por el ATG, como se mencionó y discutió previamente en la Figura 3.4. Sin embargo, como el contenido de potasio es muy bajo, no fue posible detectar específicamente estas señales térmicas.

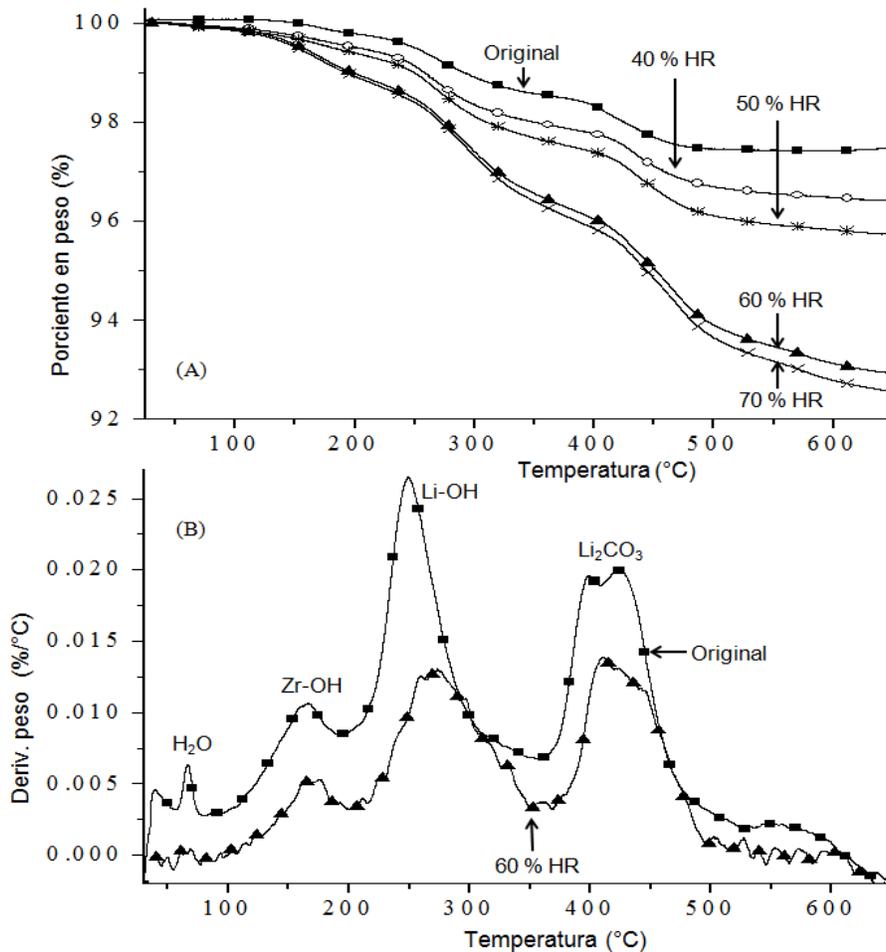


Figura 3.13. Termogramas del análisis de ATG (A) y DTG (B) de las muestras de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> después de diferentes tratamientos de humedad realizados a 60 °C.

Los espectros de FTIR (Figura 3.14) mostraron la presencia de diferentes bandas de absorción características de los enlaces de zirconio-oxígeno y litio-oxígeno, así como las especies de hidroxilo y carbonato, que se encuentran localizadas sobre la superficie de las partículas. El análisis FTIR se realizó a diferentes muestras tratadas a 70 ° C, variando la humedad relativa. En general, la muestra K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, antes y después de los tratamientos de temperatura y humedad, presentan espectros de FTIR similares. Inicialmente, entre 400 y 600 cm<sup>-1</sup>, las tres diferentes bandas que se presentan corresponden a las vibraciones de las especies Li-O (431 y 476 cm<sup>-1</sup>) y Zr-O (530 cm<sup>-1</sup>).<sup>48</sup> Las bandas producidas a 730, 860 y 1443 cm<sup>-1</sup> corresponden al Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.<sup>49</sup> Como se mencionó anteriormente, el carbonato de litio fue producido por el contacto de la muestra con el medio ambiente, antes y después de los tratamientos de temperatura y humedad. Por último, la presencia de vibraciones de flexión del Li-OH (1035 cm<sup>-1</sup>) y Zr-OH (1146 y 1197 cm<sup>-1</sup>)<sup>50</sup> fueron determinadas entre 1000 y 1200 cm<sup>-1</sup>.<sup>51</sup> Cabe señalar que las bandas correspondientes a Zr-OH crecen después de los tratamientos de temperatura y humedad, lo que sugiere que la temperatura induce su formación. Por lo tanto, los resultados del análisis de FTIR y ATG confirmaron la presencia de especies hidroxilo y carbonato sobre la superficie de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, que se formaron durante o después de los tratamientos de temperatura y humedad.

<sup>48</sup> **A)** Zhang, B.; Nieuwoudt, M.; Easteal, A. J. *J. Amer. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1927. . **B)** Ravikrishna, R.; Green, R.; Valsaraj, K. T. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 34 (2005) 111.

<sup>49</sup> **A)** Zhang, B.; Nieuwoudt, M.; Easteal, A. J. *J. Amer. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1927. . **B)** Zhang, D. R.; Liu, H. L.; Jin, R. H.; Zhang, N. Z.; Liu, Y. X.; Kang, Y. S. *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 92.

<sup>50</sup> **A)** Ali, A. A. M.; Kaki, M. I. *Thermochim. Acta.* 17 (1999) 336. **B)** Ali, A. A. M.; Kaki, M. I. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 81 (1998) 139.

<sup>51</sup> Wilmarth, W. R.; Walker, D. D.; Fondeur, F. F.; Fink, S. D.; Mills, J. T.; Dukes, V. H.; Croy, B. H. *WSRC-TR-2001-00221* (2001).

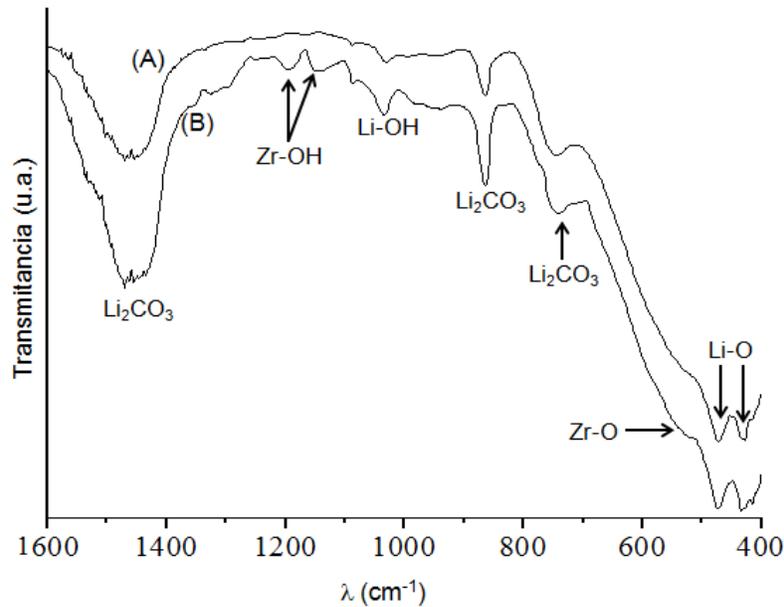


Figura 3.14. Espectros FT-IR de la muestra de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> después de diferentes tratamientos de temperatura y humedad: (A) muestra original de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y (B) muestra de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tratada a 70 °C y 70% de HR.

### 3.2.2.2 EFECTO DEL VAPOR DE AGUA EN EL PROCESO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

Después del análisis de sorción de agua sobre la muestra de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, en una atmósfera de N<sub>2</sub>, se realizaron experimentos similares, pero ahora en una atmósfera de CO<sub>2</sub>. Las isotermas de sorción y desorción de agua se presentan en la Figura 3.15. Como en el caso de N<sub>2</sub>, las curvas de sorción presentan isotermas de tipo III<sup>52</sup>. Sin embargo, las variaciones de peso, utilizando CO<sub>2</sub>, fueron

<sup>52</sup> McCash, E. M. *Surface Chemistry*, Oxford press, (2002).

superiores que las observadas con  $N_2$  (Figura 3.10). El peso total ganado, en cualquier condición de temperatura y humedad relativa fue siempre por lo menos de un orden de magnitud mayor con el flujo de  $CO_2$ . Además, el peso total ganado, aumenta en función de la temperatura. Por último, en estos casos, el ciclo de histéresis no se cierra. A partir de estos resultados, se puede suponer que la reactividad en la superficie del  $K-Li_2ZrO_3$  aumenta considerablemente con la adición de  $CO_2$ .

