

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y CINÉTICO
DEL MECANISMO DE QUIMISORCIÓN DE
CO₂ SOBRE Na₂TiO₃ Y LA SOLUCIÓN
SÓLIDA Na₂Zr_xTi_{1-x}O₃**

T E S I S

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

PRESENTA

Q. PEDRO OMAR SÁNCHEZ CAMACHO

TUTOR

**DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**



MÉXICO, D.F.

ENERO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por aguantarme dos años más dentro de su grupo de trabajo. Por ser un buen amigo además de un buen asesor.

*A mis padres y a mi hermano Arturo, por apoyarme a cumplir esta meta.
Cada logro es suyo también.*

A los buenos amigos de la facultad con quienes pasé a todo dar este par de años, aún cuando andemos en caminos distintos: Hugo, Joshua, Omar, Rosh, Chayo, Daniela, Carmen, Gio, Paty, Mario.

A los compañeros y amigos del laboratorio E-101, y ahora también del E-102, Hugo, Brenda, Elizabeth, Erik, Juan, Pablo; por amenizar el tiempo en el laboratorio

A los buenos amigos químicos; Ernesto, con quien no tuve gran oportunidad de convivir durante la licenciatura pero afortunadamente lo hicimos durante la maestría. Gracias por hacerme compañía en las clases.

Salvador, por los buenos momentos y charlas.

*A Ray, por vagar día tras día en el instituto para tener una buena charla
A Hugo, por quitarme el tiempo justo cuando se necesita perderlo.*

A mi abuela, Guadalupe Alonso, por compartir una vida con nosotros.

El presente trabajo se realizó en los laboratorios L-E-101 y L-E-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Para la realización de este trabajo se contó con los apoyos de los proyectos de investigación SENER-CONACYT (150358) y PAPIIT-UNAM (IN-102313). Además, como becario de maestría se agradece el apoyo de CONACYT, CVU: 516195, número de becario: 289481

Adicionalmente, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. C. Adriana Tejeda Cruz, el Dr. Omar Novelo Peralta y el Fis. Carlos Flores Morales en el empleo de las distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

“He aquí el Oro del Sol”
Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887)
Físico alemán

Contenido

Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	3
1.1 La atmósfera	3
1.1.1 Composición del aire	3
1.1.2 Agentes contaminantes del aire	4
1.2 Dióxido de carbono	6
1.3 El efecto invernadero	9
1.4 El cambio climático	10
1.5 El protocolo de Kyoto	12
1.6 Tecnologías para reducir concentraciones de CO ₂ en la atmósfera	14
1.7 Captura de CO ₂	16
1.8 Adsorción	17
1.8.1 Adsorción física	17
1.8.2 Quimisorción	18
1.9 Cerámicos alcalinos	18
1.10 El metazirconato de sodio como captor de CO ₂	20
1.10.1 Mecanismo de reacción	20
1.10.2 Características del Na ₂ ZrO ₃ en el proceso de captura	22
1.11 Titanato de sodio	22
1.12 Soluciones sólidas	28

1.13 Justificación del trabajo de tesis	29
1.14. Hipótesis	29
1.15 Objetivos generales	30
1.15.1 Objetivos particulares	30
Capítulo 2 Metodología	31
2.1 Síntesis del Na_2ZrO_3 y soluciones sólidas $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	31
2.2 Caracterización	31
2.3 Pruebas de captura de CO_2	33
Capítulo 3. Resultados y discusión	34
3.1 Síntesis y caracterización de Na_2TiO_3 y $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	34
3.1.1 Difracción de rayos X	34
3.1.2 Adsorción de N_2	37
3.1.3 Microscopía electrónica	38
3.2 Captura de CO_2 y caracterización de los productos de reacción	39
3.2.1 Na_2TiO_3	39
3.2.1.1 Análisis termogravimétrico dinámico	39
3.2.1.2 Análisis termogravimétrico isotérmico	40
3.2.1.3 Análisis de los productos de reacción	42
3.2.1.4 Análisis cinético de las isothermas de adsorción de CO_2 .	47
3.2.2 Soluciones sólidas del tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	51
3.2.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico	51

3.2.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico	53
3.2.2.3 Análisis de los productos de reacción de $\text{Na}_2\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$	58
3.2.2.4 Análisis cinético de las isothermas de reacción	61
Capítulo 4. Conclusiones	66
Bibliografía	69
Anexo I. Fundamentos de las técnicas utilizadas	77
Anexo II. Thermodynamic and Kinetic Analyses of the CO_2 Chemisorption Mechanism on Na_2TiO_3: Experimental and Theoretical Evidences	94
Indice de figuras	
Figura 1.1. Composición elemental porcentual del aire	4
Figura 1.2. Esquema ilustrativo de los diferentes fenómenos presentes en el efecto invernadero.	8
Figura 1.3 Esquemas teóricos de las posibles concentraciones atmosféricas de CO_2 en el pasado y en los próximos 100 años.	10
Figura 1.4 Variaciones de la temperatura en la superficie terrestre del periodo 1000-2100	11
Figura 1.5 Comparación entre los distintos adsorbentes utilizados para la captura de CO_2 .	16

- Figura 1.6 Representación de la estructura de Na_2ZrO_3 . Na (blanco), O (rojo) y Zr (negro). 20
- Figura 1.7 Mecanismos micrométrico y atómico para la captura de CO_2 sobre cerámicos alcalinos. 21
- Figura 1.8. Diagrama de fases para el sistema Li_2TiO_3 - Na_2TiO_3 . LT= Li_2TiO_3 , NT= Na_2TiO_3 , N_4T_5 = $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, ss= solución sólida. 23
- Figura 1.9. Diagrama de fases para el sistema Na_2O - TiO_2 en el rango de 55 a 100% de TiO_2 . Se muestran diversas fases con distintas relaciones Na/Ti. 24
- Figura 1.10 Termogramas comparativos de Li_4TiO_4 y Li_2TiO_3 bajo flujo de CO_2 . 25
- Figura 1.11. Patrones de difracción de rayos X para Na_2TiO_3 -F41 y Na_3SbO_4 -F54, donde se muestra el Na_2TiO_3 que fue obtenido junto con Na_4TiO_4 . 26
- Figura 1.12. Termogramas bajo flujo de CO_2 para los distintos captoreos probados, donde Na_2TiO_3 tiene el menor valor para los materiales bajo comparación. 27
- Figura 1.13 Termogramas comparativos entre Li_4SiO_4 puro y dos distintas soluciones sólidas: $\text{Li}_{4.2}(\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_4$ y $\text{Li}_{3.8}(\text{Si}_{0.8}\text{V}_{0.2})\text{O}_4$. Todos estos termogramas bajo flujo de CO_2 . 29
- Figura 3.1 Difractograma correspondiente a la muestra de Na_2TiO_3 34
- Figura 3.2 Patrones de difracción para las fases de $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. a) Na_2ZrO_3 , b) Na_2TiO_3 , c) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$, d) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$, e) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$. El asterisco (*) indica los picos principales de la fase de Na_2ZrO_3 . 35
- Figura 3.3 Patrones de difracción para las fases de $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. a) Na_2TiO_3 , b) Na_2ZrO_3 , c) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$, d) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, e) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$, f) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_3$, g) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$. El asterisco (*) indica los picos principales de la fase de Na_2TiO_3 . 36

Figura 3.4 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para Na_2ZrO_3 , Na_2TiO_3 y $Na_2Zr_{0.9}Ti_{0.1}O_3$.	37
Figura 3.5 Micrográficas MEB de Na_2TiO_3 sintetizado por reacción de estado sólido. a) Ampliación de 1 000 X que permite observar conglomerados de partículas y b) Ampliación 5 000 X donde se aprecian las partículas individuales del cerámico.	38
Figura 3.6 Termograma dinámico de Na_2TiO_3 bajo atmósfera de CO_2 .	39
Figura 3.7. Termogramas isotérmicos a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO_2 .	41
Figura 3.8. Termogramas isotérmicos a tiempos cortos bajo una atmósfera de CO_2 para mostrar influencia de la temperatura en la reacción superficial.	42
Figura 3.9. Patrones de difracción de rayos X de la muestra original de Na_2TiO_3 (a) y las muestras tratadas isotérmicamente a distintas temperaturas bajo flujo de CO_2 (b) $400^\circ C$, (c) $650^\circ C$, (d) $675^\circ C$, (e) $700^\circ C$, (f) $725^\circ C$, (g) $750^\circ C$ y (h) $780^\circ C$	43
Figura 3.10. Análisis por microscopía electrónica de la muestra tratada isotérmicamente a $400^\circ C$ bajo un flujo de CO_2 . (A) Imagen obtenida por electrones retrodispersados, (B) imagen por electrones secundarios y (C) micrografía electrónica de transmisión por campo claro.	44
Figura 3.11. Micrográficas electrónicas con electrones retrodispersados de (A) Na_2TiO_3 puro, y los productos isotérmicos $Na_2TiO_3-CO_2$ para el sistema obtenidos a (B) $400^\circ C$, (C) $600^\circ C$ y (D) $750^\circ C$.	47
Figura 3.12. Gráfico de Eyring para el sistema $Na_2TiO_3-CO_2$ donde se determina la entalpía de activación (ΔH^\ddagger).	50
Figura 3.13. Termogramas dinámicos para $Na_2Ti_{1-x}Zr_xO_3$ con $0.75 < x < 1$. \circ Na_2ZrO_3 , \blacksquare $Na_2Ti_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, \blacksquare $Na_2Ti_{0.85}Zr_{0.15}O_3$, \blacktriangle $Na_2Ti_{0.2}Zr_{0.8}O_3$, \star $Na_2Ti_{0.25}Zr_{0.75}O_3$.	51

Figura 3.14 Termogramas isotérmicos de $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO_2 . 54

Figura 3.15 Termogramas isotérmicos de Na_2ZrO_3 a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO_2 . 56

Figura 3.16. Patrones de difracción de rayos X para las muestras tratadas isotérmicamente bajo un flujo de CO_2 . (a) 300 °C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C, (f) 600°C y (g) 700°C. 58

Figura 3.17. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (a), ajuste al modelo BJH con el que se conoce la distribución de tamaño de poro. 60

Figura 3.18. Gráfico de Eyring para el sistema $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3\text{-CO}_2$ donde se determina la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) para dos procesos involucrados en la reacción. 63

Figura 3.19. Gráfico de Eyring para el sistema $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3\text{-CO}_2$ donde se determina la entalpía de activación para un ajuste de reacción de primer orden. 65

Indice de tablas

Tabla 1.1 Principales agentes de la contaminación atmosférica 5

Tabla 3.1 Cantidad de gas adsorbido para formar la monocapa (V_m), área superficial específica (A_s) y constante BET (C) obtenida mediante el modelo BET para Na_2ZrO_3 , Na_2TiO_3 y $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$. 37

Tabla 3.2. Constantes de reacción de primer orden para el sistema $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$ a distintas temperaturas. 48

Tabla 3.3 Comparación entre la quimisorción de CO_2 para $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$ y Na_2ZrO_3 . 57

Tabla 3.4 Valores de área superficial específica para el Na_2ZrO_3 puro, $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ y las isotermas entre 400 y 550°C bajo un flujo de CO_2 . 59

Tabla 3.5 Valores de las constantes cinéticas, factores pre-exponenciales y coeficientes de correlación para las distintas composiciones y temperaturas de análisis 62

Tabla 3.6. Comparación entre las entalpías de activación para el sistema $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$ y el sistema $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3\text{-CO}_2$. 64

Tabla 3.7. Constantes de reacción de primer orden para el sistema $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3\text{-CO}_2$ a distintas temperaturas. 65

Resumen

Las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) son uno de los problemas de contaminación más importantes en el mundo. Una propuesta para solucionar dicho problema es la captura y almacenamiento de CO_2 . La selección del mejor no es tarea fácil ya que las temperaturas típicas de operación involucradas son demasiado altas ($500\text{-}900^\circ\text{C}$), lo cual debería descartar la mayoría de los adsorbentes de dióxido de carbono. La captura en materiales sólidos es considerada la opción más práctica como una alternativa eficiente y barata para reducir las concentraciones atmosféricas de este gas. Distintos materiales han sido propuestos con este fin, tales como: zeolitas, carbón activado, MOF's (metal-organic framework), hidróxidos de doble capa y cerámicos alcalinos, entre otros.

Diversos cerámicos alcalinos como ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), metazirconato de litio (Li_2ZrO_3), cuprato de litio (Li_2CuO_2), zirconato de sodio (Na_2ZrO_3), entre otros; han sido reportados como buenos candidatos para la adsorción de CO_2 , en términos de su buena capacidad de adsorción y altas temperaturas de operación. Estos cerámicos capturan CO_2 químicamente a través de un mecanismo de reacción similar, donde el CO_2 es quimisorbido sobre la superficie del cerámico, y posteriormente, la quimisorción es reactivada a través de procesos de difusión.

Alternativamente, existen diversos titanatos de sodio reportados en la literatura sintetizados por distintos métodos. Siendo sólo uno de estos trabajos en que el metatitanato de sodio (Na_2TiO_3) ha sido reportado como captor. López Ortiz y colaboradores sintetizaron y probaron diversos cerámicos de sodio como captores de CO_2 . El Na_2TiO_3 fue uno de estos cerámicos de sodio pero sólo un experimento isotérmico de captura de CO_2 fue desarrollado a 600°C . Este experimento no arroja suficiente información acerca del mecanismo de quimisorción de CO_2 sobre el Na_2TiO_3 . Por tanto, el objetivo de este trabajo fue analizar sistemáticamente el mecanismo de quimisorción de CO_2 sobre el Na_2TiO_3 en función de la temperatura.

El Na_2TiO_3 fue sintetizado satisfactoriamente vía reacción de estado sólido, su estructura y microestructura fueron caracterizadas por DRX, MEB y MET, así como por adsorción de N_2 . La capacidad de quimisorción del Na_2TiO_3 fue evaluada tanto dinámica como isotérmicamente y los productos fueron reanalizados, de forma tal que permitieran elucidar un mecanismo de reacción entre $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$. Distintas especies químicas (tales como Na_2CO_3 , Na_2O , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$) fueron identificadas durante el proceso de captura de CO_2 .

Por otro lado, se intentaron sintetizar distintas composiciones para la solución sólida $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ vía estado sólido. Para, pequeñas cantidades de Zr en Na_2TiO_3 ($0 < x < 0.15$) se encontró que no existe solubilidad de Zr en Na_2TiO_3 . Mientras que al sustituir Ti en Na_2ZrO_3 , se tiene la formación de solución sólida para valores de $0.85 < x < 1$. Todas las composiciones intentadas de igual forma fueron caracterizadas por DRX, MEB, MET y adsorción de N_2 ; además de que su capacidad de quimisorción también fue evaluada de forma dinámica. A partir de los estudios dinámicos, la composición $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ fue elegida para que su capacidad de quimisorción fuera estudiada isotérmicamente a distintas temperaturas..

Además, algunos parámetros cinéticos concernientes a la quimisorción de CO_2 sobre ambos materiales fueron determinados. Estos parámetros se obtuvieron mediante ajuste a un modelo de reacción de primer orden, así como a un modelo de doble exponencial. Se observa que los valores para la constante de velocidad de reacción son dependientes de la temperatura para ambos materiales, aumentando conforme lo hace la temperatura.

Finalmente, valores de entalpía de reacción fueron encontrados para ambos materiales sintetizados. Para el sistema $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$ se encontró que la entalpía de reacción puede tener dos valores. Entre 250 y 650 °C, el valor de ΔH^\ddagger fue de 21.6 kJ/mol, mientras que a mayores temperaturas (entre 650 y 780 °C) fue igual a 188.1 kJ/mol. En cambio, para el sistema $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3\text{-CO}_2$ se obtiene un único valor para el intervalo de temperaturas estudiado, siendo la entalpía de reacción igual a 98 kJ/mol.

Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se presenta el problema atmosférico que motiva la realización de este trabajo de tesis, en particular, las grandes cantidades de dióxido de carbono emitidas en los últimos años. Con el fin de disminuir la concentración de este gas en la atmósfera se propone el uso de cerámicos alcalinos que sean capaces de capturarlo en forma pura y que permitan utilizarlo posteriormente en otro proceso.

1.1 La atmósfera

La tierra está rodeada de una mezcla de gases que va desde la superficie hasta unos 1000 kilómetros de altura que llamamos atmósfera. La atmósfera nos proporciona el oxígeno necesario para la respiración y en ella se encuentran las condiciones favorables para que animales y vegetales se desarrollen. Además, la atmósfera tiene la función de protegernos de los rayos cósmicos, de las radiaciones ultravioletas y de los meteoritos que son atraídos hacia la tierra. Mantiene también, un equilibrio entre los extremos de calor y frío y transporta la humedad de los océanos a los continentes.

De acuerdo con los científicos, la atmósfera de la tierra comenzó a formarse hace unos 4600 millones de años a partir de los gases producidos por las erupciones volcánicas, evolucionando hasta como la conocemos el día de hoy, donde los seres humanos están provocando ciertos impactos negativos que pueden alterar el sistema vida-atmósfera de la tierra.¹

1.1.1 Composición del aire

La capa más próxima a la superficie de la tierra hasta unos 15 kilómetros de altitud, está formada por un 78 por ciento de nitrógeno, un 21 por ciento de oxígeno y el 1 por ciento restante de argón, anhídrido carbónico, neón, helio, kriptón, hidrógeno, xenón, ozono, radón y otros, sin tomar en cuenta el vapor de agua existente; representado en la figura 1.1.

Después de los 15 kilómetros la composición de gases varía con la altura, haciéndose menos densa hasta llegar a ser imperceptible en la exosfera, la cual está formada principalmente por iones con moléculas de hidrógeno y helio, que se dispersan en el espacio interplanetario.