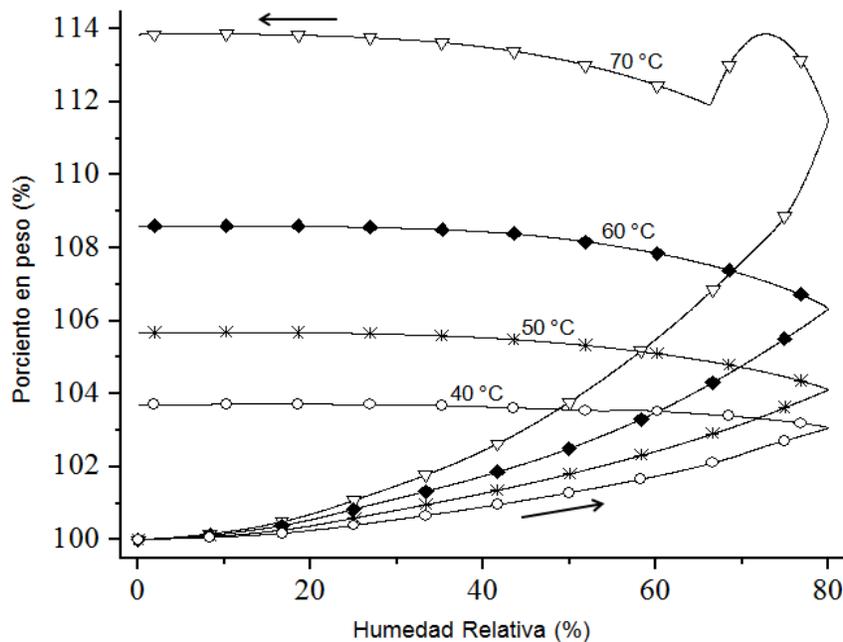


Figura 3.15. Isotermas de sorción y desorción de agua de la muestra  $K-Li_2ZrO_3$ , generada a diferentes temperaturas (40, 50, 60 y 70 ° C), en atmósfera de  $CO_2$ .

De nuevo, como en el caso de  $N_2$ , se evaluó un segundo grupo de muestras  $K-Li_2ZrO_3$  fueron evaluadas fijando la humedad relativa y aumentando la temperatura en 1 °C/min, pero ahora en una atmósfera de  $CO_2$  (Figura 3.16). Todas las curvas, que contienen  $CO_2$  y vapor de agua, presentan comportamientos similares. En un

principio, tan pronto como se establece la humedad relativa, todas las curvas presentan una ganancia de peso, lo cual fue atribuido a la adsorción de agua. La cantidad de agua adsorbida, aumenta en función de la humedad relativa desde 0.4 a 0.7 % en peso para las muestras tratadas a 40 y el 70 % HR, respectivamente. Después de este proceso inicial, las muestras presentaron un incremento constante de peso en función de la temperatura, y la cantidad final de peso ganado, aumento en función de la humedad relativa.

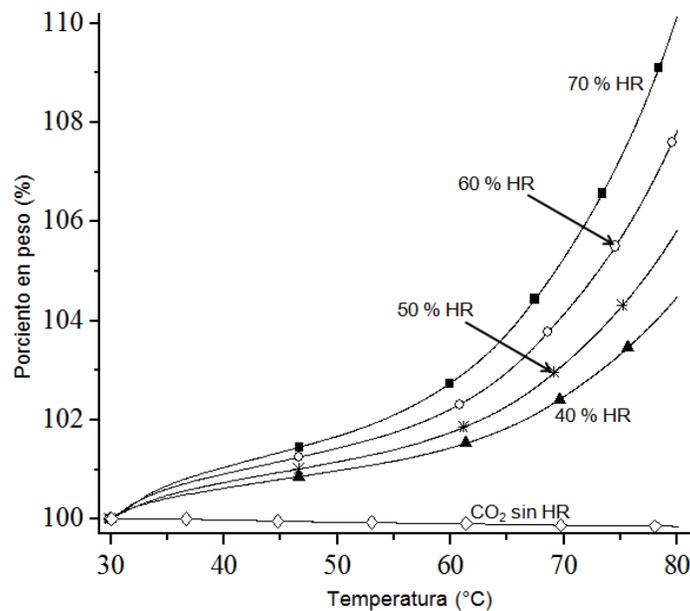


Figura 3.16. Termogramas de la sorción de agua y CO<sub>2</sub> sobre la muestra de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, variando la humedad relativa (40, 50, 60 y 70 % HR), en atmósfera de CO<sub>2</sub>. La curva etiquetada CO<sub>2</sub> sin HR, corresponde a una muestra tratada térmicamente en un flujo de CO<sub>2</sub> sin la presencia de H<sub>2</sub>O.

Aunque es bien sabido que el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  sólo es capaz de capturar  $\text{CO}_2$  a temperaturas superiores a los  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>53</sup> la curva final de la Figura 3.16 presenta el caso donde se usa una atmósfera de  $\text{CO}_2$  sin la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ . Como puede verse, en estas condiciones el peso ganado fue insignificante, en comparación con las muestras tratadas con  $\text{H}_2\text{O}$ . De todos estos experimentos el resultado más importante es el hecho de que la presencia de  $\text{CO}_2$  como gas de arrastre produce un muy importante incremento en el peso total ganado, en comparación con los mismos experimentos realizados con  $\text{N}_2$ . Las diferencias observadas se pueden atribuir a que la reacción del sistema ocurre en dos etapas: 1) la absorción de agua y 2) la reactividad del  $\text{CO}_2$  con las superficies hidroxiladas.

Con el fin de corroborar el mecanismo propuesto, las muestras se caracterizaron después de los procesos térmicos y de hidratación. En la Figura 3.17, se muestran los resultados obtenidos del ATG y DTG para la muestra tratada con 60 % HR y  $\text{CO}_2$ , comparándola con la muestra original. Los termogramas (Figura 3.17-A) presentaron tendencias similares; se produjeron cambios de masa debido a los procesos de deshidratación, deshidroxilación ( $\text{Zr-OH}$  y  $\text{Li-OH}$ ) y descarbonatación. Sin embargo, el peso total perdido en la muestra tratada con  $\text{CO}_2$  (10.2 % en peso) fue dos veces mayor que la muestra original (4.6 % en peso). Además, en los análisis de DTG (Figura 3.17-B), se puede observar que todos los procesos se llevaron a cabo a temperaturas más altas cuando la muestra fue tratada con  $\text{CO}_2$ , incluso el proceso de evaporación. Para explicar este comportamiento hay que tener en cuenta que en la muestra inicial, todos los procesos se producen principalmente en la superficie del cerámico. Por otra parte, la muestra tratada con  $\text{CO}_2$  y vapor de agua originó una mayor cantidad de los productos (más especies de  $\text{Zr-OH}$ ,  $\text{OH-Li}$ , y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), que puede implicar efectos de difusión en el volumen

<sup>53</sup> **A)** Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41. **B)** Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Tech.* 37 (2003) 1999.  
**C)** Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6696.

del cerámico. Además, de acuerdo a las curvas de DTG, el incremento de las especies de Zr-OH parece ser mayor que el incremento de las especies de Li-OH, y las especies de carbonato aumentaron de manera importante.

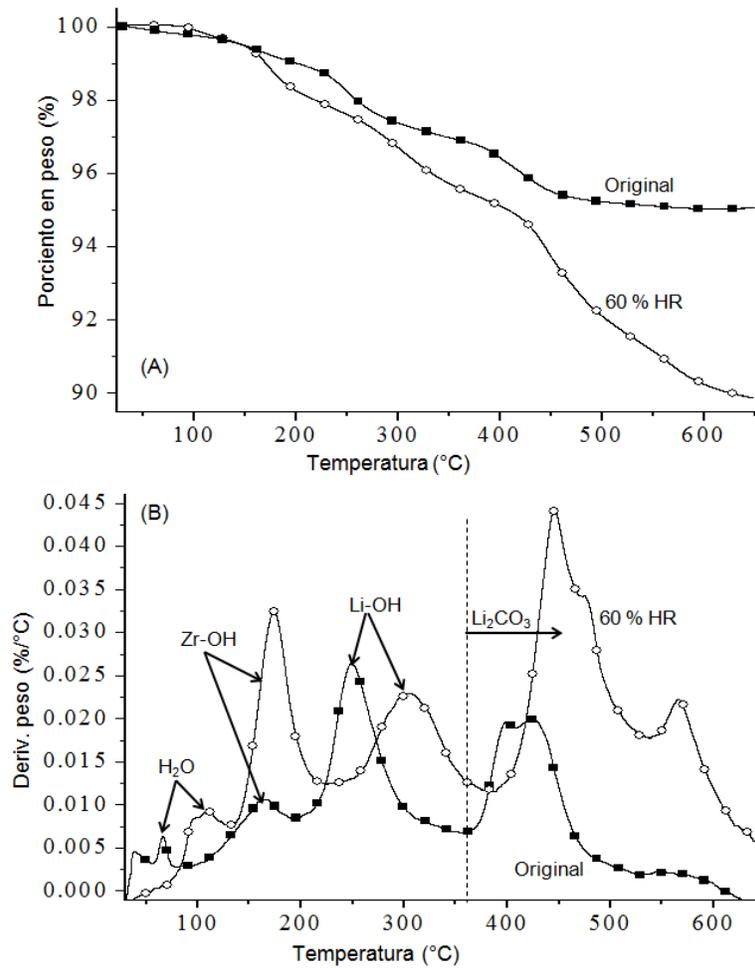


Figura 3.17. Curvas del ATG (A) y DTG (B) de la muestras de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> original y las tratadas a una temperatura y humedad relativa de 60 °C y 60 %HR, en atmósfera de CO<sub>2</sub>.

Con base a los resultados anteriores y el hecho de que el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  no es capaz de atrapar  $\text{CO}_2$  a estas temperaturas, sin la presencia de vapor de agua, sería posible proponer un mecanismo de reacción del sistema  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ . Inicialmente, el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  deben reaccionar produciendo algunas especies de  $\text{Li-OH}$  y  $\text{Zr-OH}$  en la superficie de las partículas de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , resultado observado al hacer el estudio con vapor de agua y  $\text{N}_2$  como gas de arrastre. Entonces, el  $\text{CO}_2$  reacciona con las especies hidroxilo (principalmente las de litio de acuerdo a los resultados del DTG), produciendo carbonato de litio. Finalmente, la presencia de esta nueva especie debe favorecer una mayor adsorción de agua.

Todos los resultados referentes a la captura de  $\text{CO}_2$  en presencia de vapor de agua ya han sido publicados (apéndice B).

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES

Inicialmente, el análisis por DRX confirmó la obtención de la fase de interés, el metazirconato de litio con y sin la adición de potasio ( $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , respectivamente). Además, de acuerdo al método de síntesis y tratamiento térmico utilizado, los resultados de la caracterización del cerámico obtenidos en MEB y adsorción de  $\text{N}_2$  fueron los esperados. Además, mediante el análisis elemental se confirmó que el potasio está presente en la muestra  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ . Conjuntamente, la caracterización de las muestras indica que la adición de potasio, en principio, no modifica significativamente la morfología o la estructura del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Al realizar los estudios de absorción de  $\text{CO}_2$  en ambos cerámicos se obtuvieron los siguientes resultados. En primer lugar, la adición de oxígeno en la mezcla de gases ( $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ) no produce ningún cambio significativo en el comportamiento cinético del proceso de absorción del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ . Sin embargo, la presencia de oxígeno produce una reducción de la dependencia con la temperatura en el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  cinéticamente controlada por procesos difusivos, que implica la difusión del litio y del oxígeno durante la formación del carbonato de litio. Por el contrario, la presencia de oxígeno sobre las partículas de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  parcialmente inhibe el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$ , debido a la competencia entre los dos gases ( $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ) por ocupar la superficie del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Por lo tanto, la reacción de absorción de  $\text{CO}_2$  se vuelve más dependiente de la temperatura.

En segundo lugar, se observó que al adicionar potasio a la muestra  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se modificaron de manera importante las características de sorción de agua. Esto se fundamenta en el hecho de que el potasio es un elemento altamente higroscópico. Además, los experimentos realizados utilizando una atmósfera de  $\text{N}_2$ , mostraron claramente que el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  es capaz de atrapar agua mediante dos diferentes mecanismos: adsorción y absorción. La generación de cualquiera de estos dos procesos de sorción depende de diferentes factores tales como la temperatura y la concentración de humedad. Por lo tanto, la estabilidad y la reactividad química del cerámico ( $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ ) se ven alteradas por la presencia de agua. Después, cuando se utilizó una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , la muestra de  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  continuó atrapando el agua por los mismos dos mecanismos (adsorción y absorción). Sin embargo, bajo estas condiciones, el  $\text{CO}_2$  también se absorbió químicamente como carbonato. Por último, de acuerdo a la literatura, el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  no es capaz de atrapar  $\text{CO}_2$  hasta 400-450 °C, bajo condiciones secas. Por lo tanto, la presencia de vapor de agua, mejora importantemente la absorción de  $\text{CO}_2$ , al menos en este intervalo de temperatura (30-80 °C).

Finalmente, de acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que tanto la presencia del  $\text{O}_2$  como del vapor de agua mejoran el proceso de captura (química) de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Por lo que en un sistema real el gas de combustión puede contener tanto  $\text{O}_2$  como  $\text{H}_2\text{O}$ , entre otros compuestos, y la captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , en principio, sería favorable.

## APÉNDICE A

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX),<sup>64</sup> es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X en el compuesto sujeto a estudio. Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, las de microondas, la radiación infrarroja, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gamma.

La energía de los rayos X se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma producidos naturalmente, ya que son producto de la desaceleración rápida de electrones muy energéticos ( $e \geq 1000\text{eV}$ ) al chocar con un blanco metálico. Según la mecánica clásica, una carga acelerada emite radiación electromagnética, de este modo, el choque produce un espectro continuo de rayos X (a partir de cierta longitud de onda mínima). Sin embargo experimentalmente, además de este espectro continuo, se encuentran líneas características para cada material, del blanco.

La producción de rayos X se da en un tubo anódico que puede variar dependiendo de la fuente de electrones y puede ser de dos clases: tubos con filamento o tubos con gas.

El tubo con filamento es un tubo de vidrio al vacío en el cual se encuentran dos electrodos en sus extremos. El cátodo es un filamento caliente de tungsteno y el ánodo es una lámina de cobre en el cual está inmerso el blanco. El ánodo es refrigerado continuamente mediante la circulación de agua, pues un gran

---

<sup>64</sup> Cullity B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1967).

porcentaje de la energía de los electrones al chocar con el blanco, se transforma en calor. Los electrones generados en el cátodo son enfocados hacia un punto en el blanco (que por lo general posee una inclinación de 45°) y cuando chocan con él se generan los rayos X. Finalmente el tubo posee una ventana transparente a este tipo de radiación elaborada en berilio o mica.

En el fenómeno de difracción se hace incidir un haz (de electrones, neutrones, rayos X) sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller ( $h,k,l$ ) y separados por una distancia  $d$ . Cada plano refleja una porción de la radiación. El haz incidente forma un ángulo  $\theta$  sobre la familia de planos, y sólo se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieren aditivamente (Figura A.1). Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero de su longitud de onda ( $\lambda$ ), representado por la ley de Bragg (ecuación A.1):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{ecuación A.1})$$

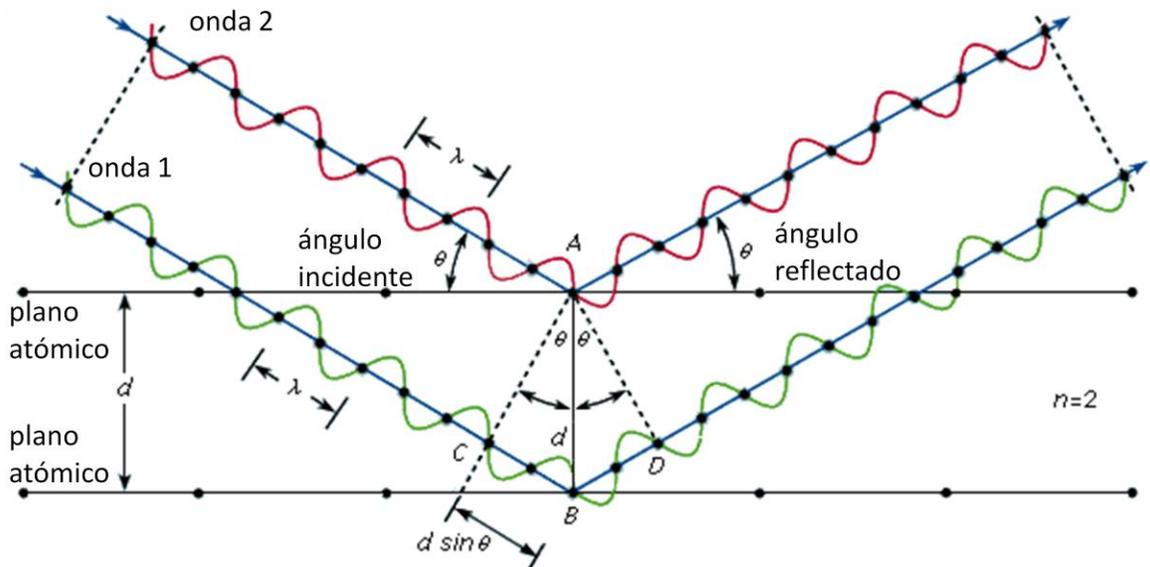


Figura A.1. Esquema que representa la ley de Bragg.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, produciendo información morfológica del material analizado. A partir de él, se generan distintos tipos de señales desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

Las principales utilidades del MEB son la alta resolución, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La técnica consiste en colocar la muestra en la cámara de vacío del MEB. A continuación se enciende el emisor de electrones para bombardear la muestra. Los electrones viajan a través del arreglo de lentes diseñados para obtener un haz convergente de electrones. Las bobinas ubicadas bajo el arreglo de lentes dirigen al haz de electrones de izquierda a derecha y de arriba a abajo de tal forma que se realiza un barrido en toda la superficie de la muestra que se encuentra en la base de la cámara de vacío. Los electrones que golpean la muestra salen difractados hacia el detector. Este último, capta la señal y la manda a un procesador donde se convierte en imagen<sup>65</sup>. Es decir, la muestra es explorada por un haz de electrones finamente focalizado y la señal de intensidad de los electrones es traducida a imagen. La interacción de los electrones primarios del haz con el cuerpo sólido puede definirse a través de procesos de dispersión elásticos e inelásticos, los cuales procuran diferentes informaciones sobre la materia expuesta al haz.