En la atmósfera podemos encontrar también partículas sólidas, polvo, humo y sales provenientes de los océanos y además, muy importante, podemos encontrar agua en sus tres estados: en forma de vapor debido a la evaporación, en estado líquido y en estado sólido en las nubes por condensación y congelación.

Cuando se encuentra en los estados líquido y sólido puede volver a la superficie de la tierra como precipitación de las nubes en forma de llovizna, lluvia, aguaceros, nieve o granizo. Además del vapor de agua, que varía considerablemente de un lugar a otro, podemos encontrar otros gases importantes como son el ozono y el anhídrido carbónico.¹

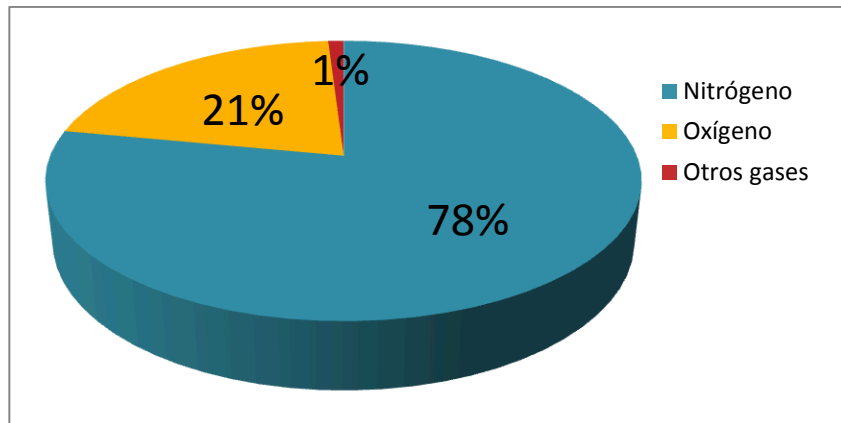


Figura 1.1. Composición elemental porcentual del aire.

1.1.2 Agentes contaminantes del aire.

La atmósfera contiene una cantidad de sustancias no deseadas a las que se conoce como contaminantes y una cantidad de partículas microscópicas como arena fina de los desiertos y cenizas volcánicas de origen natural. También debido a las actividades humanas se producen contaminantes, especialmente por la quema de combustibles fósiles como el carbón, los aceites y gases en las plantas

eléctricas, industrias y en las casas de familia; además de gasolina en vehículos y otros equipos.

Debido a esta quema de combustibles, llevamos a la atmósfera gases que contribuyen con el llamado efecto invernadero, causantes de cambios en el clima y un calentamiento de la atmósfera de la tierra. Existen otros contaminantes como el dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno que pueden ser muy perjudiciales a la salud al reducir la calidad del aire, pueden causar además la lluvia ácida que nos llega de las zonas industriales. La Tabla 1.1 resume los principales agentes contaminantes del aire. ²

Tabla 1.1 Principales agentes de la contaminación atmosférica.²

Tipos	Naturaleza	Fuentes	Efectos
Contaminantes carbonados	Monóxido de carbono (CO)	Combustión incompleta de sustancias orgánicas. Gases de escape de automóviles. Calderas y hornos mal apagados	Peligro para quienes trabajan en medio de un fuerte tráfico, al nivel del suelo.
	Dióxido de carbono (CO ₂)	Combustión completa de todos los compuestos orgánicos.	Efecto invernadero
	Hidrocarburos	No se encuentran en la atmósfera salvo en zonas petrolíferas. Producto de la combustión incompleta del carburante de los vehículos.	Efectos cancerígenos (benzopireno).
Contaminantes sulfurados	Dióxido de azufre (SO ₂) y trióxido de azufre	Combustión de carbones y aceites minerales utilizados en producción de energía, industrias y calefacciones domésticas.	Smog ácido. Destrucción de tejidos vivos. Corrosión de monumentos
	Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	Materia orgánica en descomposición. Depósitos de basuras donde existan tiobacterias. Refinerías	Malos olores. Es tóxico para los seres vivos.
Contaminantes nitrogenados	Monóxido de nitrógeno (NO)	Procesos de combustión en el aire. Combustiones en hornos y motores de combustión interna (coches).	Elevada toxicidad. Forman parte del smog oxidante.
	Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	Industria. Motores	Interfiere en el crecimiento de vegetales.
	Nitratos de peracilo	Aparecen en reacciones fotoquímicas.	Irritación de mucosas oculares.

Tabla 1.1 Principales agentes de la contaminación atmosférica (continuación).²

Contaminantes Minerales	Óxidos de hierro	Industrias siderúrgicas	
	Flúor y derivados	Fábricas de abonos. También en industria de aluminio	Efectos dañinos sobre animales y plantas (fluorosis).
	Plomo y derivados	Algunas industrias. Algunos motores de gasolina.	Efectos sobre el sistema nervioso y óseo de animales.
Contaminantes en forma de partículas sólidas y líquidas (aerosoles y polvo)	Granos de polen y microorganismos	Son de origen natural	En algunos casos, daños en las vías respiratorias
	Arenas, polvos volcánicos y humos	Origen natural. Combustión de carbón, petróleo, madera, etc. Metalurgia	

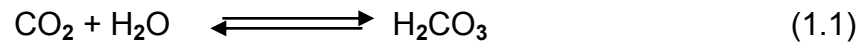
1.2 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono es uno de los gases en nuestra atmósfera, uniformemente distribuido sobre la superficie de la Tierra en una concentración de 399 ppm, reportada a julio de 2014 por el observatorio de Mauna Loa ³. Debido a que esta concentración en la atmósfera es baja, no es práctico obtener este gas a partir de la extracción del aire. La mayor parte del CO₂ comercial es recuperado como subproducto de otros procesos, tal como la producción de etanol por fermentación o la manufactura de amonio. Otra parte es obtenida a partir de la combustión de coque u otros combustibles que contienen carbono.

El dióxido de carbono es un gas incoloro, inodoro, ligeramente ácido e inflamable a temperatura ambiente. El dióxido de carbono sólido, también conocido por el nombre común “hielo seco”, sublima a -78 °C. Es un sólido con fórmula molecular CO₂. La molécula lineal consiste en un átomo de carbono enlazado doblemente a 2 átomos de oxígeno, O=C=O. Su peso molecular corresponde a 44.01 g/mol.

El CO₂ es el cuarto gas más abundante en la atmósfera de la Tierra. Los animales lo exhalan y las plantas usan la fotosíntesis para convertirlo a azúcares y otras formas de energía.

Se disuelve ligeramente en agua formando un ácido débil llamado ácido carbónico, H₂CO₃:



Este comportamiento químico explica el porqué el agua, que normalmente tiene un pH neutro de 7, adquiere pH de aproximadamente 5.5 cuando es expuesta a aire.⁴

1.3 El efecto invernadero

El efecto invernadero es un proceso natural por el cual los gases que están presentes en la atmósfera “atrapan” la radiación que la Tierra, a su vez, reemite al espacio. Esta emisión de la Tierra es producto del calentamiento de su superficie por la radiación solar. La figura 1.2 representa el esquema del efecto invernadero.

La superficie terrestre, los océanos y los hielos son calentados por el Sol, y la energía que reciben es devuelta hacia la atmósfera como otro tipo de energía que, una vez en ella, es retenida momentáneamente por el vapor de agua, el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y otros gases como los clorofluorocarbonos, los hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos, el óxido nitroso y el hexafluoruro de azufre, entre los más importantes. Los gases que tienen esta propiedad se denominan Gases de Efecto Invernadero (GEI).⁶

No todos los componentes de la atmósfera contribuyen al efecto invernadero. Las moléculas de GEI son capaces de absorber fotones infrarrojos emitidos por la superficie de la Tierra convirtiendo la energía del fotón a un estado excitado vibracional de la molécula. El exceso de energía es a continuación transferido a otras moléculas por colisiones moleculares, en forma de energía cinética; es decir, de calor, con lo cual se aumenta la temperatura del aire. Todas esas transiciones requieren cambios en el momento dipolar de las moléculas, es decir, modificaciones de la separación de cargas eléctricas en sus enlaces polares, lo

que deja fuera de este papel a los dos gases principales en la composición del aire; nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2), cuyas moléculas están formadas por dos átomos iguales, carecen de momento dipolar y, por tanto, las ondas electromagnéticas con energía correspondiente al rango del IR y del UV, no les transfieren energía.⁶

El clima terrestre opera en la troposfera, capa más baja de la atmósfera en contacto con la superficie terrestre, que tiene 10 km de altura media, en donde están las nubes y se producen los fenómenos meteorológicos, y cuya temperatura disminuye con la altura.

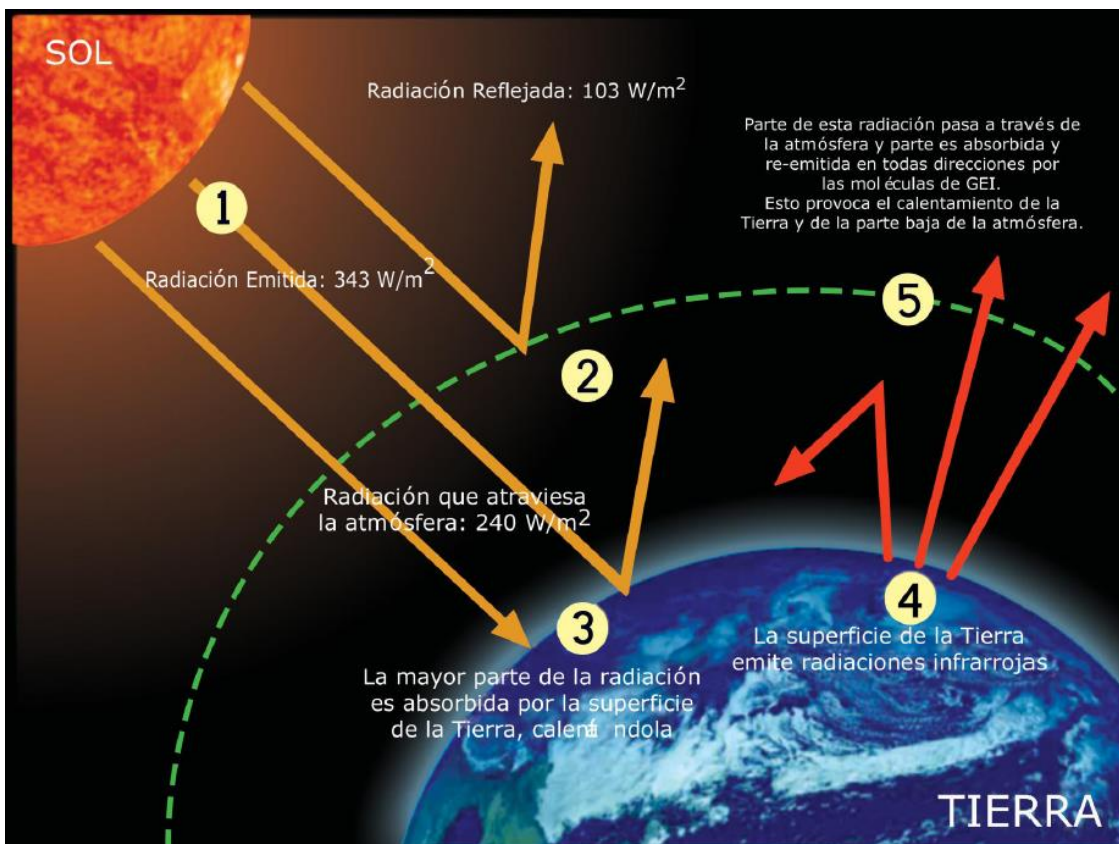


Figura 1.2. Esquema ilustrativo de los diferentes fenómenos presentes en el efecto invernadero.⁶

La presencia de GEI en la atmósfera es vital, por el llamado efecto invernadero natural, que consiste en equilibrar la radiación infrarroja que emiten al espacio la Tierra, la propia atmósfera y las nubes, con la radiación solar de entrada. Sin ese

efecto la temperatura media superficial de la Tierra sería aproximadamente $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que de hecho es de unos $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Una concentración de GEI en exceso hace más opaca la atmósfera a la radiación infrarroja, produciendo un desequilibrio que se compensa con un aumento de temperatura en la troposfera y en la superficie terrestre.

De ahí que el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero sea considerado causa, y al mismo tiempo prueba de cambio climático. Por eso, una gran mayoría de los expertos en climatología coincide en prever un significativo cambio del clima global en el siglo XXI, y en que la causa es el aumento de la concentración de los GEI.⁸

La Figura 1.3 señala las concentraciones atmosféricas de CO_2 a partir de datos obtenidos de muestras de hielos y mediciones atmosféricas directas durante los últimos decenios. Las proyecciones en las concentraciones de CO_2 durante el periodo 2000-2100 se basan en siete escenarios desarrollados por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés).

Los escenarios del Informe Especial sobre Escenario de Emisiones (IEEE) están agrupados en cuatro familias (A1, A2, B1 y B2) que exploran vías de desarrollo alternativas incorporando toda una serie de fuerzas originantes: demográficas, económicas y tecnológicas, junto con las emisiones de GEI resultantes. La línea argumental A1 presupone un crecimiento económico mundial muy rápido, un máximo de la población mundial hacia mediados de siglo, y una rápida introducción de tecnologías nuevas y más eficientes. Se divide en tres grupos, que reflejan tres direcciones alternativas de cambio tecnológico: intensiva en combustibles fósiles (A1F1), energías de origen no fósil (A1T) y equilibrio entre las distintas fuentes (A1B). B1 describe un mundo convergente, con la misma población mundial, que A1 pero con una evolución más rápida de las estructuras económicas hacia una economía de servicios y de información. B2 describe un planeta con una población intermedia y un crecimiento económico intermedio, más orientada a las soluciones locales para alcanzar la sostenibilidad económica,

social y medioambiental. A2 describe un mundo muy heterogéneo con crecimiento de población fuerte, desarrollo económico lento y cambio tecnológico lento.⁸

Se puede observar que de acuerdo a algunos escenarios la concentración de CO₂ podría estar cercana a las 1000 ppm, siendo actualmente cercana a las 400 ppm; mientras que un escenario de incremento lento pronostica concentraciones finales por encima de las 500 ppm.⁵

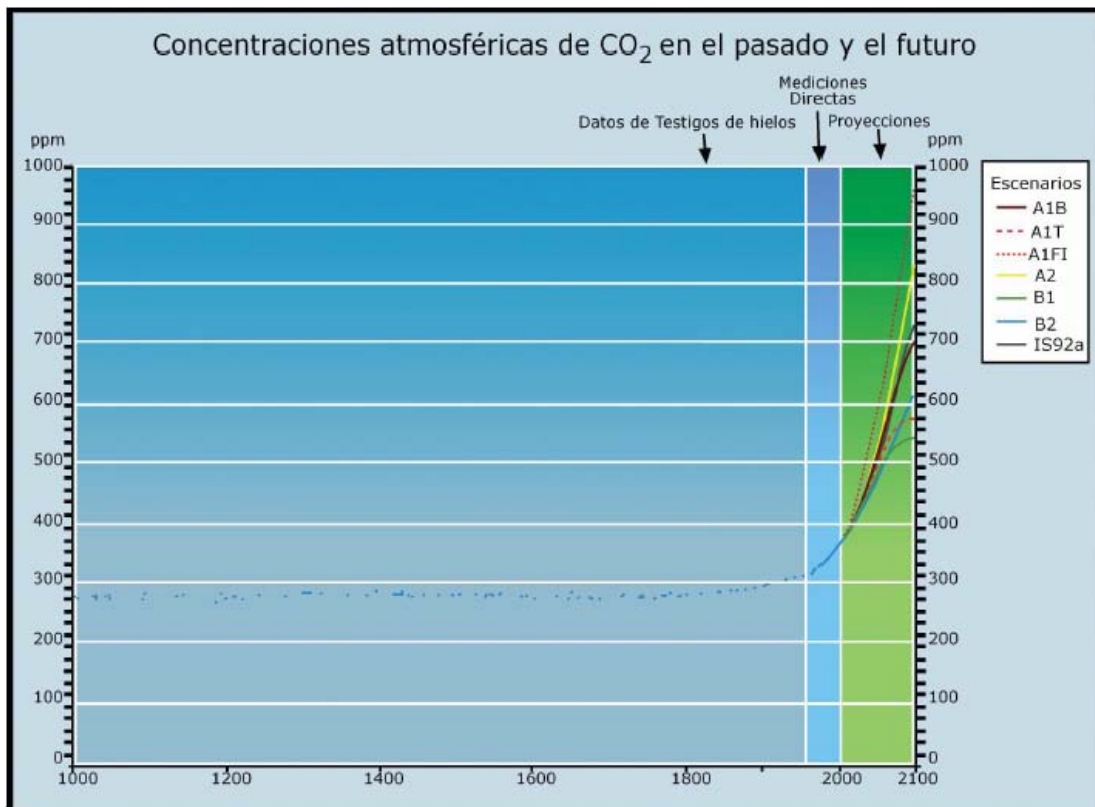


Figura 1.3. Esquemas teóricos de las posibles concentraciones atmosféricas de CO₂ en el pasado y en los próximos 100 años. Fuente: IPCC ⁸

1.4 El cambio climático

El clima de la Tierra ha cambiado muchas veces a lo largo de su historia. Estas variaciones se debieron a cambios naturales que se han producido en el equilibrio energético entre la energía solar entrante y la energía reemitida por la Tierra hacia el espacio.

Entre las causas naturales de esas variaciones se pueden citar: las erupciones volcánicas, los cambios en la órbita de traslación de la Tierra, los cambios en el ángulo del eje de rotación de la Tierra con respecto al plano sobre el que se traslada y las variaciones en la composición de la atmósfera.

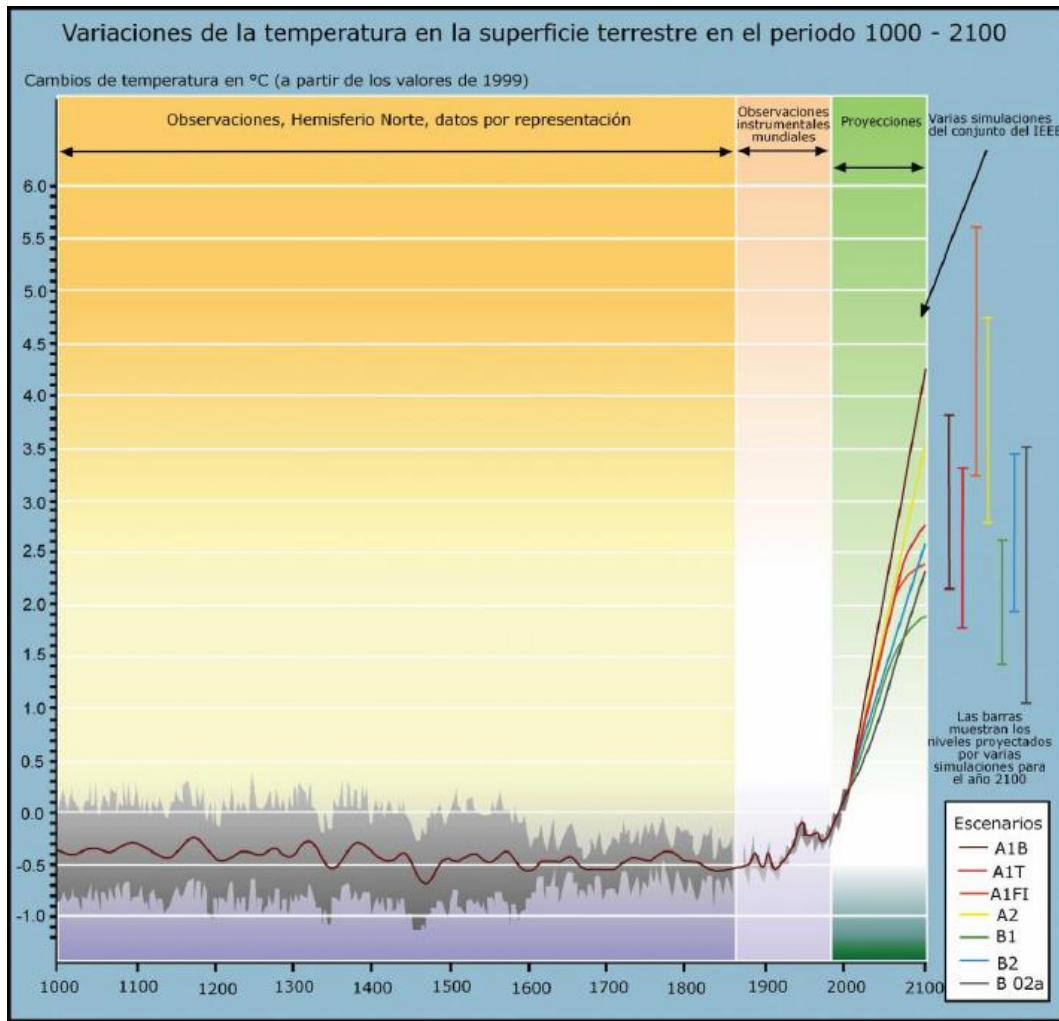


Figura 1.4. Variaciones de la temperatura en la superficie terrestre en el periodo 1000-2100. Fuente: IPCC

Recién en la segunda mitad del siglo pasado se intensificaron los estudios sobre cuestiones ambientales. Distintas observaciones realizadas muestran que la temperatura global del planeta se incrementó en el último siglo entre 0.3°C a 0.6°C. La figura 1.4 muestra a detalle las variaciones de temperatura en la superficie terrestre en el periodo 1000-2100, la línea muestra la media por decenios. Para el periodo 2000-2100, se muestran las proyecciones de la

temperatura media mundial de la superficie para siete escenarios futuros utilizados por IPCC, donde con el escenario menos drástico la temperatura del planeta aumentaría en casi 2°C para el año 2100.

Estos incrementos de temperatura no serán homogéneos sobre el planeta e incluso en algunas regiones pueden llegar a ser bastante mayores. Como consecuencia, el sistema climático global se verá alterado con aumento de temperaturas, modificaciones en los regímenes de precipitaciones en muchas regiones e incrementos de la frecuencia e intensidad de los eventos climáticos extremos, generadores de inundaciones y sequías.

El calentamiento global tiene impacto también, sobre el nivel del mar. En el último siglo, éste ha crecido 20 cm y, según se desprende de los escenarios del IPCC, este ritmo de crecimiento se podría incrementar en el futuro.⁵

1.5 El protocolo de Kyoto

El Protocolo de Kyoto tiene su origen en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) que fue aprobado en la Sede de las Naciones Unidas, en Nueva York, el 9 de mayo de 1992. Esta Convención es fruto de un proceso internacional de negociación a raíz de la publicación del Primer Informe de Evaluación del IPCC. En este Informe se confirmaba la existencia y peligrosidad del fenómeno del cambio climático.

La Convención Marco sobre el Cambio Climático busca “la estabilización de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático” y establece una estructura general para los esfuerzos intergubernamentales encaminados a resolver el desafío del cambio climático. Reconoce que el sistema climático es un recurso compartido que puede verse dañado por todas las actividades (incluyendo las industriales) que emiten dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero.

El Protocolo de Kyoto marca objetivos obligatorios relativos a las emisiones de GEIs para las principales economías mundiales que lo han aceptado. Estos objetivos individuales van desde una reducción del 8% hasta un crecimiento máximo del 10% respecto a las emisiones del año base (1990), según cita el Protocolo “con miras a reducir el total de sus emisiones de los GEIs a un nivel inferior de no menos de un 5% al nivel de 1990 en el periodo de compromiso 2008-2012” a nivel mundial.

Además de que para el periodo de compromiso 2008-2012, se prevé el establecimiento de objetivos obligatorios futuros para periodos de compromiso posteriores a 2012.⁹

En 2005, entre los 192 países miembros de la CMNUCC, México se localizaba entre los 25 países con mayor población, mayor PIB y mayores emisiones. En el contexto mundial, México contribuye con alrededor del 1.6% a las emisiones de GEI, ubicándose en la posición número 13 como país emisor. Las emisiones per cápita de México en 2006, ascendieron a 6.2 toneladas de CO₂.

Ante esta problemática, en mayo de 2007 el Ejecutivo Federal presentó su *Estrategia Nacional de Cambio Climático*, en la que se identifican amplias oportunidades de mitigación y de adaptación, así como un primer posicionamiento del país en relación con el régimen internacional de atención al cambio climático. A través del Programa Especial de Cambio Climático (PECC), el Gobierno de México se dispone a demostrar que es posible mitigar el cambio climático y adaptarse en la medida en que sea necesario, sin comprometer el proceso de desarrollo, e incluso con beneficio económico; conforme a los objetivos establecidos en el Protocolo de Kyoto.

El escenario de mitigación de largo plazo para México supone que, para el año 2020, las emisiones de GEI totales se habrán reducido 2% respecto del año base 2000 y, al 2030, se ubicarán 11.2% por debajo del mismo. Esta trayectoria permitiría establecer los lineamientos para profundizar en el decrecimiento de las emisiones. El esfuerzo de mitigación de México, respecto del escenario tendencial,

se orienta hacia la reducción de alrededor de 400 Megatoneladas de CO₂ en 2030 y hasta de 750 Megatoneladas de CO₂ en 2050.¹⁰

1.6 Tecnologías para reducir concentraciones de CO₂ en la atmósfera

Ante el problema que representa el dióxido de carbono para el cambio climático es necesario buscar soluciones rápidas para disminuir su concentración.¹¹ La separación de CO₂ a partir de otros gases ha sido practicada por décadas. Mucho del trabajo que se ha hecho concierne a la separación de CO₂ de metano para la purificación de gas natural. Más recientemente, se ha enfatizado en separar CO₂ a partir de flujos de gases asociados con procesos de combustión en fuentes de emisión fijas.¹²

Hoy en día, el controlar su producción y sus emisiones se ha vuelto el centro de atención para el ámbito científico e industrial, como consecuencia, algunos métodos han sido desarrollados para lograr este objetivo.¹¹

Con el propósito de remover CO₂ a partir de un flujo de gases a gran escala, diversos métodos han sido propuestos. En general, hay cuatro métodos principales para la separación de CO₂ a partir de gases ligeros: destilación criogénica, purificación de membranas, absorción con líquidos y adsorción con sólidos.¹² La destilación criogénica, aunque es ampliamente usada para la separación de otros gases, no es considerada generalmente para la separación de CO₂ debido a los altos costos energéticos involucrados. Las membranas han sido estudiadas extensivamente para fuentes relativamente concentradas, tales como los depósitos de gas natural. Las membranas pueden ser agentes de separación de masa altamente eficientes, especialmente cuando las especies que pasarán a través de la membrana se encuentran en altas concentraciones. Para captura post-combustión, el CO₂ es un componente principal de los gases de salida, por lo que las membranas no son un método eficiente para su separación. En contraste, para procesos que involucran flujos elevados relativamente concentrados de CO₂, tal como en la captura pre-combustión, las membranas son prometedoras.

Los procesos de adsorción que involucran captura de CO₂ por medios líquidos se encuentran ampliamente establecidos. Estos medios líquidos son disoluciones acuosas de aminas (como la etanolamina) u otros fluidos con carácter básico como el amoníaco en frío (“chilled ammonia”), que químicamente absorbe gases ácidos. Los procesos comerciales que están basados en adsorción física existen como tal, usando metanol o polietilenglicol-dimetil eter como fases adsorbentes.¹³

Los procesos de adsorción para separación de gases vía adsorción selectiva son bien conocidos. Estos adsorbentes pueden operar vía procesos débiles de fisisorción o interacciones fuertes por quimisorción. Los adsorbentes sólidos son comúnmente empleados en procesos cíclicos de adsorción y desorción, siendo la desorción inducida por algún cambio en la presión o en la temperatura.

Entre los adsorbentes, incluyendo tanto fisisorbentes como quimisorbentes se tienen: zeolitas, carbones activados, óxidos de calcio, hidrotalcitas, aminas soportadas, MOF's (metal organic frameworks) y cerámicos alcalinos.¹² En la Figura 1.5 se muestran diversos tipos de adsorbentes utilizados en la captura de CO₂. En un primer grupo tenemos a los carbones activados, zeolitas e híbridos orgánicos-inorgánicos; los cuales presentan buenas capacidades de captura (8-12 mmol/g) pero el intervalo de temperatura donde capturan es limitado. Las hidrotalcitas poseen un intervalo más amplio pero su captura es pobre (~2 mmol/g). El óxido de calcio (CaO) es un compuesto que captura CO₂ por medio de una reacción química y la capacidad de captura se ve incrementada de manera notoria con respecto a los otros materiales con que se compara en este gráfico (hasta 12 mmol/g), además de que tiene un intervalo de temperatura amplio (200-900°C) donde captura este gas; su desventaja, no puede hacer captura cíclica, la repetición cíclica de la captura provoca que el óxido pierda eficiencia y en cada ciclo capture menos. Finalmente, existe un último grupo, los materiales cerámicos alcalinos. Entre estos tenemos el zirconato de litio que presenta un buen intervalo de captura a temperaturas elevadas (300-700 °C) y una buena capacidad de adsorción (~6 mmol/g). Mientras que el óxido de calcio no presenta ciclabilidad, los materiales cerámicos alcalinos si lo hacen. De estos se continuará hablando más adelante.

Para los métodos de separación y captura es necesario desarrollar características que incluyen la pureza del producto y las condiciones de operación. Estas características de separación de CO₂ son las bases para acoplarlas a tecnologías que sirven como fuentes antropogénicas de CO₂.¹⁵

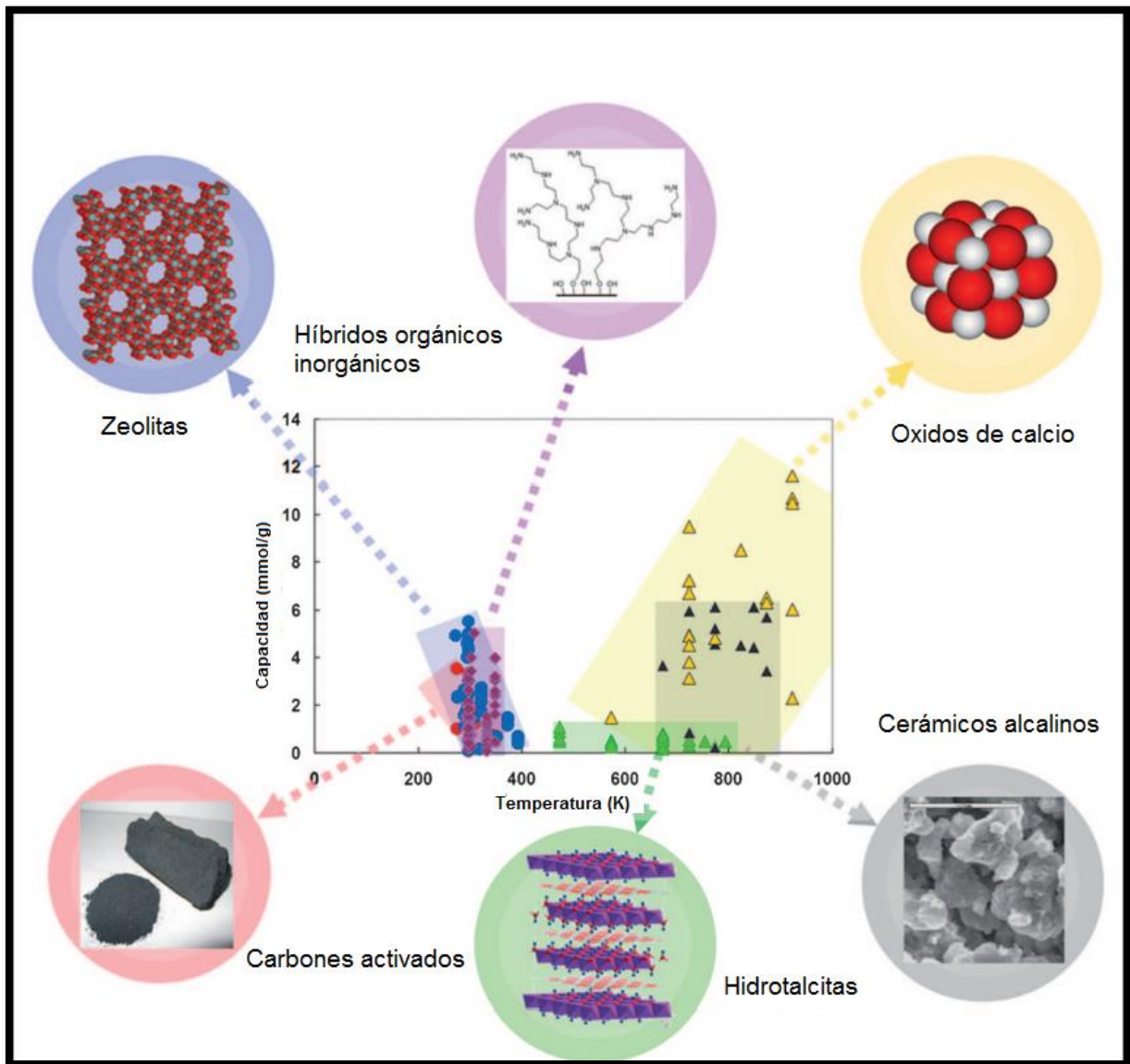


Figura 1.5. Comparación entre distintos adsorbentes utilizados para la captura de CO₂.¹²

1.7 Captura de CO₂

Entonces, una posible solución para reducir las concentraciones atmosféricas de CO₂ consiste en capturar, separar y concentrar el CO₂. El primer paso de este

proceso corresponde a la captura y la clave es separar el CO₂ del gas efluente. Sin embargo, existen dos diferentes tipos de problemas:

1. Los combustibles son generalmente quemados en presencia de aire natural, el cual provee el oxígeno necesario para la reacción de combustión. Como consecuencia, una mezcla de N₂ y CO₂, entre otros gases, son producidos en el gas efluente; estos dos compuestos tienen tamaños similares por lo que su separación no resulta fácil.

2. El gas efluente es producido a altas temperaturas (El término “altas temperaturas” hace referencia a $T \geq 500$ °C). Por lo tanto, en algunos tratamientos, el gas de combustión debe ser enfriado hasta que la captura de CO₂ pueda ser desarrollada.

Ante estos problemas, es necesario encontrar nuevas y más efectivas tecnologías para la separación y captura de CO₂, donde los nuevos materiales deben cubrir los siguientes aspectos¹⁴:

1. Alta selectividad y capacidad de adsorción para CO₂ a temperaturas elevadas.
2. Cinética adecuada de adsorción/desorción para CO₂.
3. Buena ciclabilidad para procesos de adsorción/desorción.
4. Buenas propiedades hidrotermales y mecánicas.