---

<sup>65</sup> Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C. and Lifshin E. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Plenum (1981).

Como procesos de dispersión elásticos se entiende aquellos en los que el electrón conserva su energía. Si el haz de electrones da contra el objeto, entonces una parte de los electrones es dispersada en los átomos del mismo. Los electrones dispersos abandonan nuevamente el objeto y pueden ser medidos como electrones retrodispersados. Debido a que el coeficiente de retrodispersión, depende del número atómico del material del objeto, pueden ser utilizados para el análisis de dicho material. La dispersión elástica está condicionada a la periodicidad del cristal. Por causa de la naturaleza de onda de los electrones también se produce una difracción de las ondas del electrón en el objeto, si éste muestra una estructura periódica, de manera análoga a la difracción de rayos X en cristales. Esto lleva a una intensificación o a una debilitación de señal de los electrones retrodispersados a determinados ángulos entre el haz de electrones y el objeto.

La dispersión inelástica, o sea la dispersión del electrón en condiciones de entrega de energía al copartícipe de dispersión, lleva a una gran cantidad de señales secundarias. Por medio de la dispersión inelástica en la envoltura de electrones de los átomos del objeto, se da lugar a la liberación de una gran cantidad de electrones secundarios.

Los electrones secundarios de baja energía (0-50 eV), solo pueden abandonar el objeto si son generados en una capa muy delgada por debajo de la superficie. De ahí, que ellos ofrezcan la mejor resolución lateral y sean predominantemente utilizados para la reproducción de la superficie de un objeto.<sup>66</sup>

Por otra parte, la colisión del haz con la muestra puede dar lugar a la emisión de un electrón de los átomos de la muestra. Cuando un electrón de una capa interna del átomo es sacado por un electrón de alta energía (proveniente del haz), el átomo puede regresar a su estado fundamental ó a algún otro estado de baja energía emitiendo un rayo X. Las técnicas empleadas para cuantificar la energía

---

<sup>66</sup> Zehe, A., Thomas, A. *Tecnología epitaxial de silicio*. Intercon Verlagsgruppe (2000).

de la radiación característica de un elemento al ser excitado por el haz de electrones son la *espectroscopia por dispersión de energía* (EDS) y la *espectroscopia por dispersión de longitud de onda* (WDX).

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico (ATG)<sup>67</sup> es una técnica experimental en la que el peso o, en sentido estricto, la masa de una muestra se mide en función de la temperatura de la muestra o el tiempo. La muestra suele ser calentada a una velocidad de calentamiento constante (medición dinámica) o calentada a una temperatura constante (medición isotérmica), pero puede ser también sometida a programas de temperatura no lineal (experimentos llamados SCTA). La elección del programa de temperatura dependerá del tipo de información requerida sobre la muestra. Además, la atmósfera utilizada en los experimentos del ATG juega un papel importante y puede ser reactiva, oxidante o inerte. También pueden hacerse cambios en la atmósfera durante una medición. Los resultados de un análisis termogravimétrico, generalmente se muestran como una curva de ATG en la cual la masa, o por ciento de masa, se gráfica como una función de la temperatura o el tiempo. A todas estas representaciones graficas se les conoce como termogramas. Una alternativa complementaria es usar la primera derivada de la curva del ATG con respecto a la temperatura o el tiempo, con lo que se determina la razón de los cambios de masa y se conoce como el diferencial termogravimétrico o DTG.

Los cambios de masa se producen cuando la muestra pierde o gana material en una de varias formas diferentes o reacciona con la atmósfera circundante. Estos

---

<sup>67</sup> Gabbott P. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing (2008).

pasos producen curvas en el ATG o picos en el DTG. Diferentes efectos pueden causar que una muestra pierda, o incluso gane, masa y así establecer medidas en la curva del ATG. Estos incluyen los siguientes:

- Evaporación de sustancias volátiles; secado; desorción y adsorción de gases, humedad; pérdida de agua de cristalización.
- Oxidación de metales en aire u oxígeno.
- Descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en aire u oxígeno.
- Descomposición térmica en una atmósfera inerte con la formación de productos gaseosos. Con compuestos orgánicos, este proceso se conoce como pirólisis o carbonización.
- Reacciones químicas heterogéneas en las que se toma un material como base a temperatura ambiente, por ejemplo, reacciones de reducción con un gas de purga que contiene hidrógeno. Además, las reacciones en las que un producto se desprende, por ejemplo, descarboxilación o reacciones de condensación.
- Materiales ferromagnéticos. Las propiedades magnéticas de algunos materiales cambian con la temperatura (Transición de Curie). Si la muestra se mide en un campo magnético no homogéneo, el cambio en la atracción magnética, genera una señal de transición en el ATG. El campo magnético se produce mediante la colocación de un imán permanente cerca del horno que contiene la muestra.
- Captura o pérdida de agua en un experimento donde la humedad es controlada.

La Figura A.2 ejemplifica un termograma típico obtenido para la descomposición térmica del oxalato de calcio monohidratado, en donde se producen algunos de los diferentes fenómenos antes descritos.

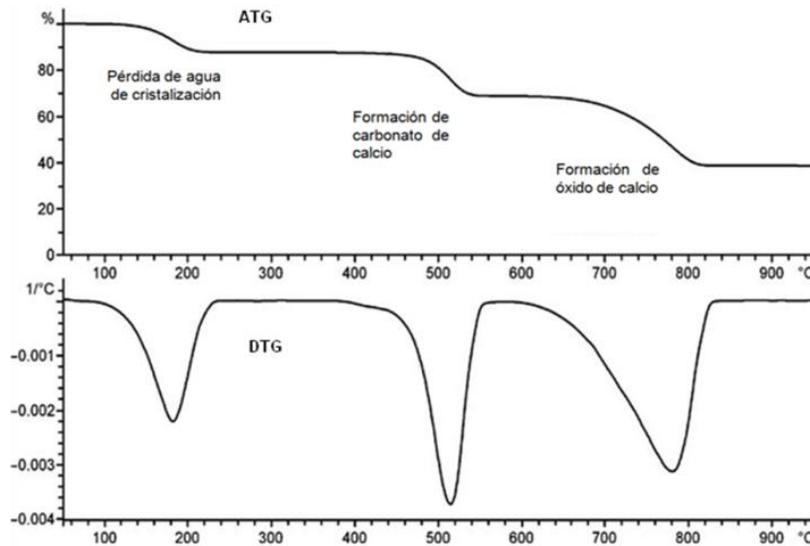


Figura A.2 Descomposición térmico-dinámico (ATG) de una muestra de oxalato de calcio monohidratado. El intervalo de temperatura de las tres pérdidas de masa se observa en la curva correspondiente a la derivada del análisis térmico (DTG).

## ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, que tan rápido se quema un sólido, se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente los materiales de construcción resisten las inclemencias del tiempo, que satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un absorbedor elimina un contaminante. Las partículas que se obtienen normalmente mediante rotura o trituración pueden producir algunos trozos relativamente grandes y muchos otros minúsculos. Las partículas diminutas exhiben la mayor parte del área superficial en relación a su volumen y son, por tanto, mucho más reactivas; entre más pequeñas sean las partículas mayor área

superficial tendrán. Estas partículas suelen ser pasadas por alto si sólo se mide el tamaño de partícula, pero su contribución debe ser tomada muy en cuenta cuando se considera el área superficial.

La mayoría de las partículas, además, tienen superficies bastante irregulares. Sus áreas pueden ser entonces mucho mayores que la de un cubo o esfera regular de dimensiones lineales comparables. Estas irregularidades pueden ir desde escala atómica hasta grietas, rendijas o poros relativamente grandes.

El método básico de medición de área superficial implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno ( $N_2$  como absorbato), requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra en una cámara de vacío y enfriada con un baño de nitrógeno líquido. A esta muestra se le administran cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo genera el área superficial de la muestra.<sup>68</sup>

#### *Tipos de isothermas de adsorción*<sup>69</sup>

La cantidad de gas adsorbido ( $n^a$ ), por la masa ( $m^s$ ) del sólido depende de la presión de equilibrio ( $p$ ), de la temperatura ( $T$ ), y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Por lo tanto, se puede escribir:

<sup>68</sup> <http://www.si-mex.com.mx/BOLETINES/TecMicromeritics.pdf>

<sup>69</sup> Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles. Methodology and Applications*. Academic Press (1999).

$$n^a / m^s = f(p, T, \text{sistema}) \quad (\text{ecuación A.2})$$

Para un gas determinado, que es adsorbido en un determinado sólido a una temperatura constante, se tiene que:

$$n^a / m^s = f(p)_T \quad (\text{ecuación A.3})$$

y si el gas está por debajo de su temperatura crítica, es posible escribir

$$n^a / m^s = f(p/p^0)_T \quad (\text{ecuación A.4})$$

donde, la presión estándar ( $p^0$ ) es igual a la presión de saturación del adsorbente a  $T$ . Las ecuaciones (A.3) y (A.4) representan la *isoterma de adsorción* que es la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido y la presión de equilibrio (o presión relativa), a una temperatura conocida. La isoterma de adsorción experimental se suele presentar en forma gráfica.