1.8 Adsorción

Incluso las superficies cuidadosamente pulidas no son lisas en un sentido microscópico, son irregulares, con valles y picos alternándose sobre el área. Estas regiones de irregularidad son particularmente susceptibles a campos de fuerza residuales y los átomos de la superficie de un sólido pueden atraer otros átomos o moléculas del gas que lo rodea o de una fase líquida. Tales superficies tienen sitios o centros activos donde la adsorción es lograda. Dos tipos de adsorción pueden ocurrir.¹⁶

1.8.1 Adsorción física

El primer tipo de adsorción es no específica y similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen las moléculas del fluido a la superficie del sólido son relativamente débiles y el calor involucrado durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud del calor de condensación, 0.5 a 5 kcal/g mol. El equilibrio entre la superficie del sólido y las moléculas del fluido es logrado rápidamente y fácilmente reversible, debido a que los requerimientos energéticos son pequeños.¹⁶

1.8.2 Quimisorción

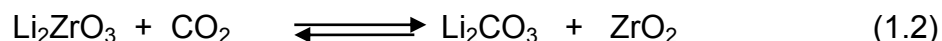
El segundo tipo de adsorción es específica e involucra fuerzas mucho más fuertes que las involucradas en la adsorción física. De acuerdo al trabajo pionero de Langmuir¹⁷ en 1916, las moléculas adsorbidas son retenidas a la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo que aquellas que ocurren entre átomos en moléculas. Evidencia adicional a la teoría que tal adsorción involucra enlaces de valencia es encontrada en largos calores de adsorción. Los valores observados son de la misma magnitud que los calores de reacción químicos, 5 a 100 kcal/g mol.¹⁶

En este trabajo se describirá la quimisorción de CO₂ sobre los materiales de interés, y en la literatura es común encontrar a este tipo de adsorción llamada también absorción química, quimisorción, o simplemente, absorción.

1.9 Cerámicos alcalinos

Existen algunos materiales cerámicos los cuales parecen cubrir las propiedades ideales de un captor de CO₂. Los cerámicos alcalinos pueden ser definidos como un óxido metálico binario, donde al menos uno de los metales es un elemento alcalino, por ejemplo: ortosilicato de litio (Li₄SiO₄)¹⁸⁻²¹, metazirconato de litio (Li₂ZrO₃)²²⁻²⁶, cuprato de litio (Li₂CuO₂)²⁷⁻²⁹ y zirconato de sodio (Na₂ZrO₃)^{30,31,38-40}, entre otros.

El primer reporte³³ hecho sobre captura de CO₂ en un cerámico alcalino fue hecho por Nakagawa y Ohashi,³²⁻³⁵ quienes reportaron un nuevo método de captura utilizando metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) a altas temperaturas que se ilustra en la siguiente reacción:



La captura toma lugar debido a la reacción entre el zirconato de litio y dióxido de carbono formando carbonato de litio y el correspondiente óxido de zirconio. De esta manera, la remoción selectiva de CO₂ es posible. Aparte de esta capacidad de adsorción selectiva, el Li₂ZrO₃ tiene como ventajas alta estabilidad térmica y pequeños cambios volumétricos. El material muestra buena velocidad de captura a temperaturas por encima de 400 °C hasta 600 °C, mientras que en términos volumétricos, 1 cm³ del material puede capturar cerca de 534 cm³ del gas, con un incremento en su volumen de solo 34%. Sin embargo, la cinética de captura para este material es lenta. A temperaturas por encima de 700 °C la reacción es reversible, de tal forma que el dióxido de carbono capturado puede ser desorbido y el material es regenerado.²¹

1.10 El metazirconato de sodio como captor de CO₂

Otro zirconato alcalino que ha sido estudiado como posible captor de CO₂ es el metazirconato de sodio (Na₂ZrO₃), comúnmente llamado zirconato de sodio. Distintas investigaciones realizadas indican que este material presenta mejores características para la captura de CO₂ que su análogo de litio (Li₂ZrO₃). El primer trabajo que reportaba algunos resultados de este cerámico fue presentado por López-Ortiz y colaboradores.³⁷ Este artículo demuestra que el Na₂ZrO₃ captura CO₂ satisfactoriamente. En general, el Na₂ZrO₃ es capaz de absorber incluso a temperatura ambiente.

Para un material cerámico de este tipo existen dos procesos de absorción, el superficial y el de volumen; mientras que para el Li₂ZrO₃ son indistinguibles, pueden ser diferenciados cuando se trabaja con Na₂ZrO₃.

La captura se da a través de la siguiente reacción:



El Na_2ZrO_3 tiene una estructura cristalina de tipo laminar, donde los átomos de sodio se encuentran localizados entre las capas de $(\text{ZrO}_3)^{2-}$ (Figura 1.6). Su estructura corresponde a un arreglo monoclinico siendo sus parámetros de red: $a=11.127\text{Å}$, $b=9.749\text{Å}$ y $c=5.623\text{Å}$.^{38,39}

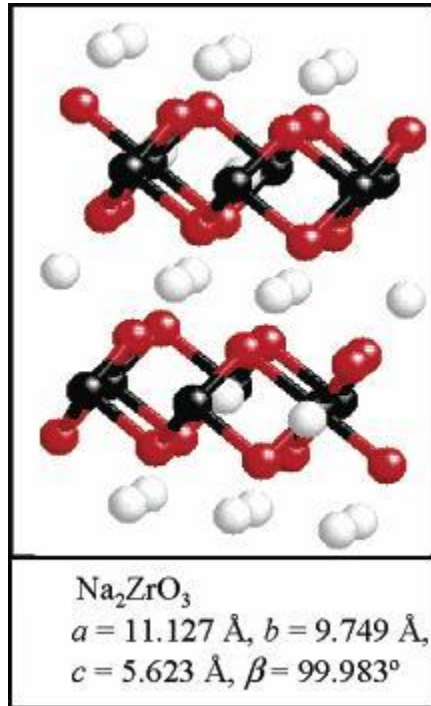


Figura 1.6. Representación de la estructura de Na_2ZrO_3 . Na (blanco), O (rojo) y Zr (negro).¹⁴

1.10.1 Mecanismo de reacción

La captura de CO_2 ocurre químicamente, a través de una reacción ácido-base; el dióxido de carbono es una molécula ácida, mientras que el metal alcalino tiene propiedades básicas. En general, se encuentra bien aceptado que la mayoría de estos cerámicos alcalinos capturan CO_2 a través del siguiente mecanismo de reacción:

1. Inicialmente, las partículas de Na_2ZrO_3 reaccionan con CO_2 en la superficie. Esta reacción implica la formación de una capa externa de Na_2CO_3 y ZrO_2 .
2. Los átomos del elemento alcalino difunden hacia la capa externa formada en el material y son responsables de que la captura continúe. Esto se encuentra

soportado por datos teóricos que muestran los coeficientes de difusión del elemento alcalino se incrementan considerablemente a las temperaturas en las que los procesos de quimisorción de CO_2 ocurren.³⁹⁻⁴⁰ Esta difusión puede ocurrir a través de vacancias sobre el Na_2CO_3 generadas por las altas temperaturas, donde este mecanismo de vacancias solo requiere un átomo de sodio y una vacancia a la cual moverse. Entonces, los átomos de sodio pueden difundir y salir a la superficie de la partícula para continuar con la captura, incrementando la capa externa de Na_2CO_3 y ZrO_2 .

Es importante notar que no sólo los átomos del elemento alcalino difunden en el proceso, sino que en orden de completar la reacción, $\frac{1}{3}$ de los átomos de oxígeno presentes en el cristal de Na_2ZrO_3 llegan a ser parte del Na_2CO_3 . En otras palabras, los átomos de oxígeno también están involucrados en el mecanismo de reacción, de otra manera no podría llevarse a cabo. La Figura 1.7 representa con mayor claridad lo ocurrido en el mecanismo micrométrico, como en el atómico.¹⁴

Como se mencionaba en puntos anteriores, este mecanismo es seguido por la mayoría de los cerámicos alcalinos pero no existe evidencia de que todo material deba presentar este mismo mecanismo, por lo que está la posibilidad abierta de elucidar nuevos mecanismos para materiales cerámicos no estudiados.

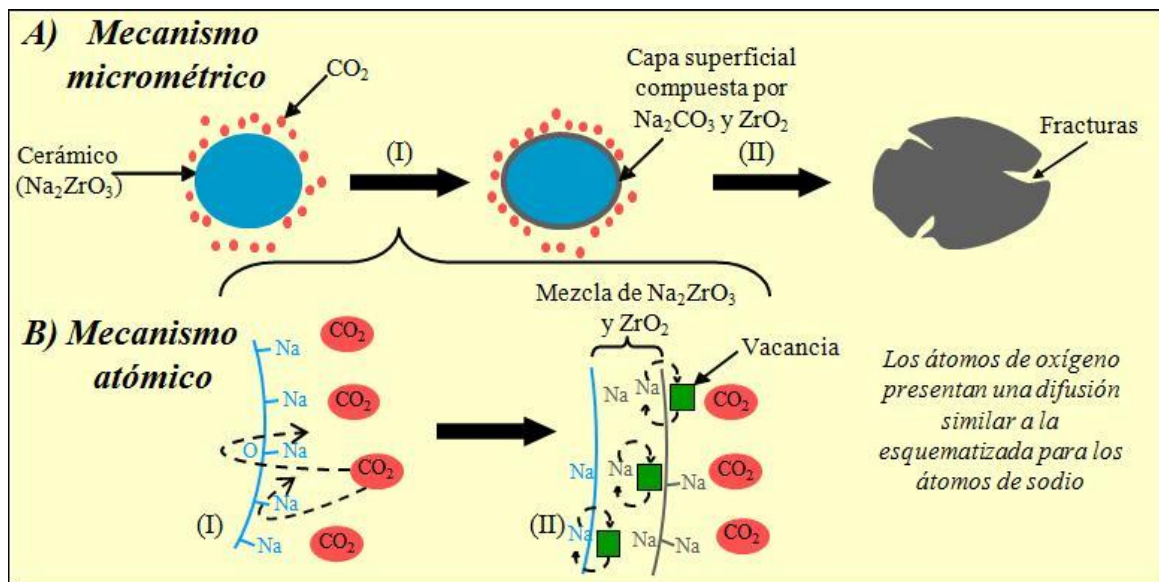


Figura 1.7. Mecanismos micrométrico y atómico para la captura de CO_2 sobre cerámicos alcalinos.¹⁴

1.10.2 Características del Na_2ZrO_3 en el proceso de captura de CO_2

Han sido reportados algunos trabajos que hacen referencia al Na_2ZrO_3 y su reacción de captura de CO_2 . Entre ellos se encuentra el realizado por Martínez de la Cruz y Pfeiffer, donde se estudian las propiedades microestructurales en función de la temperatura para el Na_2ZrO_3 durante el proceso de quimisorción, y en el cual se corrobora la formación de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ sobre la capa externa de Na_2ZrO_3 . Se observó que a $T \leq 550$ °C la capa externa compuesta por Na_2CO_3 y ZrO_2 contiene mesoporos producidos por la presencia de pequeñas partículas sobre la superficie del cerámico. La presencia de este tipo de poros en la capa externa permite que la difusión de CO_2 ocurra, y consecuentemente, la reacción continúe. En cambio, a temperaturas mayores de 550 °C, esta capa externa probablemente sinterice y la porosidad desaparece. En este caso, la difusión de CO_2 a través de la capa externa ya no se encuentra habilitada. A partir de ese momento, la quimisorción es controlada por la difusión iónica del sodio a través de los cristales de Na_2CO_3 .^{14,42}

1.11 Titanato de sodio

Por otro lado, los titanatos han recibido mucha atención debido a sus amplias propiedades como materiales ferroeléctricos. Trabajos previos sobre compuestos de titanato de sodio han sido enfocados en su síntesis y caracterización estructural debido a sus extensas aplicaciones en la síntesis de otros titanatos más conocidos como el titanato de bario, BaTiO_3 .⁴³

En 1980, un estudio reportado por West y Castellanos⁴⁴, muestra el diagrama de fases para el sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Na}_2\text{TiO}_3$, en él se reporta que el Na_2TiO_3 funde de manera incongruente hacia una fase con menor relación Na/Ti ($\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$) y líquido a 960 °C. A partir de esto, indican que las soluciones sólidas del sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Na}_2\text{TiO}_3$ probablemente fundirán de manera similar por lo que el diagrama de fases muestra una desviación del comportamiento binario para el final del diagrama, con fases ricas en Na_2TiO_3 y sobre 960 °C (Figura 1.8).

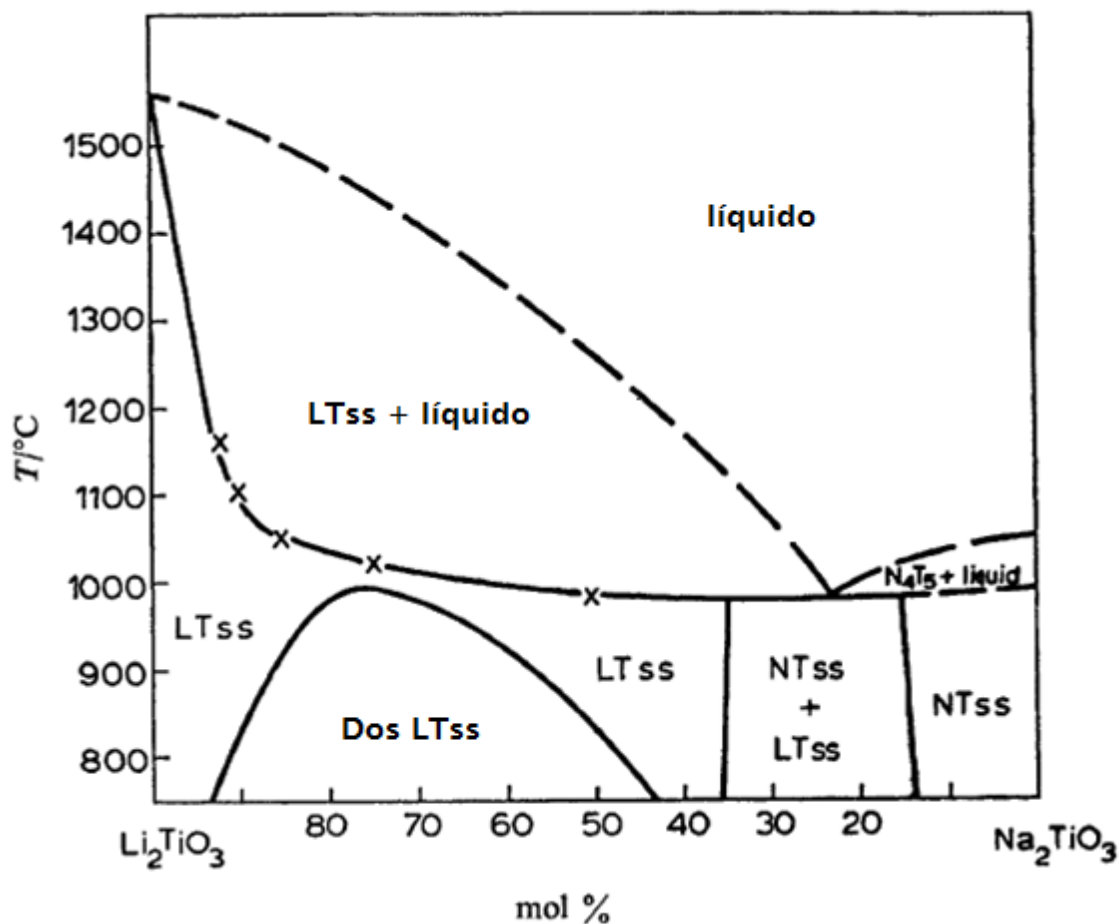


Figura 1.8. Diagrama de fases para el sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Na}_2\text{TiO}_3$. $\text{LT}=\text{Li}_2\text{TiO}_3$, $\text{NT}=\text{Na}_2\text{TiO}_3$, $\text{N}_4\text{T}_5=\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, $\text{ss}=\text{solución sólida}$.⁴⁴

Esto es confirmado mediante el diagrama de fases $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$ reportado por Bouaziz y Meyer⁴⁵, en el que muestran que aproximadamente 24 composiciones distintas pueden ser obtenidas para dicho sistema para el intervalo de 55-100% de TiO_2 en su forma anatasa y se muestra en la Figura 1.9. También mencionan que las distintas fases pueden ser obtenidas de acuerdo al tratamiento posterior que se le dé a la muestra sintetizada. El templado del sólido produce la fase β mientras que un templado rápido produce la fase α (estructura desordenada tipo NaCl).

Nalbandyan⁴⁶ obtuvo Na_2TiO_3 con simetría romboédrica $R\text{-}3(\text{No. } 148)$ con $a=13.927 \text{ \AA}$ y $c=7.676 \text{ \AA}$ siendo preparado por síntesis de estado sólido a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Hill y colaboradores obtuvieron dos tipos de Na_2TiO_3 . Uno fue preparado por templado de la fase de alta temperatura $\alpha\text{-Na}_2\text{TiO}_3$ ó $\gamma\text{-Na}_2\text{TiO}_3$ por 3 horas a

800°C. En este caso, el cristal obtenido tiene estructura monoclinica con $a=13.021$, $b=13.922$ y $c=9.526$ Å, con $\beta=95.539^\circ$.⁴³

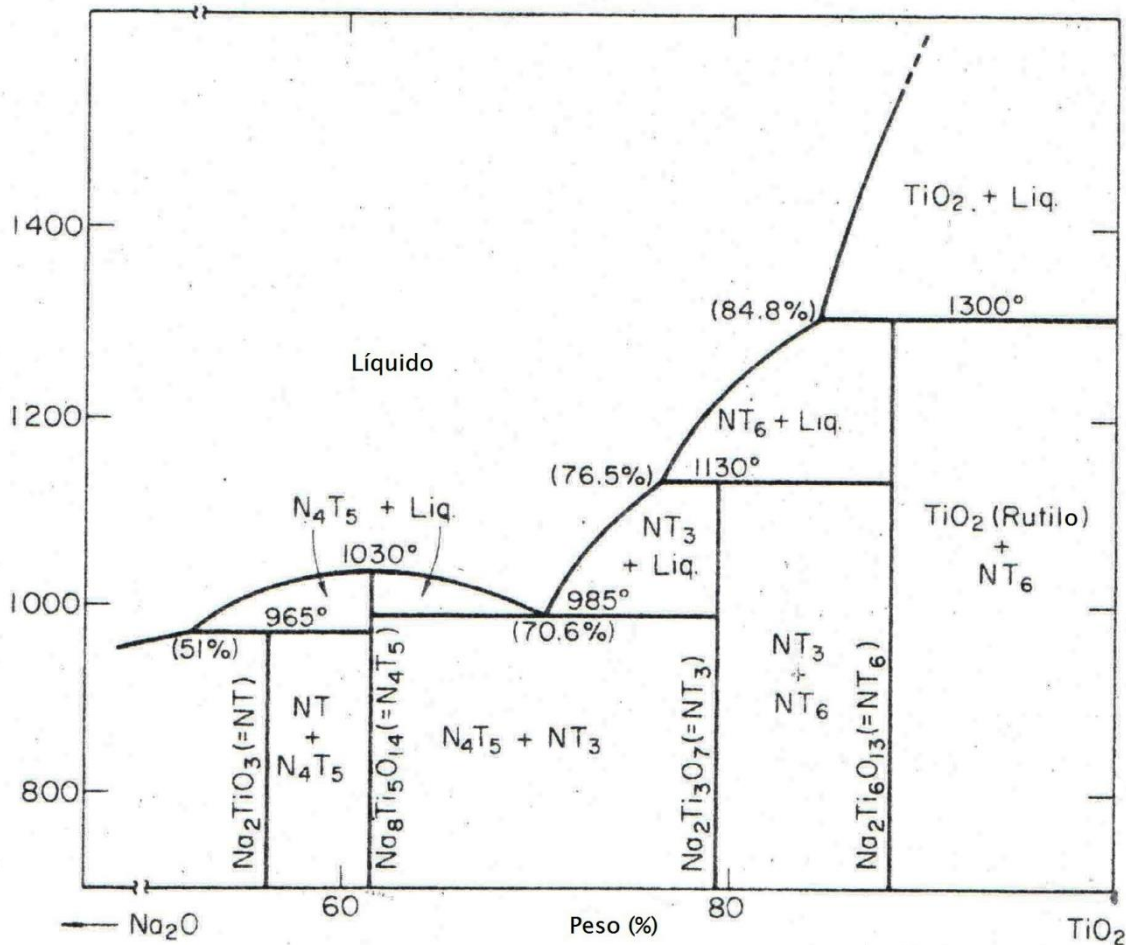


Figura 1.9. Diagrama de fases para el sistema Na₂O-TiO₂ en el rango de 55 a 100% de TiO₂. Se muestran diversas fases con distintas relaciones Na/Ti.⁴⁵

Con respecto a las propiedades como captores de CO₂ para los titanatos, los titanatos de litio se han estudiado con mayor profundidad. El sistema Li₂O-TiO₂ fue estudiado por Ueda y colaboradores⁴⁷, donde prepararon mezclas estequiométricas para obtener Li₄TiO₄ y Li₂TiO₃ y una vez obtenidos dichos materiales fueron probados como posibles captores de CO₂. Los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 1.10 donde se puede observar que el peso de Li₄TiO₄ se incrementa a aproximadamente 250 °C hasta llegar a 660 °C con 8% de ganancia en peso. El peso se incrementa drásticamente a 710 °C alcanzando una ganancia en peso de 27% en peso al llegar a 900 °C y decrece a temperaturas por

encima de los 900 °C; esto de acuerdo a la reacción 1.4. En contraste, el peso de Li_2TiO_3 cambia mínimamente por lo que su reacción de carbonatación puede considerarse despreciable contra Li_4TiO_4 .

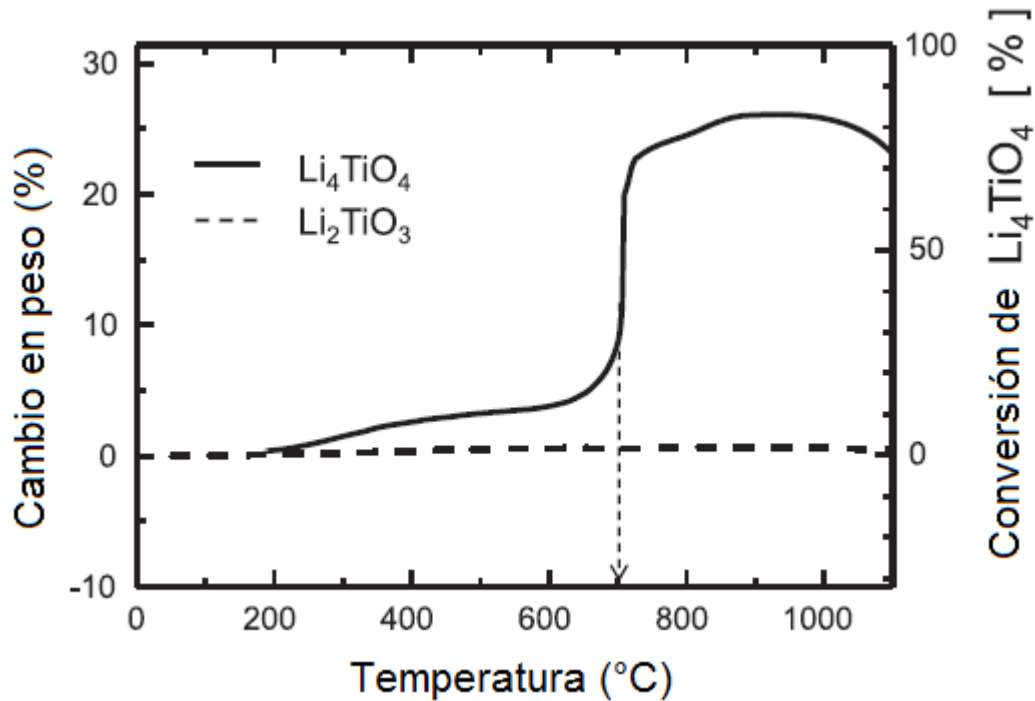
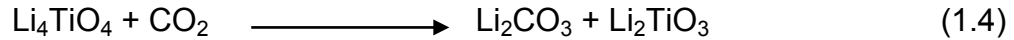
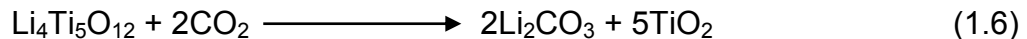
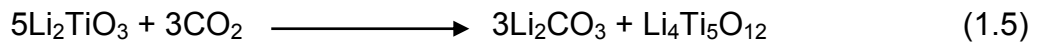


Figura 1.10 Termogramas comparativos para Li_4TiO_4 y Li_2TiO_3 bajo flujo de CO_2 .⁴⁷

De acuerdo al diagrama de fases $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$, Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ existen por debajo de 1000°C. De esta forma, las reacciones 1.5 y 1.6 pueden ser consideradas en la carbonatación.



Regresando a la Figura 1.10, se observa que el peso de Li_4TiO_4 varía y el de Li_2TiO_3 no lo hace, por lo que se considera que sólo la reacción 1.4 progresa en la carbonatación del material. La generación de la fase líquida de Li_2TiO_3 incrementa la carbonatación de Li_4TiO_4 a 710 °C, siendo reportado el punto de fusión del Li_2TiO_3 entre 724 y 735 °C. Cuando la fase de Li_2CO_3 generada se encuentra saturada, puede ser formada una fase líquida del sistema $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ de

acuerdo al punto eutéctico igual a 705 °C reportado en otros trabajos. Esto favorece la difusión intercrystalina de los átomos de litio e incrementa la quimisorción. Este trabajo concluye con la aseveración de que la muestra de Li_2TiO_3 es pobre como captora y con Li_4TiO_4 como un captor adecuado. Además, estudios de ciclabilidad muestran que la fase de Li_4TiO_4 es poco estable ante estos experimentos disminuyendo su relación Li/Ti con cada ciclo.

Mientras existen otras referencias ⁴⁸⁻⁵⁰ que reportan la síntesis de Li_2TiO_3 así como las propiedades como captor de CO_2 en las que los resultados no difieren de lo ya mencionado anteriormente, para el Na_2TiO_3 el panorama es distinto y solo existe un trabajo reportado con este fin. López-Ortiz y colaboradores ⁵¹ reportan la síntesis y evaluación de distintos sólidos cerámicos de sodio usados como captadores de CO_2 . Entre estos materiales sintetizados tenemos Na_2TiO_3 , el cual fue sintetizado vía estado sólido a partir de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y óxido de titanio (TiO_2). La Figura 1.11 muestra los patrones de difracción para Na_2TiO_3 -F41 and Na_3SbO_4 -F54, respectivamente. La muestra F41 se encuentra mezclada con

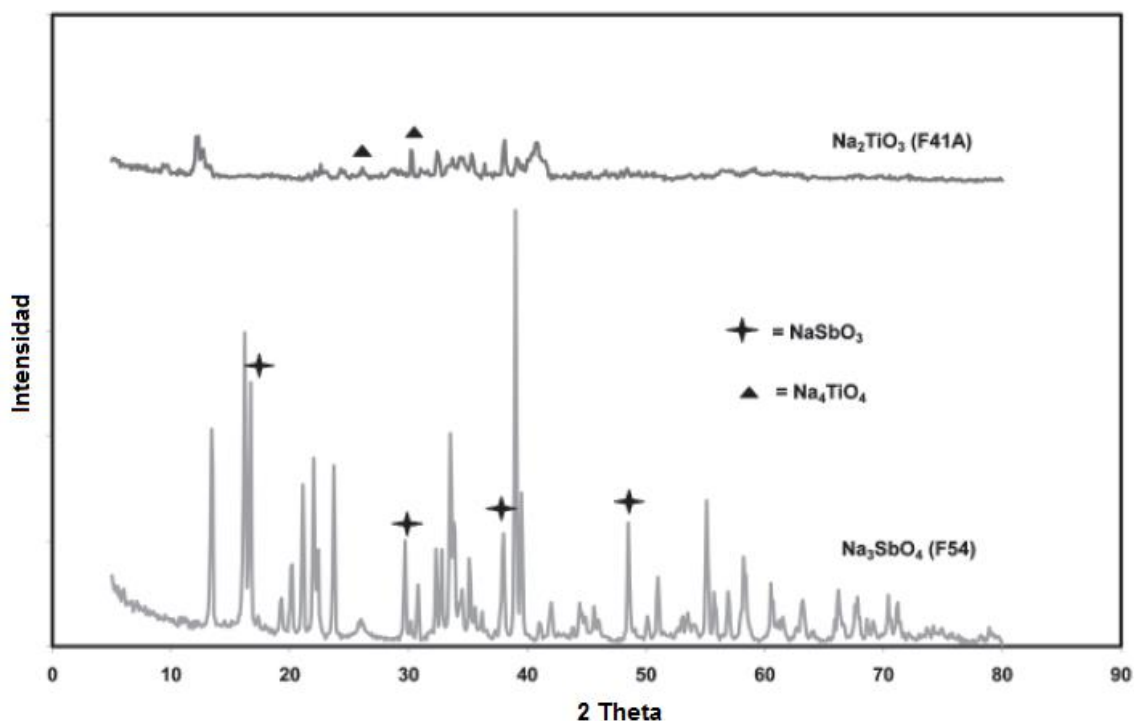


Figura 1.11. Patrones de difracción de rayos X para Na_2TiO_3 -F41 y Na_3SbO_4 -F54, donde se muestra el Na_2TiO_3 que fue obtenido junto con Na_4TiO_4 . ⁵¹

La captura de CO₂ se ilustra en la Figura 1.12 y fue probada a 700°C en el caso de la muestra de Na₂TiO₃ y presenta la menor ganancia en peso para las muestras estudiadas con solo el 8% en peso con una velocidad de 0.1097% en peso por minuto. El particular valor pequeño obtenido (10.33% en peso por minuto para el caso del Na₂ZrO₃) es atribuido a los otros titanatos de mayor peso molecular que se producen a T>700°C que fueron encontrados menos reactivos hacia la captura de CO₂. Lamentablemente, con este resultado concluyen que el Na₂TiO₃ es un captor pobre y no realizan un estudio más detallado de este material. Por tanto, es de interés realizar un estudio a mayor profundidad de éste, con el fin de conocer su comportamiento en un intervalo de temperaturas amplio; además de conocer la importancia de su estructura cristalina para el proceso de quimisorción de CO₂.⁵¹

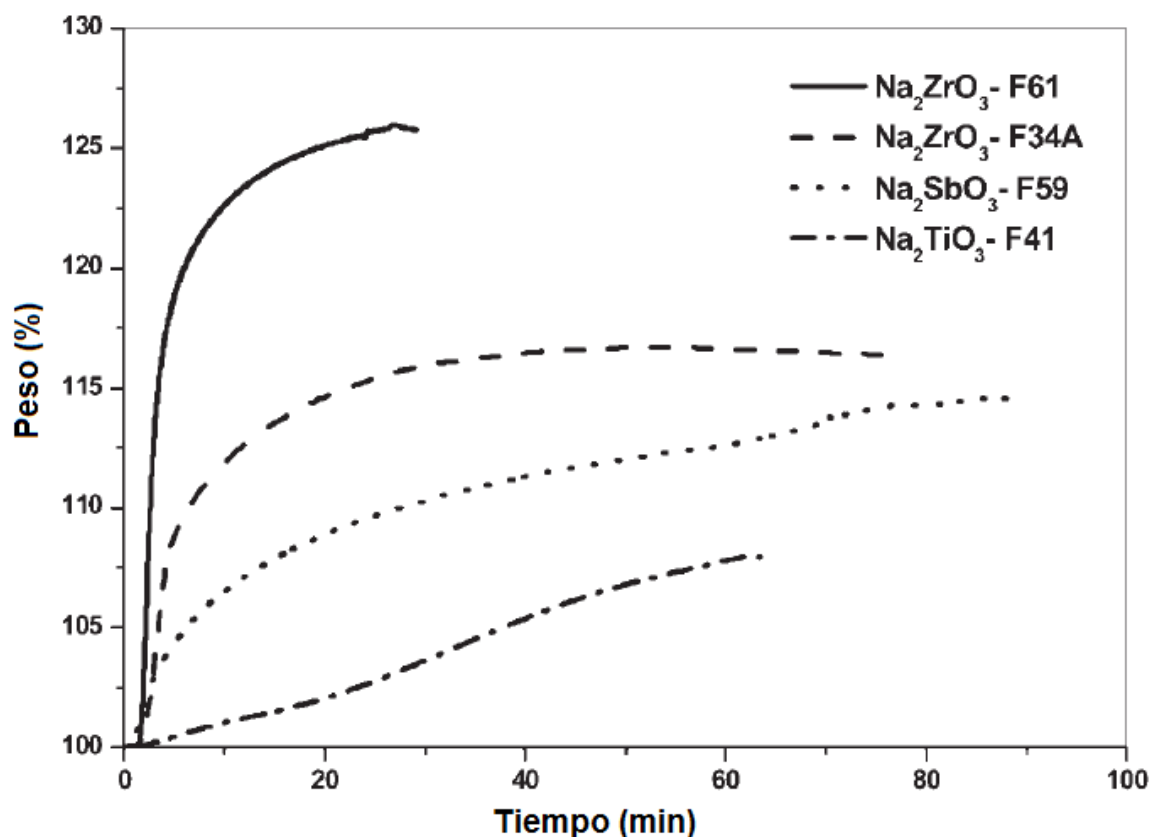


Figura 1.12. Termogramas bajo flujo de CO₂ para los distintos captores probados, donde Na₂TiO₃ tiene el menor valor para los materiales bajo comparación.⁵¹

1.12 Soluciones sólidas

Una solución sólida es un material en el cual los átomos o los iones de los elementos que la forman están dispersos uniformemente formando una única fase con una estructura bien definida; este material tiene una composición única, por ser una solución, puede o no, existir un límite de solubilidad.⁵²

Algunas modificaciones composicionales, estructurales y texturales han sido desarrolladas en diversos cerámicos alcalinos para mejorar la cinética de captura, el intervalo de temperatura de la misma y la selectividad. En este sentido, algunas soluciones sólidas de cerámicos alcalinos han sido preparadas para realzar dichas propiedades de captura. Por ejemplo, las soluciones sólidas de $\text{Li}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ presentan mayores capacidades de absorción en comparación con el Li_2ZrO_3 puro, incrementando el intervalo de temperaturas donde puede capturar CO_2 . El análisis cinético indica que las soluciones sólidas de $\text{Li}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ absorben cinco veces más rápido que Li_2ZrO_3 a tiempos cortos.^{53,54}

Además, soluciones sólidas de $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ fueron sintetizadas para aumentar la difusión del ión de litio en materiales tipo Li_4SiO_4 , en el cual la quimisorción de CO_2 es promovida y estos resultados se ilustran en la Figura 1.13. Se observó que la incorporación de aluminio dentro de la estructura de Li_4SiO_4 mejoró en gran medida las propiedades de captura a temperaturas mayores a 650°C . Sin embargo, cuando estas soluciones sólidas reaccionaron con CO_2 , algunas fases secundarias que contienen litio (LiAlO_2) fueron formadas sobre la capa externa además del carbonato correspondiente; más no se tiene formación del óxido, como en el caso del Na_2ZrO_3 . Este trabajo muestra los cambios de las propiedades de difusión del litio en dichas fases secundarias y esto puede contribuir a la quimisorción de CO_2 .⁵⁵