### *Adsorción de gases*

Las formas de las isotermas de adsorción son diferentes de acuerdo al sistema gas-sólido. Sin embargo, la mayoría de estas isotermas que se derivan de la adsorción física son convenientemente agrupadas por la IUPAC (Figura A.4). La ordenada del punto B da una estimación de la cantidad de adsorbato necesario para cubrir la unidad de masa de la superficie del sólido con una capa monomolecular completa (capacidad de la monocapa). Esta clasificación es una simplificación, ya que muchas isotermas de adsorción tienen una naturaleza compuesta y otras son más complejas. Por lo que, es evidente que este tipo de clasificación sólo es aplicable a la adsorción de un solo componente de gas. Estas mediciones son sumamente útiles para la caracterización de materiales porosos.

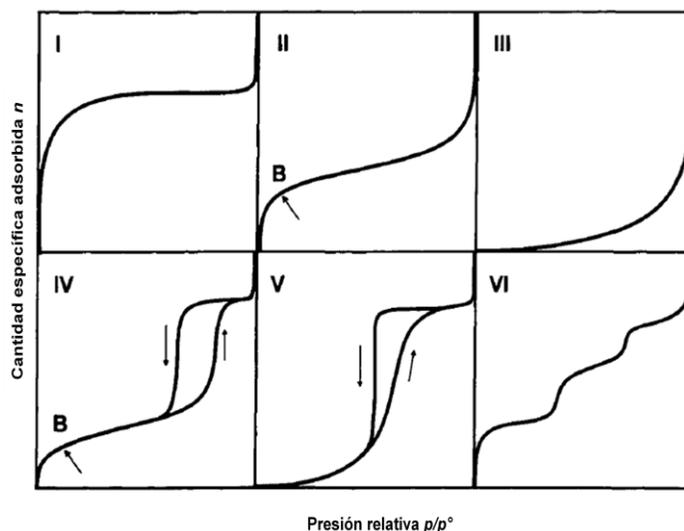


Figura A.3. Tipos de isothermas de adsorción-desorción de gas, según la clasificación de la IUPAC.<sup>70</sup>

## ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja<sup>71</sup> es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro infrarrojo es comúnmente obtenido después de pasar radiación infrarroja, a través de una muestra y determinar qué fracción de la radiación incidente es absorbida a una energía en particular. La energía en la cual aparece un pico en el espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula de la muestra. La frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia del grupo que vibra. Las energías se determinan por la forma molecular, la masa de los átomos, y el correspondiente acoplamiento vibracional. El procedimiento de muestreo depende en gran medida

<sup>70</sup> Sing K. S. W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. and Siemieniowska T. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.

<sup>71</sup> Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons (2004).

del tipo de muestra que debe examinarse, por ejemplo, si se trata de un sólido, líquido o gas. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia de infrarrojo es que se pueden estudiar las muestras prácticamente en cualquier.

La mayoría de los instrumentos comerciales presentan un espectro con una escala en la que el número de onda disminuye de izquierda a derecha. El espectro infrarrojo se puede dividir en tres regiones principales: el infrarrojo lejano ( $<400\text{ cm}^{-1}$ ), el infrarrojo medio ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) y el infrarrojo cercano ( $13\ 000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ). En el análisis se emplea la región del infrarrojo medio, pero las regiones de infrarrojo cercano y lejano también proporcionan información importante de los materiales. En general, para los materiales de tipo cerámico hay menos bandas de vibración infrarroja en la región  $4000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ , mientras que, entre  $1800$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  hay más bandas. Como medida de la intensidad de la banda, se puede presentar en % de transmitancia (interpretación espectral) o absorbancia (cuantitativo).

## Toward Understanding the Effect of Water Sorption on Lithium Zirconate ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) during Its Carbonation Process at Low Temperatures

Lorena Martínez-díCruz and Heriberto Pfeiffer\*

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

*Received: March 8, 2010; Revised Manuscript Received: April 16, 2010*

Lithium metazirconate with and without potassium were synthesized by solid-state reaction. Different water vapor sorption experiments were performed in the presence and absence of  $\text{CO}_2$  to elucidate the different physicochemical processes produced. In the absence of  $\text{CO}_2$ , initial results showed that potassium addition enhances significantly the water sorption on the  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  ceramic. Then, it was shown that water vapor is trapped by two different mechanisms on  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , adsorption and absorption. When  $\text{CO}_2$  was added to water vapor flow the  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  reactivity increased significantly. On the basis of these results, a possible  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  reaction mechanism was proposed; as a first step  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  must react producing some  $\text{Li-OH}$  and  $\text{Zr-OH}$  species. Then,  $\text{CO}_2$  must react with hydroxyl species (mainly  $\text{Li-OH}$ ), producing lithium carbonate. Finally, the presence of this new specie must favor a higher water adsorption.

### Introduction

Several lithium ceramics have been widely studied as tritium breeding materials for nuclear fusion reactor, as electronic devices, and in low thermal expansion glass ceramics used in ceramic hobs.<sup>1–5</sup> Additionally, in recent years, these ceramics have been proposed as promising carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) captors as well.<sup>6–11</sup>

In all these technological applications, as in others, the exposition of lithium ceramics to water vapor may affect its performance. For example, the hygroscopic nature of lithium ceramics is a critical factor on the materials selection for the design and fabrication of ceramics breeders, due to their moisture affinity, which can produce a decrement on its properties by the presence of adsorbed water.<sup>12</sup> Another specific example is the use of lithium ceramics as  $\text{CO}_2$  captors, for example, lithium metazirconate ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) or lithium orthosilicate ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ).<sup>6,13–18</sup> In fact, in a real  $\text{CO}_2$  capture system, since water vapor is a combustion product, then solids absorbents would be exposed to wet environments, especially if postcombustion capture technologies were used.<sup>19</sup> In this sense, some papers have shown that exposition of these solid absorbents to wet environments can affect the  $\text{CO}_2$  sorption performance.<sup>9,20,21</sup> Nevertheless, these works do not necessary agree among them. For example, while Essaki et al.<sup>20</sup> and Ochoa-Fernández et al.<sup>21</sup> showed that water vapor improves the  $\text{CO}_2$  absorption on lithium and sodium ceramics, some results presented by Nair et al.<sup>9</sup> suggested that water presence on some lithium ceramics inhibits the  $\text{CO}_2$  absorption.

Therefore, as the mechanism involving the reaction between lithium ceramics and  $\text{H}_2\text{O}$  vapor seems to modify the  $\text{CO}_2$  absorption but is still uncertain, the aim of this work was to study systematically the different physicochemical phenomena present during the hydration process of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  in the presence and absence of  $\text{CO}_2$ .  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  was chosen as an initial case of study, as this material is one of the most studied ceramics into the  $\text{CO}_2$  absorption field.

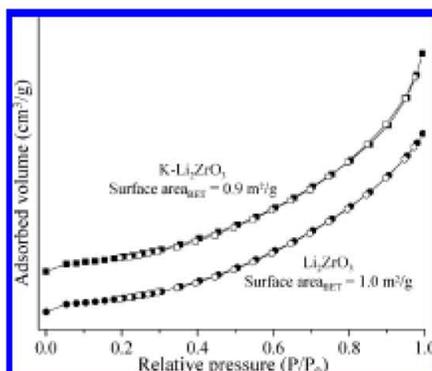
### Experimental Procedure

Pure lithium zirconate ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) and potassium-doped lithium zirconate ( $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ ) were synthesized by solid-state reaction.  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  was synthesized, as it has been reported that potassium addition importantly improves the  $\text{CO}_2$  absorption on this ceramic.<sup>13–15</sup> Then, the reagents used were zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ , Aldrich), lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Aldrich) and potassium carbonate ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Aldrich), where the  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$  molar ratios were 1.1:1.0 and 1.1:1.0:0.1, respectively. Ceramics were prepared by solid-state reaction, where the corresponding amounts of the different reagents were mechanically mixed and then fired at 850 °C for 12 h. The correct composition and structure of the  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  materials were confirmed by XRD (data not shown), which confirmed the synthesis of the monoclinic  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  phase in both cases. Additionally, the surface area of the samples was determined by  $\text{N}_2$  adsorption using the BET model.<sup>22,23</sup> The equipment used in this case was a Minisorp II from Bel-Japan at 77 K using a multipoint technique. Samples were previously activated at 85 °C for 20 h in vacuum.