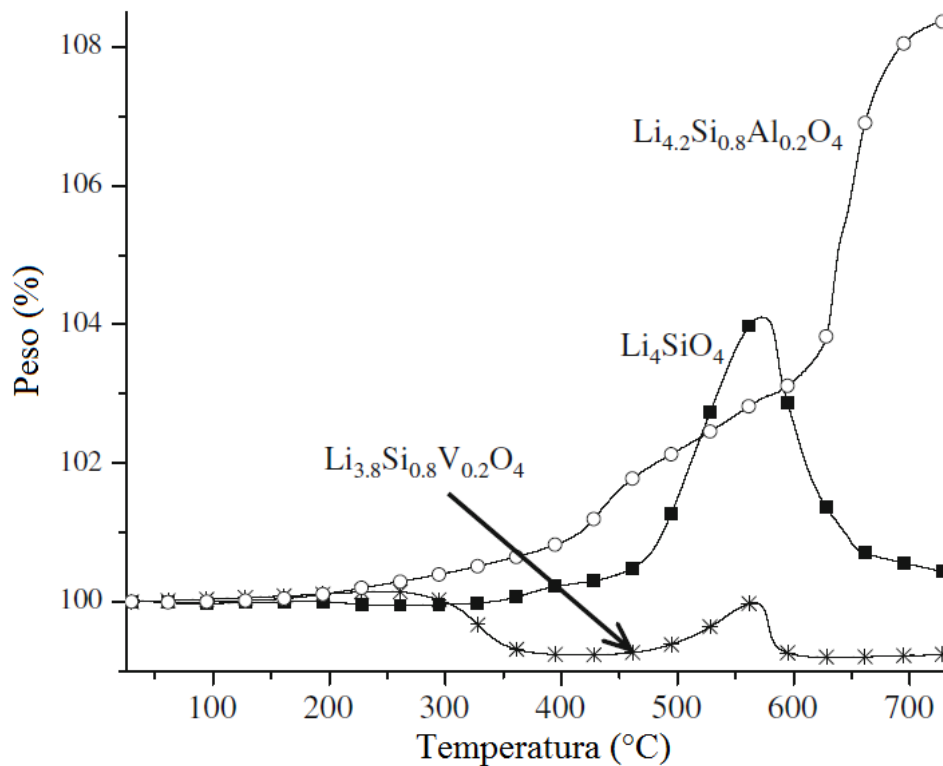


Figura 1.13 Termogramas comparativos entre Li_4SiO_4 puro y dos distintas soluciones sólidas: $\text{Li}_{4.2}(\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_4$ y $\text{Li}_{3.8}(\text{Si}_{0.8}\text{V}_{0.2})\text{O}_4$. Todos estos termogramas bajo flujo de CO_2 .⁵⁵

1.13 Justificación del trabajo de tesis

Se han reportado diversos cerámicos alcalinos que presentan buena capacidad de sorción de CO_2 a temperaturas elevadas. El titanato de sodio no ha sido estudiado a profundidad con aplicaciones de captura de gases, por lo que es de interés la realización de un estudio detallado. El uso de Ti en estructuras cristalinas puede favorecer la captura química de CO_2 , sobre otros materiales previamente estudiados, gracias a algunas propiedades químicas de este metal de transición.

1.14. Hipótesis

Un estudio a detalle dentro de un intervalo de temperatura amplio, permitirá conocer el comportamiento del titanato de sodio como material captor de CO_2 a temperaturas elevadas, esperando presente mejores propiedades a las presentadas en trabajos previos.

La solución sólida del zirconato de sodio con titanio presentará una mayor capacidad de adsorción, así como mayores velocidades de captura, con respecto al zirconato sin dopar; debido a las propiedades químicas que presenta el titanio como una mayor electronegatividad o menor tamaño atómico, con lo cual el elemento alcalino del material puede verse favorecido para reaccionar con CO_2 .

1.15 Objetivos generales

- Evaluar el titanato de sodio como posible material captor de CO_2 .
- Estudiar el efecto de la inclusión de titanio en la red cristalina y la temperatura sobre el proceso de quimisorción de CO_2 para materiales del tipo $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

1.15.1 Objetivos particulares

- Efectuar la síntesis de Na_2ZrO_3 , Na_2TiO_3 y distintas composiciones de la solución sólida ($\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) por el método de reacción en estado sólido.
- Caracterizar los materiales sintetizados por difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión para conocerlos estructural y microestructuralmente.
- Realizar estudios termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos, para conocer la captura química de CO_2 sobre los materiales sintetizados.
- Realizar análisis cinético de las isothermas de sorción obtenidas para los materiales sintetizados a fin de conocer la velocidad de reacción y la entalpía de activación.
- Analizar los distintos productos de reacción obtenidos con el fin de establecer un mecanismo de captura para los materiales estudiados.

Capítulo 2 Metodología

En esta sección se describe la metodología seguida para realizar la síntesis del Na_2TiO_3 y las soluciones sólidas del tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, las técnicas utilizadas para su caracterización estructural y microestructural; así como la técnica mediante la cual se lleva a cabo la captura de CO_2 .

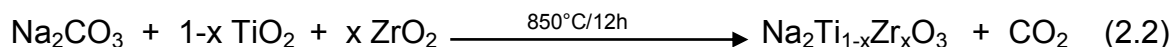
2.1 Síntesis del Na_2ZrO_3 y soluciones sólidas $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

Para este trabajo el Na_2TiO_3 fue sintetizado usando reacción de estado sólido empleando como reactivos: carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Aldrich, 99.9% de pureza) y óxido de titanio (TiO_2 , Aldrich, 99.9% de pureza). Los polvos fueron mezclados mecánicamente y calentados a 850°C durante 12 horas en una mufla Thermolyne 48000 Furnace, con controlador digital de temperatura programable. Para obtener el Na_2TiO_3 , un exceso de 10% en peso del carbonato de sodio fue agregado debido a la tendencia del sodio a sublimar.¹²

La reacción de síntesis es la siguiente:



Para las soluciones sólidas, la reacción y las condiciones son completamente iguales y se mezclan cantidades estequiométricas para las composiciones deseadas, con $0 < x < 1$ y usando de la misma forma un 10% de exceso de carbonato de sodio.



2.2 Caracterización

Una vez obtenidos los polvos se depositaron sobre un portamuestras de vidrio de manera que se forme una superficie del material a caracterizar. Para obtener los patrones de difracción de las muestras sintetizadas se utilizó un difractómetro Bruker AXS D8 Advance con tubo de rayos X de ánodo de cobre ($K_\alpha = 1.541 \text{ \AA}$).

Los resultados fueron analizados con el software Evaluation mediante comparación con las cartas del Archivo de Difracción en Polvos (Powder Diffraction File) contenidas en la base de datos del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno mediante el uso de un equipo Bel Japan Minisorp II, a 77K usando la técnica de multi punto, las muestras fueron desgasificadas previamente a temperatura ambiente en una línea de vacío por 24 horas. Las áreas superficiales fueron determinadas por el modelo BET.

Para analizar las muestras que requieren la utilización de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), pequeñas cantidades de las muestras fueron depositadas sobre una película de grafito y sobre ésta las micrografías fueron tomadas tanto para las muestras originales como para aquellas que reaccionaron con CO₂. Se tomaron micrografías con uso de electrones retrodispersados para observar cambios en la composición de las muestras y lograr diferenciar la presencia de dos o más fases. Mientras que otras micrografías fueron tomadas con el uso de electrones secundarios para de esta forma observar a mayor detalle la morfología de las muestras requeridas.

Para el estudio de MEB, se empleó un microscopio JEOL JSM-7600F, donde el objetivo era analizar el tamaño de partícula y morfología de las muestras obtenidas para cada composición mediante el uso electrones secundarios y de electrones retrodispersados. Las muestras fueron depositadas sobre una película de grafito y sobre ésta las micrografías fueron tomadas a un voltaje de 20 kV.

Al igual que con MEB, fueron tomadas micrografías electrónicas de transmisión (MET) para las muestras originales y las que reaccionaron con CO₂. Para esta técnica se depositan pequeñas cantidades de muestra sobre una película polimérica y se colocan en un portamuestras que se introduce en una cámara de vacío donde las micrografías son adquiridas. Se utilizó un microscopio JEOL JEM-1200EX con un voltaje de 100 KV.

2.3 Pruebas de captura de CO₂.

La captura química de CO₂ se desarrolló en una termobalanza Q500HR (TA Instruments). Primeramente, se llevó a cabo un estudio dinámico para todas las composiciones a partir de temperatura ambiente hasta 850°C con un calentamiento de 3°C/min con el fin de determinar el comportamiento de cada una de las muestras bajo un flujo de CO₂ con 60 mL/min (Praxair, grado 3.0) constante durante todo el estudio.

Una vez conocido este comportamiento, la muestra de Na₂TiO₃ fue analizada isotérmicamente a 250, 400, 650, 675, 700, 725, 750 y 780°C iniciando bajo un flujo de N₂ (40 mL/min) hasta llegar la temperatura deseada para después efectuar un cambio en el gas a CO₂ bajo un flujo de 60 mL/min (Praxair, grado 3.0) durante 180 minutos.

Dentro de las composiciones de la solución sólida obtenidas satisfactoriamente, Na₂Ti_{0.1}Zr_{0.9}O₃ fue estudiada isotérmicamente a las mismas condiciones que la muestra de Na₂TiO₃.

Además, los productos de quimisorción, tanto de Na₂TiO₃ como de Na₂Ti_{0.1}Zr_{0.9}O₃, fueron analizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y adsorción de N₂, con el fin de elucidar el correspondiente mecanismo de reacción para cada composición.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de distintas técnicas utilizadas para llevar a cabo la caracterización del Na_2TiO_3 así como las composiciones correspondientes a las soluciones sólidas del tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. Por otro lado, se analizan los resultados para el proceso de captura de CO_2 en distintas condiciones, proponiéndose un mecanismo para la reacción de captura; además de los cambios cinéticos de dicho proceso en función de la temperatura.

3.1 Síntesis y caracterización de Na_2TiO_3 y $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

3.1.1 Difracción de rayos X

La figura 3.1 presenta el patrón de difracción obtenido para la muestra de Na_2TiO_3 el cual concuerda con la tarjeta JCPDS 00-37-0345 correspondiente a la fase de Na_2TiO_3 con estructura monoclinica. Este arreglo cristalino se encuentra en capas de aniones de $(\text{TiO}_3)^{2-}$ con átomos de sodio entre estas capas; de manera análoga a la disposición espacial del Na_2ZrO_3 , bien estudiado en trabajos previos.^{42, 64-66}

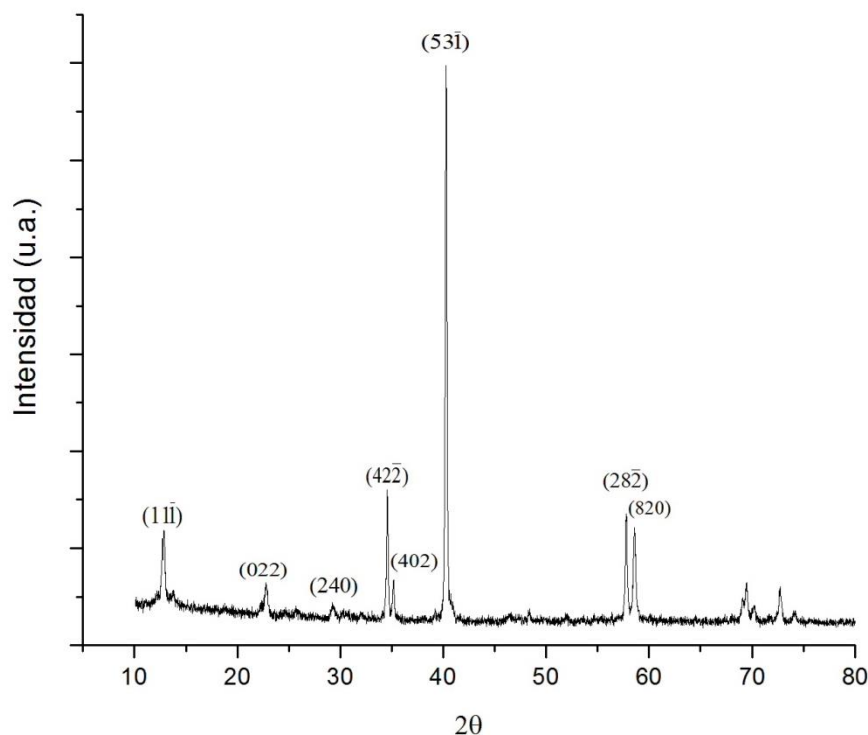


Figura 3.1 Difractograma correspondiente a la muestra de Na_2TiO_3

Pasando a la solución sólida, la Figura 3.2 presenta los patrones de difracción para las distintas composiciones del tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ variando $0 < x < 0.15$. Se observa que desde que $x = 0.05$ ($\text{Na}_2\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$) no existe solución sólida al identificarse pequeñas señales correspondientes a la fase de Na_2ZrO_3 , la cual corresponde a la tarjeta PDF 00-035-0770 de la base de datos JCPDS con estructura monoclinica. Obviamente cuando x toma valores de 0.1 y 0.15 tampoco existe solución sólida y por tanto, no existe solubilidad de Zr en Na_2TiO_3 . La fase de Na_2ZrO_3 se presenta con fines comparativos.

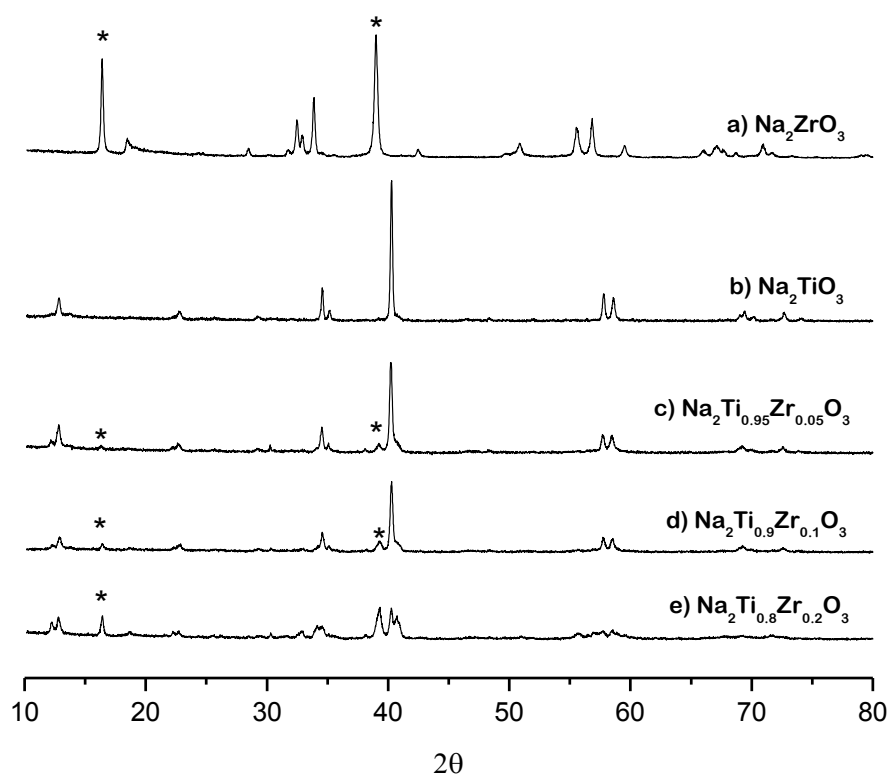


Figura 3.2 Patrones de difracción para las fases de $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. a) Na_2ZrO_3 , b) Na_2TiO_3 , c) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$, d) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$, e) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$. El asterisco (*) indica los picos principales de la fase de Na_2ZrO_3 .

Por otro lado, la Figura 3.3 muestra las fases obtenidas cuando $0.75 < x < 1$. En este caso si se presenta solución sólida (para valores de $0.85 < x < 1$), ya que existe desplazamiento hacia la derecha de los picos principales correspondientes a la fase de Na_2ZrO_3 . Este desplazamiento se debe a que el catión Ti que sustituye al Zr es de menor tamaño, por tanto existe una contracción en la celda cristalina y el pico correspondiente aparece hacia la derecha en la escala 2θ . A

partir de $x=0.8$ ($\text{Na}_2\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_3$), no se ve corrimiento en el pico; además de que se observan señales correspondientes a Na_2TiO_3 , indicativas de que no existe formación de la solución sólida correspondiente. Por tanto, la solubilidad de Ti en Zr es de $x=0.15$. Es interesante notar el hecho de que para la composición $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$ se obtiene la fase hexagonal y no la monoclinica como en el caso del Na_2ZrO_3 puro. Esta fase hexagonal es menos reactiva hacia la captura de CO_2 , debido a que no se mantiene el arreglo laminar observado en dicha estructura monoclinica, y por tanto, no es la fase deseada a obtener. La síntesis de esta composición fue repetida con la obtención de fase hexagonal en cada reiteración.

El hecho de que se obtenga solución sólida al sustituir pequeñas cantidades de Ti en la red de Na_2ZrO_3 y no cuando se sustituye Zr en Na_2TiO_3 se puede explicar con los valores de radio atómico de cada uno: 87 pm para Zr^{4+} y 69 pm para Ti^{4+} . Al sustituir Zr en la red de Na_2TiO_3 , ésta se vuelve inestable inmediatamente al crecer en tamaño más de lo que puede soportar; mientras que cuando se sustituye Ti en Na_2ZrO_3 la celda sufre una contracción disminuyendo su parámetro de red hasta el valor ya mencionado de máxima solubilidad ($x=0.15$).

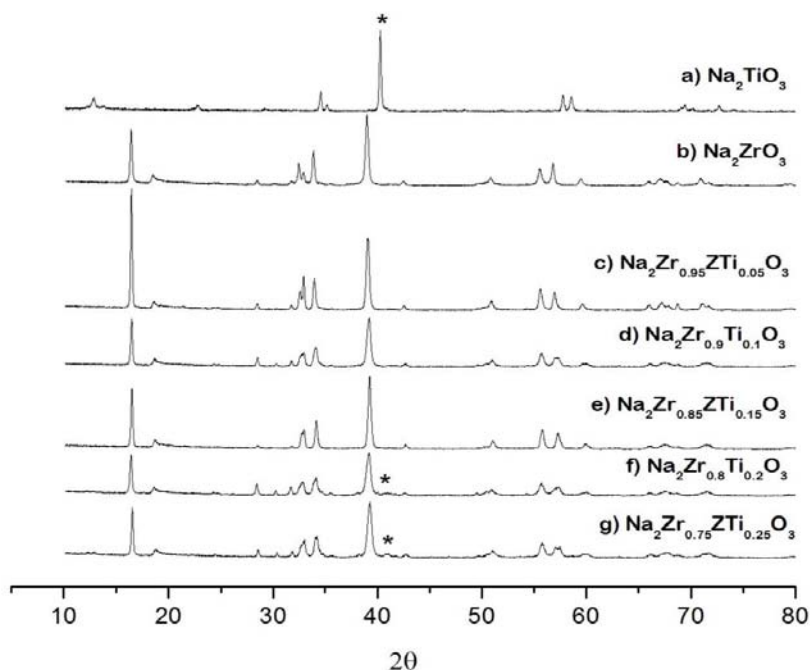


Figura 3.3 Patrones de difracción para las fases de $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. a) Na_2TiO_3 , b) Na_2ZrO_3 , c) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$, d) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, e) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$, f) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_3$, g) $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$. El asterisco (*) indica los picos principales de la fase de Na_2TiO_3 .

3.1.2 Adsorción de N₂

Los resultados de estos análisis muestran isothermas tipo II (Figura 3.4) para las muestras estudiadas, la cual es característica para procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos y el estudio para determinar su área superficial específica queda perfectamente definido por el modelo BET.⁴⁰ El área superficial específica obtenida mediante este modelo para cada una de las muestras analizadas se encuentra resumida en la Tabla 3.1, no observándose diferencia significativa entre los valores, por lo que el área superficial no será factor significativo para que exista diferencia en la captura de CO₂.

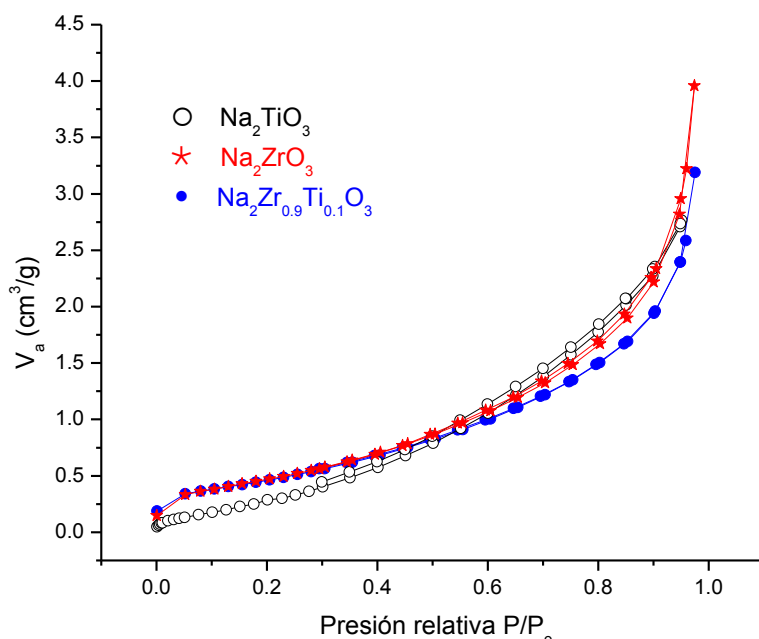


Figura 3.4 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para Na₂ZrO₃, Na₂TiO₃ y Na₂Zr_{0.9}Ti_{0.1}O₃.

Tabla 3.1 Cantidad de gas adsorbido para formar la monocapa (V_m), área superficial específica (A_s) y constante BET (C) obtenida mediante el modelo BET para Na₂ZrO₃, Na₂TiO₃ y Na₂Zr_{0.9}Ti_{0.1}O₃.

Muestra	V_m (cm ³ g ⁻¹)	A_s BET (m ² g ⁻¹)	C BET
Na ₂ TiO ₃	0.28	1.2	12.8
Na ₂ ZrO ₃	0.43	1.9	22.9
Na ₂ Zr _{0.9} Ti _{0.1} O ₃	0.41	1.8	31.1

3.1.3 Microscopía electrónica

Con el fin de conocer el tamaño de partícula y la morfología de la muestra de Na_2TiO_3 fueron tomadas micrografías electrónicas de barrido usando electrones retrodispersados (backscattered electrons -BSE-). La Figura 3.5 muestra las características morfológicas para el Na_2TiO_3 sintetizado por reacción de estado sólido. Estas partículas de Na_2TiO_3 se agrupan en grandes conglomerados poco densos de entre 30 y 50 μm con partículas poliédricas bien definidas con tamaños que varían de entre 200-300 nm y hasta 3-4 μm . Se observa cierta homogeneidad en la muestra en cuanto al tamaño de partícula y la morfología de las mismas; las ampliificaciones permiten visualizar su textura dando la impresión de ser completamente lisas y con una sola fase existente.

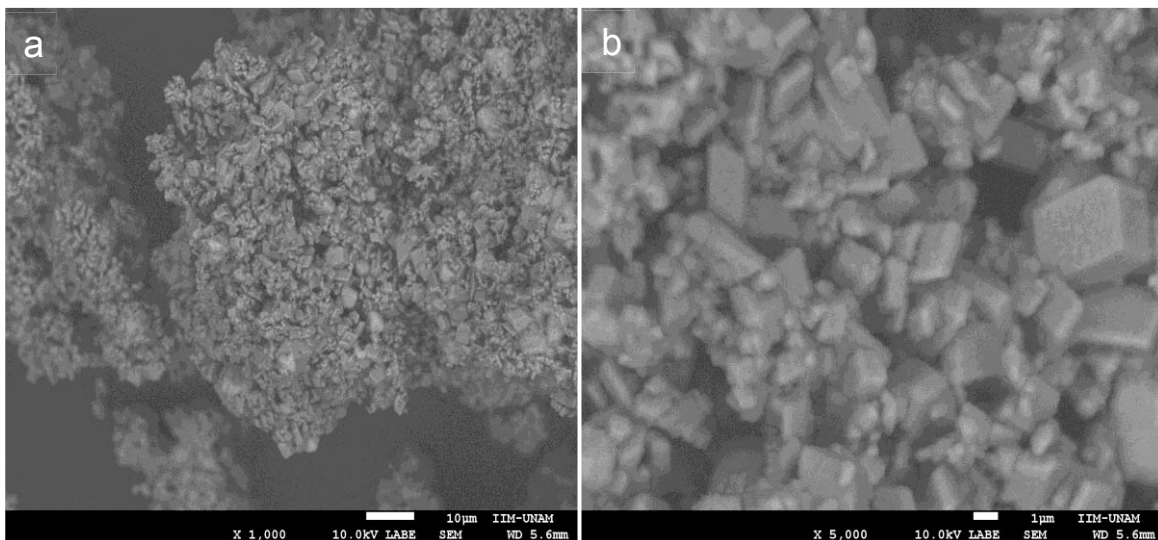


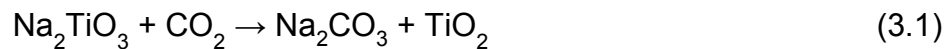
Figura 3.5 Micrografías MEB de Na_2TiO_3 sintetizado por reacción de estado sólido. a) Ampliación de 1 000 X que permite observar conglomerados de partículas y b) Ampliación a 5 000 donde se aprecian las partículas individuales del cerámico.

3.2 Captura de CO₂ y caracterización de los productos de reacción.

3.2.1 Na₂TiO₃

3.2.1.1 Análisis termogravimétrico dinámico

Una vez caracterizadas las muestras se analizan estos materiales como posibles captadores por quimisorción de CO₂. De acuerdo a trabajos previos sobre cerámicos de sodio y litio, la reacción que se esperaba se lleve a cabo entre Na₂TiO₃ y CO₂ es la siguiente:



Para esto, se realizó un estudio dinámico en donde se utilizó una rampa de calentamiento de 5 °C/min, de 30 °C hasta 850 °C bajo flujo de CO₂ de 60 mL/min y los resultados se muestran en la Figura 3.6.

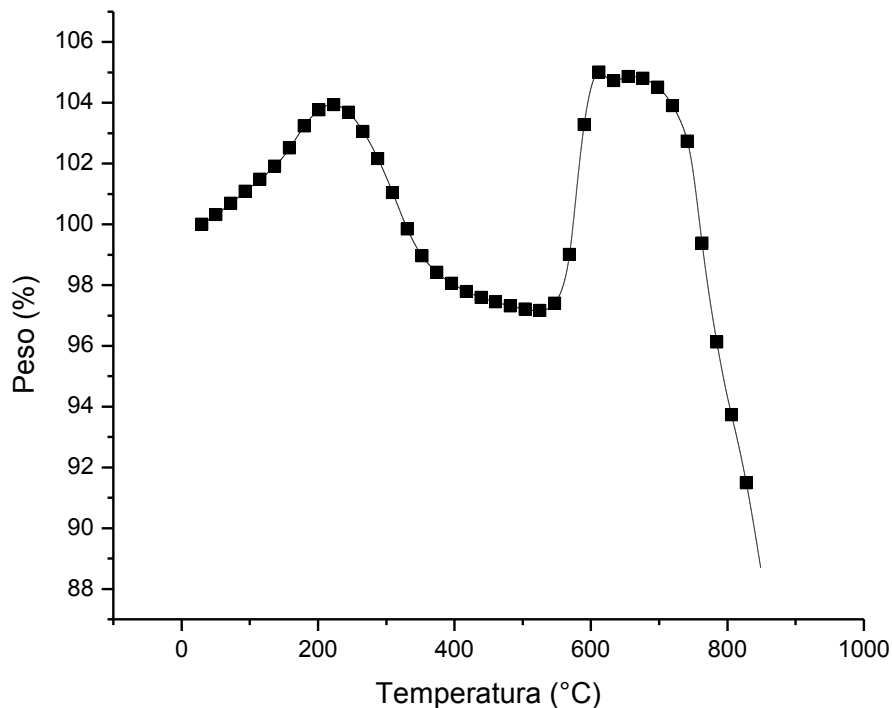


Figura 3.6 Termograma dinámico de Na₂TiO₃ bajo atmósfera de CO₂.

Este termograma no presenta el comportamiento típico observado para otros cerámicos de litio o sodio. En este caso, existe una ganancia continua de peso

entre 30 y 225 °C con un incremento máximo igual a 3.9% en peso. Posteriormente, entre 230 y 525 °C el termograma muestra una pérdida en peso de 6.7%. Esto significa que la muestra de Na_2TiO_3 pierde más peso del que gana previamente. Un segundo incremento en peso es observado entre 530 y 610 °C donde el incremento total corresponde a 8% en peso. Después de este incremento, el peso no varía significativamente hasta 700 °C, temperatura a la cual el peso empieza a decrecer llegando hasta 88% en peso con respecto al peso inicial. En otras palabras, la muestra de Na_2TiO_3 pierde 12% en peso al llegar a temperatura de 850°C.

En general, los cerámicos de litio y sodio presentan uno o dos incrementos en peso consecutivos asociados a procesos de quimisorción superficial y en volumen seguido de un decremento en peso final, el cual es similar al peso ganado previamente.^{42, 55} Sólo en algunos casos, ha sido reportada una pérdida en peso entre los dos incrementos asociada a un equilibrio de sorción-desorción de CO_2 . En estos casos, la pérdida en peso nunca ha sido mayor que el incremento inicial en peso.⁵³ Sin embargo, para el caso de Na_2TiO_3 , ambos incrementos tienen asociada una pérdida posterior, la cual es mayor al incremento inicial. Esto parece indicar que Na_2TiO_3 posee un mecanismo de captura de CO_2 distinto a los reportados en la literatura, dependiente de la temperatura y cuya estabilidad térmica no es tan alta como en otros cerámicos reportados.

Con base en estos resultados, distintos experimentos isotérmicos fueron desarrollados para conocer a más detalle la captura de CO_2 de este material.

3.2.1.2 Análisis termogravimétrico isotérmico

La Figura 3.7 muestra las isotermas obtenidas a distintas temperaturas bajo flujo de CO_2 . La isoterma inicial fue desarrollada a 250°C, ya que el primer máximo en el experimento dinámico fue observado a esa temperatura. Esta isoterma no alcanza el equilibrio después de 3 horas y su ganancia en peso fue de solo 2.6%.

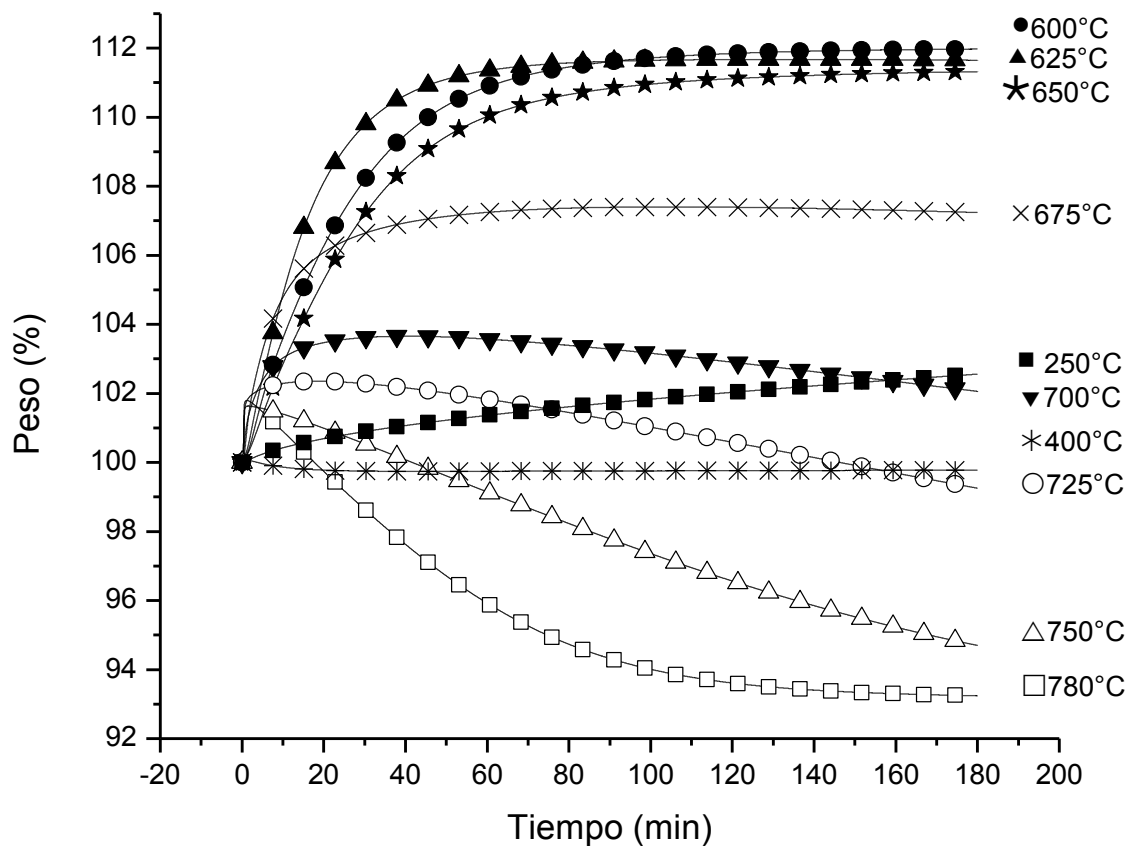


Figura 3.7. Termogramas isotérmicos a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO₂.

La segunda isoterma se efectuó a 400 °C, donde la primera pérdida en peso fue evidenciada. Esta isoterma no presenta algún incremento importante en peso, capturando menos del 0.1% de CO₂ en los primeros minutos que inmediatamente fue desorbido. Entre 600 y 650 °C las isoterma presentan un comportamiento típico exponencial, obteniéndose el máximo incremento en 600 °C con 11.9% en peso, 11.6% en peso a 625°C y 11.3% a 650 °C, aunque la quimisorción superficial aumenta en función de la temperatura como se muestra en la Figura 3.8, siendo más rápida a 780°C que a temperaturas inferiores. Sin embargo, las isoterma desarrolladas entre 675 y 780 °C muestran pesos finales menores a los observados entre 600 y 650 °C. Las isoterma correspondientes a 675 y 700 °C muestran un incremento en su peso final de 7.2 y 2.0% en peso respectivamente; esto evidencia que el equilibrio de sorción-desorción de CO₂ ha sido activado y favorecido en función de la temperatura.