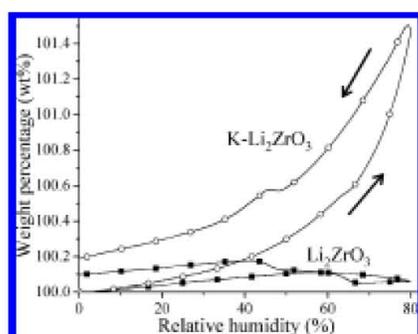
For water sorption analyses, different dynamic experiments were carried out on a temperature-controlled thermobalance Q5000SA from TA Instruments, equipped with a humidity-controlled chamber. The experimental variables were temperature, time, and relative humidity (RH). The experiments were carried out using  $\text{N}_2$  or  $\text{CO}_2$ , both Praxair (grade 4.8 and 4.0, respectively), as carrier gases and distilled water as the vapor precursor, using in all the cases a total gas flow of 100 mL/min. The RH percentages were controlled automatically with the Q5000SA equipment. First, different water vapor sorption/desorption isotherms were generated varying temperature, between 30 and 80 °C, from 0 to 80 to 0% of RH. Then, another set of experiments was performed but in this case fixing the RH and varying temperature from 30 to 80 °C.

After water sorption experiments and to identify the hydration products, powders after the hydration processes were characterized by standard thermogravimetric (TGA) and infrared (FTIR) analyses. For the TG analyses, the experiments were performed under air atmosphere with a heating rate of 5 °C/min into a

\* To whom correspondence should be addressed. Phone +52(55)56224627. Fax +52(55)56161371. E-mail pfeiffer@iim.unam.mx.



**Figure 1.**  $N_2$  adsorption/desorption isotherms of the  $Li_2ZrO_3$  and  $K-Li_2ZrO_3$  samples.



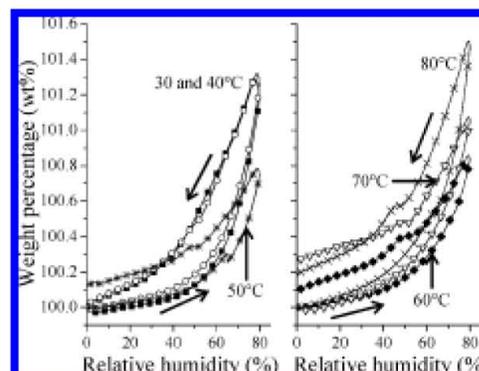
**Figure 2.** Water sorption/desorption isotherms of the  $Li_2ZrO_3$  and  $K-Li_2ZrO_3$  samples, generated at 80 °C, using  $N_2$  as carrier gas.

thermobalance TA Instruments model Q500HR. For the FTIR spectroscopy, samples were prepared as KBr pellets. Then, analyses were performed on a Spectrometer NICOLET 6700 FT-IR.

### Results and Discussion

Initially, the external surface area of the  $Li_2ZrO_3$  and  $K-Li_2ZrO_3$  samples was determined. The  $N_2$  adsorption/desorption isotherms are shown in Figure 1. Both samples presented very similar isotherms, and according to the IUPAC classification both presented isotherm curves of type II.<sup>23</sup> This kind of isotherms are typically obtained in nonporous adsorbents, where unrestricted monolayer–multilayer adsorption processes can occur. This result is in good agreement with the synthesis method used, solid-state reaction. Then, surface area was determined using the BET model, obtaining the following results: 1.0 and 0.9  $m^2/g$  for the  $Li_2ZrO_3$  and  $K-Li_2ZrO_3$  samples, respectively. It shows that potassium addition did not importantly modify the surface area of the samples.

Then, water vapor sorption/desorption isotherms were performed using  $N_2$  as carrier gas, in both samples.  $N_2$  was initially used, as an inert gas, to elucidate exclusively the  $H_2O$  water effect over the ceramic particles. The results presented very important differences between the samples (Figure 2). While the  $K-Li_2ZrO_3$  sample depicted a well-defined water sorption/desorption process,  $Li_2ZrO_3$  practically did not trap water. As the external surface area of both samples was very similar, this behavior may be explained exclusively in terms of the high hydrophilic properties of potassium in comparison to lithium.



**Figure 3.** Water sorption/desorption isotherms of the  $K-Li_2ZrO_3$  sample, generated at different temperatures (30, 40, 50, 60, 70, and 80 °C), using  $N_2$  as carrier gas.

Therefore, all the following analyses were only performed on the  $K-Li_2ZrO_3$  sample, as this sample was the only one that presented interesting water sorption properties.

Figure 3 shows different water vapor sorption/desorption isotherms for the  $K-Li_2ZrO_3$  sample, varying temperature. In these cases and according to the IUPAC classification, all the water sorption isotherms presented curves of type III.<sup>23</sup> In fact, these isotherms are commonly obtained in systems where the interactions between the adsorbate and the adsorbent are considerably weak, in comparison to the adsorbate–adsorbate interactions. Besides, although all the isotherms presented hysteresis loops, two different behaviors were observed. At 30 and 40 °C, the hysteresis loops close and this behavior suggest that water sorption/desorption processes are totally reversible. In addition, the maximum increment of weight at 80% of RH was almost the same (1.3 wt %) for both thermal conditions (Figure 3A). Then, it should be assumed that the observed process was water adsorption over the  $K-Li_2ZrO_3$  surface, and in these cases the weight gained by the samples was only due to the increasing thickness of multilayer water adsorbed films. On the other hand, for the samples treated at 50 °C or higher temperatures the hysteresis loops did not close. Here, samples presented a final weight gain after desorption process. These results suggest that not only a water adsorption was carried out, but a chemical process could have occurred as well. It would be attributed to a hydroxylation process over the  $K-Li_2ZrO_3$  surface.

A more detailed analysis of the sorption/desorption isotherms shows that samples trapped different quantities of water as a function of the temperature. Between 30 and 40 °C, samples practically did not show any kind of variation when the RH was increased up to 80%. Then, when the temperature was increased to 50 °C the tendency of water molecules to be trapped became less pronounced at the highest RH percentage (80%) although the final adsorption after the desorption process was higher. This suggests a weaker water condensation, which may be attributed to an increment of the evaporation rate due to temperature. Conversely, sorption isotherms performed at 60, 70, and 80 °C did not follow this trend. In those cases, the water trapped increased again, as a function of temperature. This behavior has to be explained by the presence of different processes at the following specific conditions: as the sorption/desorption curves did not close, it was previously suggested that not only water adsorption went through, but a chemical reaction took place, so an absorption process happened.

Effect of Water Sorption on  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

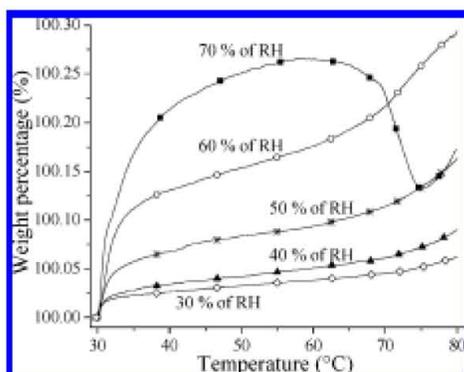


Figure 4. Thermal dynamic curves of water sorbed on  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ , varying the relative humidity (30, 40, 50, 60, and 70% of RH), using  $\text{N}_2$  as carrier gas.

However, the water absorbed may not completely explain the total weight gain during the RH increment. Nevertheless, a chemical surface modification may favor a larger water adsorption, even at higher temperatures.

Additionally, it should be mentioned that most of the isotherms presented two different loss of weight during desorption or dehydration stage. The first one was presented between 77 and 48% RH, while the second one began at around 43% RH. The first lost of weight can be explained as spontaneous evaporation of condensed water located at the particle surfaces, and the second process must correspond to evaporation of water located at interparticle spaces. So, when the equilibrium between adsorbed film and saturated vapor atmosphere in the system change and the adsorption process became reversible.

A second set of  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  samples was evaluated fixing the RH and increasing temperature at  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure 4). In these cases, most of the curves presented the same behavior. Initially, as soon as the RH was established all the curves presented a gain of weight, which should be attributed to water adsorption. Of course, the quantity of adsorbed water increased as a function of the RH, as it could be expected, from 0.022 to 0.11 wt % for samples treated at 30 and 70% of RH, respectively. After this initial process, samples presented two different increments of weight, which should be attributed to a mixture of water adsorption and absorption. These two processes occurred between 32 and 55  $^\circ\text{C}$  in the first case and at temperatures equal or higher than 60  $^\circ\text{C}$  in the second case. The first process may be mainly attributed to the water adsorption, while the second one must correspond basically to a chemical reaction between water and the  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  surface. The double process is proposed because if water were only adsorbed, higher temperatures must propitiate a decrement of weight through water evaporation. Instead, as the weight increased even at high temperatures, the water reaction is more plausible when temperature increases. In fact, a sample treated with 70% of RH is an extreme case, which qualitatively confirms this hypothesis. In this case, the thermogram presents initially an exponential increment of weight up to 62–63  $^\circ\text{C}$ . This increment of weight should be attributed to a mixture of adsorbed and absorbed water. Then, between 63 and 75  $^\circ\text{C}$ , it can be observed an abrupt lost of weight of around 50% of the total weight previously gained. This process must correspond to the evaporation of adsorbed water. Note that around 50 wt % of the initial weight gained corresponds to adsorbed water. Finally, the thermogram continued showing an increment of

*J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 20, 2010* 9455

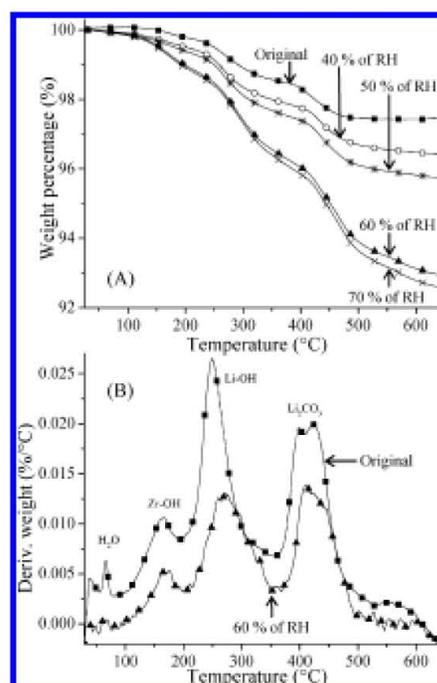


Figure 5. TGA (A) and DTGA (B) curves of the  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  samples after different humidity treatments performed at 60  $^\circ\text{C}$ .

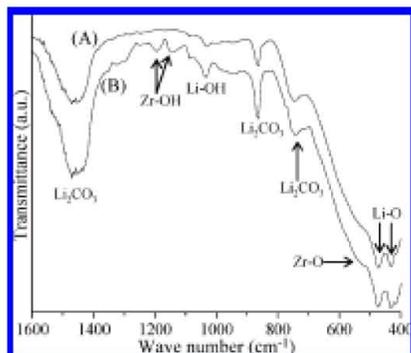
weight as a function of temperature, which must correspond to water absorption.

To analyze the hydration products obtained during the  $\text{H}_2\text{O}$  sorption processes, the  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  sample was isothermally treated at different temperatures and RH. Then, products were analyzed using TGA and FTIR.

Different samples previously thermal-humidity treated, as well as the  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  original sample, were analyzed by TGA. Figure 5 shows the thermograms of samples thermal-humidity treated at 60  $^\circ\text{C}$  and RH of 40, 50, 60, and 70% and the original  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  ceramic. It is evident that although all samples presented a similar trend, the thermal-humidity conditions in which each sample was tested during the  $\text{H}_2\text{O}$  isothermal experiments modified the weight loss in each thermal step (Figure 5A). Initially, while the original sample did not lose weight between room temperature and 100  $^\circ\text{C}$ , all the other samples lost around 0.15–0.2 wt %, which is merely adsorbed water. Then, between 100 and 215  $^\circ\text{C}$ , each sample lost different weights, which in this case should be attributed to a  $\text{Zr-OH}$  dehydroxylation process.<sup>24,25</sup> The quantity of weight lost for each sample was 0.3, 0.6, 0.8, 1.3, and 1.4 wt % for the original sample and samples treated 40, 50, 60, and 70% of RH. When the temperature was increased from 235 to 350  $^\circ\text{C}$ , the samples presented a third loss of weight. The weight loss produced at these temperatures could be attributed to a second dehydroxylation process, in this case due to the  $\text{Li-OH}$  species produced during the water reaction with the ceramic.<sup>26,27</sup> It should be mentioned that according to the weight lost in these two thermal processes, lithium hydroxylation seems to be favored over the zirconium hydroxylation. Finally, a decarbonation process was observed at temperatures higher than 400  $^\circ\text{C}$ . Part of the carbonates were present since the beginning of the experiments, as it can be seen in the original sample, and the rest of them

9456 *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, No. 20, 2010

Martínez-díCruz and Pfeiffer

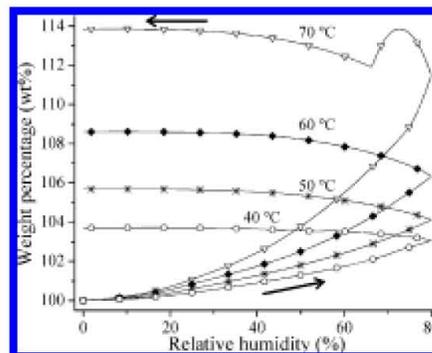


**Figure 6.** Infrared spectra of the K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sample after different thermal-humidity treatments: (A) K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> original sample (without any treatment) and (B) K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sample heat treated at 70 °C with 70% of RH.

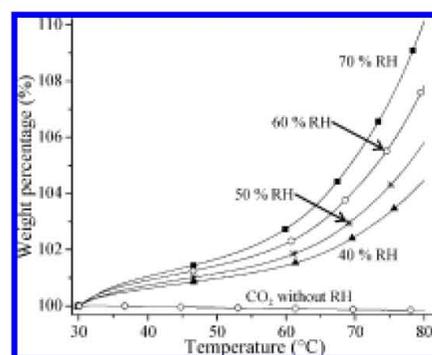
should be trapped after the water sorption process, from the environment. It is evident that the weight loss varied as a function of the hydroxyl and carbonate groups formed, as follows  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3^{70\%RH} > \text{Li}_2\text{ZrO}_3^{60\%RH} > \text{Li}_2\text{ZrO}_3^{50\%RH} > \text{Li}_2\text{ZrO}_3^{40\%RH} > \text{Li}_2\text{ZrO}_3^{\text{original}}$ . It implies that even Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> without any thermal-humidity treatment already possessed some hydroxyl and carbonate groups over the surface of the particles, which must be produced due to the contact of these particles with the atmosphere. Additionally, from the derivate curves (Figure 5B), it seems that average temperatures for all the processes are slightly shifted to higher temperatures, which may be simply attributed to kinetic factors due to the presence of higher quantities of the different species. Something else has to be pointed out from these thermograms. This sample contains potassium, which should have contributed to the hydroxylation and carbonation processes detected by TGA, as it was evidenced and discussed previously in Figure 2. However, as the potassium content is very low, it was not possible to detect and differentiate these specific thermal signals.

FTIR spectra (Figure 6) showed the presence of different absorption bands characteristic of zirconium-oxygen and lithium-oxygen bonds, as well as carbonate and hydroxyl species located over the surface of the particles. The FTIR analysis was performed over different samples treated isothermally 70 °C, varying the RH. In general, K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sample, before and after the thermal-humidity treatments, presented similar FTIR spectra. Initially, between 400 and 600 cm<sup>-1</sup>, the three different bands presented correspond to structural Li-O (431 and 476 cm<sup>-1</sup>) and Zr-O (530 cm<sup>-1</sup>) vibrations.<sup>28,29</sup> Then, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> produced bands at 730, 860, and 1443 cm<sup>-1</sup>.<sup>28,30</sup> As mentioned previously, lithium carbonate was produced by the sample contact with the environment, before and after the thermal-humidity treatments. Finally the presence of superficial bending modes of Li-OH (1035 cm<sup>-1</sup>) and Zr-OH (1146 and 1197 cm<sup>-1</sup>) bands were elucidated between 1000 and 1200 cm<sup>-1</sup>.<sup>31</sup> It should be noted that Zr-OH bands grew after the thermal-humidity treatments, suggesting that temperature induces its formation. Therefore, the FTIR and TGA results confirmed the presence of hydroxyl and carbonate species over the K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> surface, which were produced after the thermal-humidity treatments.

After the water sorption analysis performed on K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, using N<sub>2</sub> as carrier gas, similar experiments were performed on this sample, but now using CO<sub>2</sub> as carrier gas. The water sorption/desorption isotherms are presented in figure 7. As in



**Figure 7.** Water sorption/desorption isotherms of the K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sample, generated at different temperatures (40, 50, 60, and 70 °C), using CO<sub>2</sub> as carrier gas.



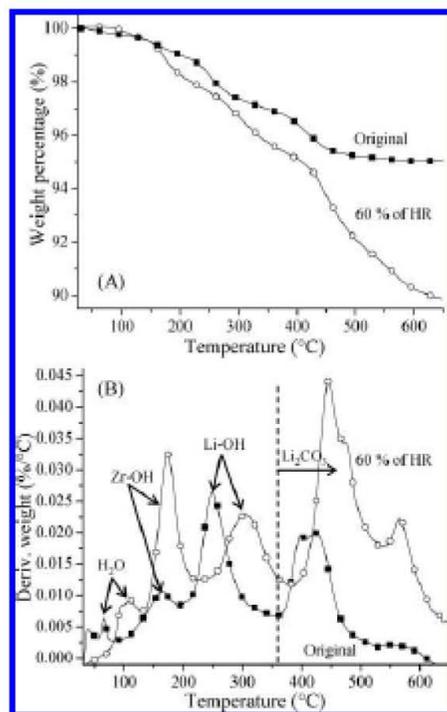
**Figure 8.** Thermal dynamic curves of water and CO<sub>2</sub> sorbed on K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, varying the relative humidity (40, 50, 60, and 70% of RH), using CO<sub>2</sub> as carrier gas. The curve labeled as CO<sub>2</sub> without RH corresponds to a sample heat treated into a dry CO<sub>2</sub> flow.

the N<sub>2</sub> cases, sorption curves presented isotherms of type III.<sup>23</sup> However, the weight variations, using CO<sub>2</sub>, were much larger than those observed using N<sub>2</sub> (see figure 3). The total weight gained, in any thermal and RH conditions were always at least 1 order of magnitude larger with the CO<sub>2</sub> flow. Additionally, the total weight gained increased as a function of temperature. Finally, in these cases, hysteresis loops did not closed in the curves. From these results it must be assumed that K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> surface reactivity has been importantly increased with the CO<sub>2</sub> addition.

Again, as in the N<sub>2</sub> case, a second set of K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> samples were evaluated fixing the RH and increasing temperature at 1 °C/min, using CO<sub>2</sub> as carrier gas (Figure 8). All the curves, containing CO<sub>2</sub> and water vapor, presented similar behaviors. Initially, as soon as the RH was established all the curves presented the gain of weight, which was attributed to water adsorption. The quantity of water adsorbed increased as a function of the RH, as it could be expected, from 0.4 to 0.7 wt % for samples treated at 40 and 70% of RH, respectively. After this initial process, samples presented a constant increment of weight as a function of temperature, and the final quantity of weight gained increased as a function of the RH. Although it is well-known that K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> is only able to trap CO<sub>2</sub> at temperatures higher than 400 °C,<sup>13-15</sup> the final curve presents the case where CO<sub>2</sub> was used without the presence of H<sub>2</sub>O. As it can be seen, under these conditions the weight gained was negligible, in comparison to the samples treated with H<sub>2</sub>O. From

Effect of Water Sorption on  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

*J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 20, 2010* 9457



**Figure 9.** TGA (A) and DTGA (B) curves of the  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  original and thermal-humidity treated ( $T = 60^\circ\text{C}$  and  $\text{RH} = 60\%$ , using  $\text{CO}_2$  as carrier gas) samples.

all these experiments, perhaps, the most important results is the fact that  $\text{CO}_2$  presence as carrier gas produced a very important increment on the total weight gained in comparison to the same experiments performed with  $\text{N}_2$ . The observed differences must be mainly attributed to the following double step reaction system: (1) water absorption and (2)  $\text{CO}_2$  reactivity with the hydroxylated surfaces.

Of course, To corroborate the mechanism proposed, samples were characterized after the thermal-hydration processes. Figure 9 shows the TG and DTG results obtained for the sample treated with 60% of RH and  $\text{CO}_2$  in comparison with the original sample. As in the samples treated with  $\text{N}_2$ , thermograms presented similar trends, producing mass changes due to dehydration, dehydroxylation ( $\text{Zr-OH}$  and  $\text{Li-OH}$ ) and decarbonation processes. However, as it could be expected, the total weight lost on the  $\text{CO}_2$  treated sample (10.2 wt %) was twice larger than the original sample (4.6 wt %). Additionally, from the DTG analyses, it can be seen that all the processes were shifted to higher temperatures when sample was treated with  $\text{CO}_2$ , even the evaporation process. To explain this behavior it has to be considered that on the initial sample all the processes were mainly produced over the surface of the  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  particle. On the other hand, sample treated with  $\text{CO}_2$  and water vapor produced much larger quantities of products ( $\text{Zr-OH}$  species,  $\text{Li-OH}$ , and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), which may imply intra- and interparticle diffusion effects. Furthermore, according to the DTG curves, the increment of the  $\text{Zr-OH}$  species seems to be larger than the increment of the  $\text{Li-OH}$  species, and the carbonate species increased as well importantly. On the basis of these results and the fact that  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  is not able to trap  $\text{CO}_2$  at these temperatures without the presence of water vapor,

it would be possible to propose a  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  reaction mechanism. Initially,  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  must react producing some  $\text{Li-OH}$  and  $\text{Zr-OH}$  species at the surface of the  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  particles. Then,  $\text{CO}_2$  must react with the hydroxyl species (mainly the lithium ones according to the DTG results), producing lithium carbonate. Finally, the presence of this new specie must favor a higher water adsorption.

**Conclusions**

Initially, it was observed that potassium addition on the  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sample modified importantly the water sorption characteristics, becoming more hygroscopic. Additionally, the experiments performed using  $\text{N}_2$  as carrier gas clearly showed that  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  is able to trap water by two different mechanisms, adsorption and absorption. The generation of any of these sorption processes depends on different factors such as temperature and relative humidity concentration. Therefore, the stability and/or chemical reactivity of  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  ceramics is altered by the presence of water.

Later, when  $\text{CO}_2$  was used as carrier gas, the  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  sample continued trapping water by the same two mechanisms, adsorption and absorption. Nevertheless, under these new conditions  $\text{CO}_2$  was chemically trapped as carbonates. Furthermore, the total weight gained under these conditions was 10 times higher than that observed using  $\text{N}_2$ , where this increment of weight was produced by a hydroxylation increment and by the carbonation appearance.

Finally, according to literature,  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  is not able to trap  $\text{CO}_2$  until 400–450 °C, under dry conditions. Therefore, the presence of water vapor importantly improves the  $\text{CO}_2$  absorption, at least on this temperature range (30–80 °C).

**Acknowledgment.** Lorena Martínez-díCruz thanks CONACYT for financial support. This work was performed into the IMPULSA-PUNTA framework of the Universidad Nacional Autónoma de México and financially supported by CONACYT (60980, 23148), PAPIIT-UNAM (IN100609), and ICYT-DF (179/2009). Furthermore, authors thank M. A. Canseco-Martínez and E. Fregoso-Israel for technical help.

**References and Notes**

- (1) Lu, C. H.; Wei-Cheng, L. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1403.
- (2) Subramanian, V.; Chen, C. L.; Chou, H. S.; Fey, G. T. K. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3348.
- (3) Johnson, C. E.; Clemmer, R. G.; Hollenberg, G. W. *J. Nucl. Mater.* **1981**, *103*, 547.
- (4) Kopasz, J. P.; Seils, C. A.; Johnson, C. E. *J. Nucl. Mater.* **1994**, *212–215*, 912.
- (5) Pfeiffer, H.; Bosch, P.; Bulbulian, S. *J. Nucl. Mater.* **1998**, *257*, 309.
- (6) Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y. S. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4377.
- (7) Kato, M.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Muczawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R.; Hagiwara, Y. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2005**, *2*, 467.
- (8) Alcórreca-Cortés, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6520.
- (9) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Gob, V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 511.
- (10) Avalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6919.
- (11) Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7171.
- (12) Roux, N.; Tanaka, S.; Johnson, C.; Verrall, R. *Fusion Eng. Des.* **1998**, *41*, 31.
- (13) Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *36*, 41.
- (14) Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1999.
- (15) Pannocchia, G.; Paucini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 6696.
- (16) Ochoa-Fernández, E.; Rusten, H. K.; Jakobsen, H. A.; Rønning, M.; Holmen, A.; Chen, D. *Catal. Today* **2005**, *106*, 41.

9458 *J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 20, 2010*

Martínez-díCruz and Pfeiffer

- (17) Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; Chen, D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1383.
- (18) Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Yu, X.; Grande, T.; Chen, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 434.
- (19) Figueron, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; MacIvried, H.; Srivastava, R. D. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 9.
- (20) Eissaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2004**, *37*, 772.
- (21) Ochoa-Fernández, E.; Zhao, T.; Ronning, M.; Chen, D. *J. Environ. Eng.* **2009**, *37*, 397.
- (22) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*; Academic Press: New York, 1999; p. 97.
- (23) McCash, E. M. *Surface Chemistry*; Oxford Press: New York, 2002; p. 72.
- (24) Ali, A. A. M.; Kaki, M. I. *Thermochim. Acta* **1999**, *336*, 17.
- (25) Ali, A. A. M.; Kaki, M. I. *Colloids Surf. A* **1998**, *139*, 81.
- (26) Choi, K. S.; Yeon, J. W.; Park, Y. S.; Ha, Y. K.; Han, S. H.; Song, K. *J. Alloys Comp.* **2009**, *486*, 824.
- (27) Veliz-Enriquez, M. Y.; Gonzalez, G.; Pfeiffer, H. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2485.
- (28) Zhang, B.; Nicuwoodt, M.; Eastcal, A. J. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 1927.
- (29) Ravikrishna, R.; Green, R.; Valsuraj, K. T. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2005**, *34*, 111.
- (30) Zhang, D. R.; Liu, H. L.; Jin, R. H.; Zhang, N. Z.; Liu, Y. X.; Kang, Y. S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, *13*, 92.
- (31) Wilmarth, W. R.; Walker, D. D.; Fondour, F. F.; Fink, S. D.; Mills, J. T.; Duker, V. H.; Croy, B. H. WSRC-TR-2001-00221, 2001.

JP1020966