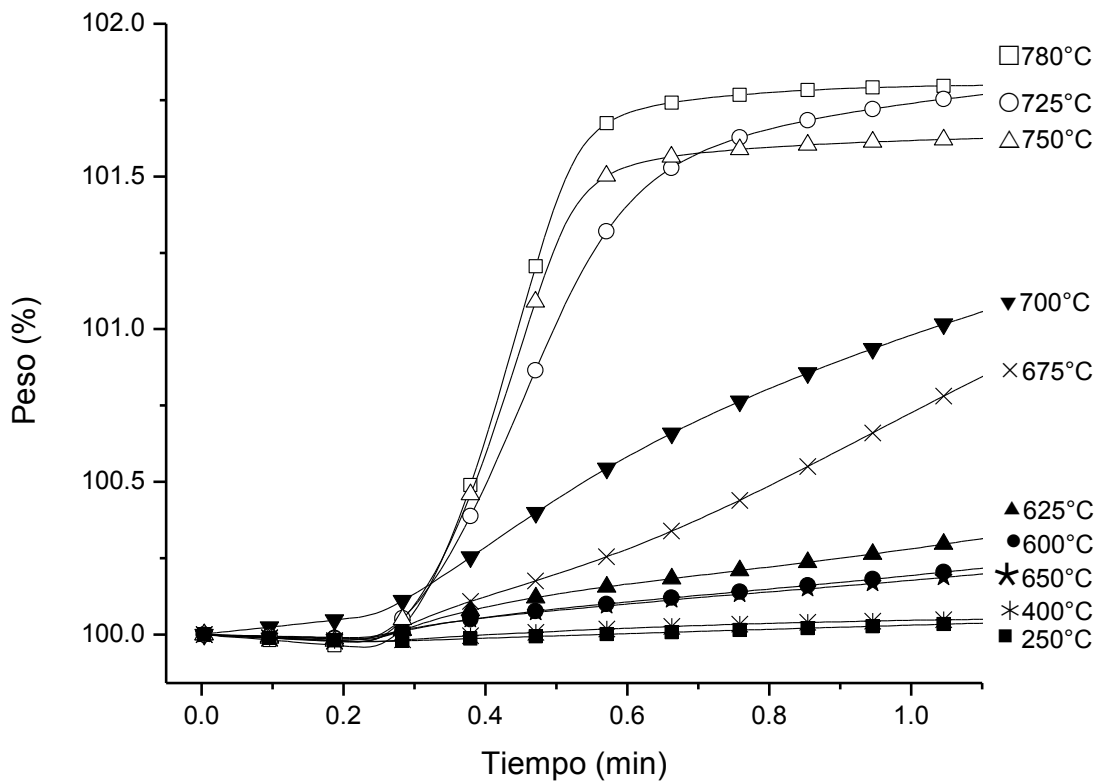


Figura 3.8. Termogramas isotérmicos a tiempos cortos bajo una atmósfera de CO₂ para mostrar influencia de la temperatura en la reacción superficial.

3.2.1.3 Análisis de los productos de reacción.

Para elucidar el mecanismo de reacción de la quimisorción CO₂-Na₂TiO₃ como función de la temperatura, los productos de las isoterma fueron analizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET); la muestra pura de Na₂TiO₃ se utiliza con fines comparativos. Estos resultados se ilustran en la Figura 3.9.

Las muestras a 250 y 400 °C evidencian la presencia de la fase de Na₂TiO₃ que no reaccionó, como era de esperarse, aunque nuevos y bien definidos picos aparecen a 27.5°, 31.8°, 45.6°, 56.5° y 75.3° en 2θ. La intensidad de estos nuevos picos se incrementa como función de la temperatura y éstos ajustan a la fase cúbica de óxido de sodio (Na₂O, archivo PDF 96-900-9064). El carbonato de sodio (Na₂CO₃), producto principal de la reacción de captura de CO₂, no se observa al ser despreciable la quimisorción a estas temperaturas. De este modo, en el

intervalo de temperatura entre 250 y 400 °C, el CO₂ es inicialmente capturado sobre el Na₂TiO₃, lo cual produce Na₂CO₃. Sin embargo, el CO₂ es desorbido después de algunos minutos, dejando a los átomos de sodio como Na₂O sobre la superficie de las partículas del Na₂TiO₃. Este intervalo de temperaturas relativamente bajo en energía (250-400 °C), no permite la difusión de los átomos de sodio y su reincorporación dentro de la fase de Na₂TiO₃. Además, el Na₂TiO₃ debe tolerar una extracción parcial de sodio sin que esto desestabilice su estructura cristalina en capas, identificada previamente.

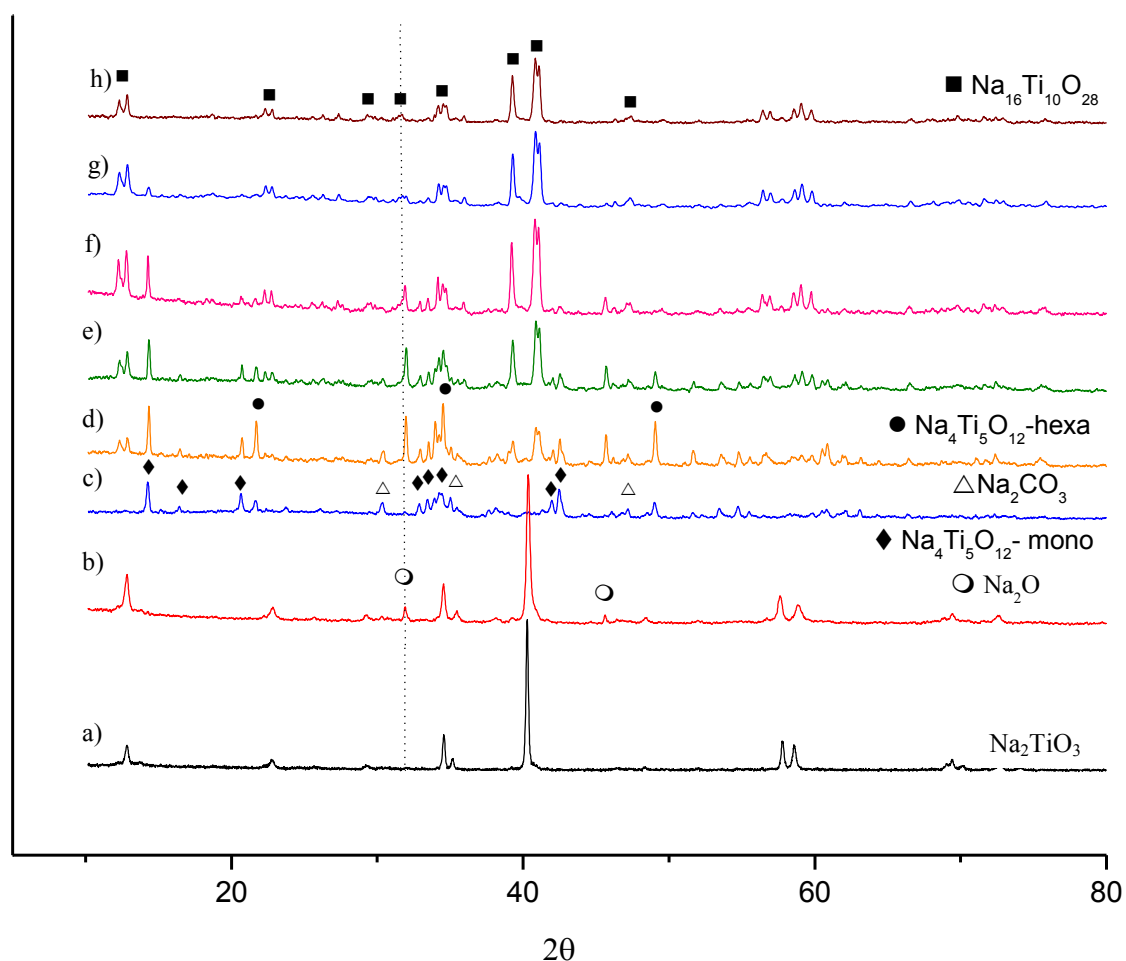


Figura 3.9. Patrones de difracción de rayos X de la muestra original de Na₂TiO₃ (a) y las muestras tratadas isotérmicamente a distintas temperaturas bajo flujo de CO₂. (b) 400°C, (c) 650°C, (d) 675°C, (e) 700°C, (f) 725°C, (g) 750°C y (h) 780°C

Para complementar los resultados obtenidos por DRX relacionados a la formación de Na₂O, se realizaron caracterizaciones por MEB y MET. La Figura 3.10 muestra

distintos aspectos morfológicos del producto $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$ obtenido a $400\text{ }^\circ\text{C}$. En general, la morfología de esta muestra no presenta variaciones importantes con respecto a la muestra original (Figura 3.5), tal como se puede ver en la imagen por electrones retrodispersados (Figura 3.10-A). La muestra presenta partículas poliédricas bien definidas con apariencia lisa con tamaño alrededor de $2\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$. Sin embargo, la imagen por electrones secundarios evidencia importantes cambios en la superficie de las partículas de Na_2TiO_3 (Figura 3.10-B). Es claro que sobre la superficie de la muestra se forma una nueva superficie corrugada producida por la formación de pequeñas estructuras cuasiesféricas, las cuales fueron confirmadas a través de análisis por MET (Figura 3.10-C), donde el tamaño de estas partículas semiesféricas de $\sim 100\text{ nm}$ fue determinado. La formación de estas partículas está

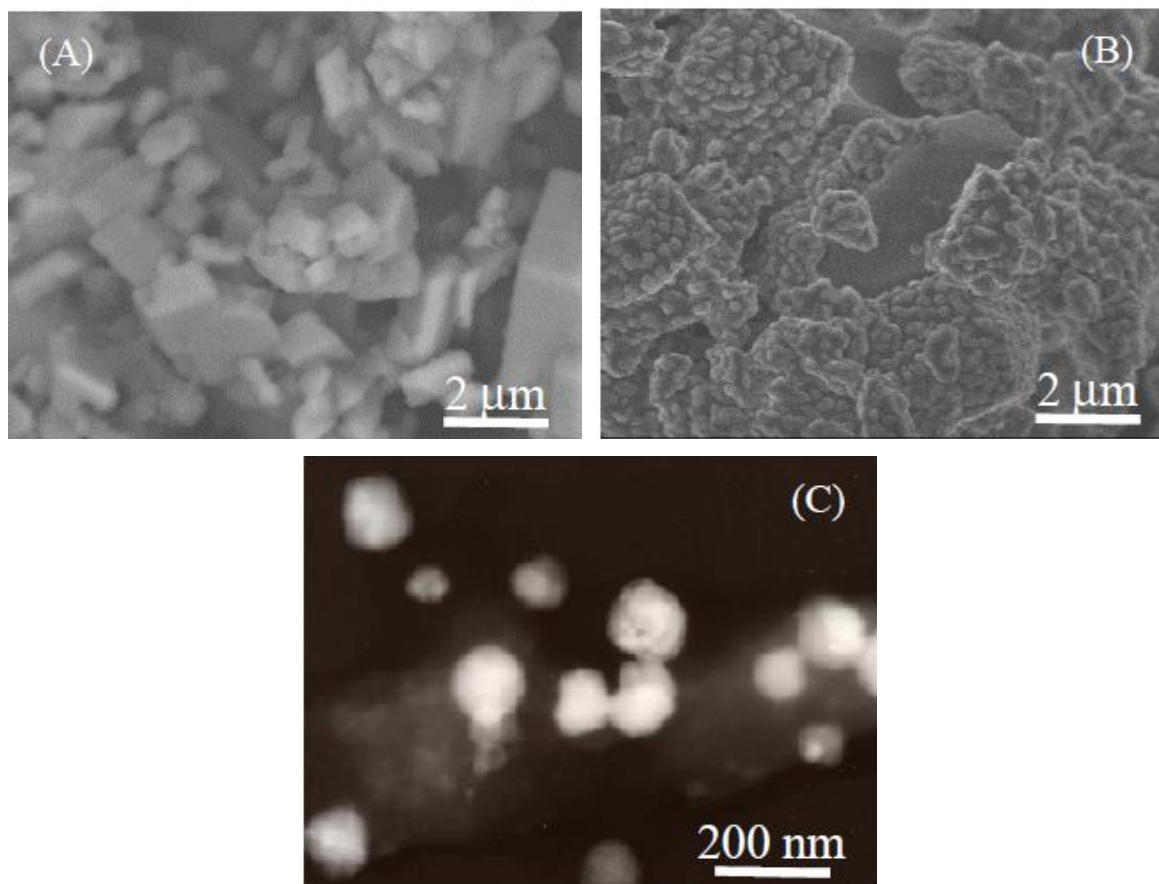
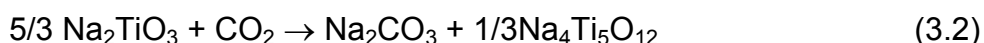


Figura 3.10. Análisis por microscopía electrónica de la muestra tratada isotérmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ bajo un flujo de CO_2 . (A) Imagen obtenida por electrones retrodispersados, (B) imagen por electrones secundarios y (C) micrografía electrónica de transmisión por campo claro.

relacionada con la formación de Na_2O , las cuales a su vez son obtenidas a partir de la descomposición del carbonato de sodio que fue producido mediante la reacción del material puro con CO_2 , y que fueron identificadas previamente por DRX.

Retomando los resultados de DRX expuestos en la Figura 3.9, los patrones de difracción correspondientes a los productos de las isotermas obtenidos entre 600 y 650 °C muestran la formación de distintas fases. Como era de esperarse, el Na_2CO_3 fue producido debido a la quimisorción de CO_2 . Sin embargo, no todo el Na_2TiO_3 reacciona completamente de acuerdo a la ecuación 3.1, donde Na_2CO_3 y TiO_2 deberían ser producidos. Aquí, una fase diferente de titanato fue producida, $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Esto significa que el Na_2TiO_3 solo reacciona parcialmente con CO_2 en este intervalo de temperatura, de acuerdo a la siguiente reacción:



Existen otros dos puntos que deben ser resaltados a partir de estos patrones de difracción de rayos X. La fase cristalina $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sufre un cambio de fase de monoclinica a hexagonal cuando la temperatura se incrementa de 650°C a 675 °C. Esta transición de fase puede ser relacionada a las distintas estabilidades térmicas que tienen cada una. Por otro lado, mientras que la formación de Na_2O se encuentra relacionada al proceso de desorción de CO_2 , a estas temperaturas no deberían existir problemas para regenerar la fase de Na_2TiO_3 , como sucede con otros cerámicos tales como el Na_2ZrO_3 .⁴² Sin embargo, la fase secundaria de titanato ($\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) posee una estructura cristalina más densa (2.2 g/cm³) que la que tiene el Na_2TiO_3 (1.8 g/cm³), lo cual puede inhibir la difusión del sodio y, por tanto, la regeneración del material original.

A temperaturas mayores a 650 °C Na_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y Na_2O tienden a desaparecer, mientras que una nueva fase de titanato ($\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$) con mayor relación de Na/Ti que $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aparece en función de la temperatura. Asimismo, los patrones de difracción de rayos X y los resultados de las isotermas muestran que la interacción CO_2 - Na_2TiO_3 se debilita si la temperatura es incrementada. Finalmente, a 780°C $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ fue la única fase detectada; la formación de

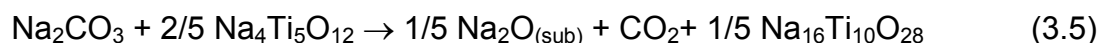
$\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ puede ser explicada por dos mecanismos diferentes: 1) Si la cantidad de sodio liberada a partir del Na_2TiO_3 es reducida en comparación a la observada entre 600-650°C, las siguientes reacciones pueden ser establecidas.



Donde Na_2CO_3 descompone inmediatamente como sigue:



2) Por el contrario, si la reacción 3.2 prevalece, parte del sodio debe sublimar como Na_2O durante la desorción de CO_2 , mientras que otra parte de los átomos de sodio deben ser reincorporados a la estructura cristalina. En cualquier caso, la sublimación de Na_2O es propuesta con base en el hecho de que $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ posee una densidad similar (2.05 g/cm^3) que $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, lo que como se mencionó previamente, puede inhibir la regeneración total de Na_2TiO_3 . Esto confirma el porqué el peso final decrece más del 100% en estas isothermas.



Nuevamente, la evolución morfológica del sistema $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$ fue seguida por MEB. La Figura 3.11 muestra las imágenes por electrones retrodispersados de la muestra original de Na_2TiO_3 , y los productos de reacción $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$ obtenidos a 400, 600 y 750°C. Como fue descrito previamente, el Na_2TiO_3 y el producto de la isoterma a 400°C (Figuras 3.11-A y 3.11B) presentan tamaños de partícula y formas de éstas muy similares. De hecho, la única diferencia significativa entre ambas es la formación de las pequeñas partículas cuasiesféricas de Na_2O .

Sin embargo, la morfología varía significativamente cuando la isoterma fue desarrollada a 600°C. A esta temperatura, dos diferentes partículas pueden ser observadas; algunas partículas tipo hojuela rodeadas por una matriz densa (Figura 3.11-C). La presencia de dos fases distintas fue determinada por el contraste entre partículas observado en las correspondiente imágenes con electrones retrodispersados, y estas corresponden a Na_2CO_3 y $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, debido a que estos son los productos de carbonatación detectados por difracción de rayos X. De esta

forma, la diferencia en contrastes surge a partir de las diferencias en los números atómicos promedio (\bar{Z}) de Na_2CO_3 y $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, siendo 8.666 y 11.904, respectivamente. Finalmente la morfología del producto de la isoterma a 750°C ($\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$) presenta aglomerados muy densos compuestos de partículas poliédricas de alrededor de $0.5\text{-}2\ \mu\text{m}$ (Figura 3.11-D). Estas partículas tienen apariencia lisa y no se observa presencia de alguna segunda fase contrastante.

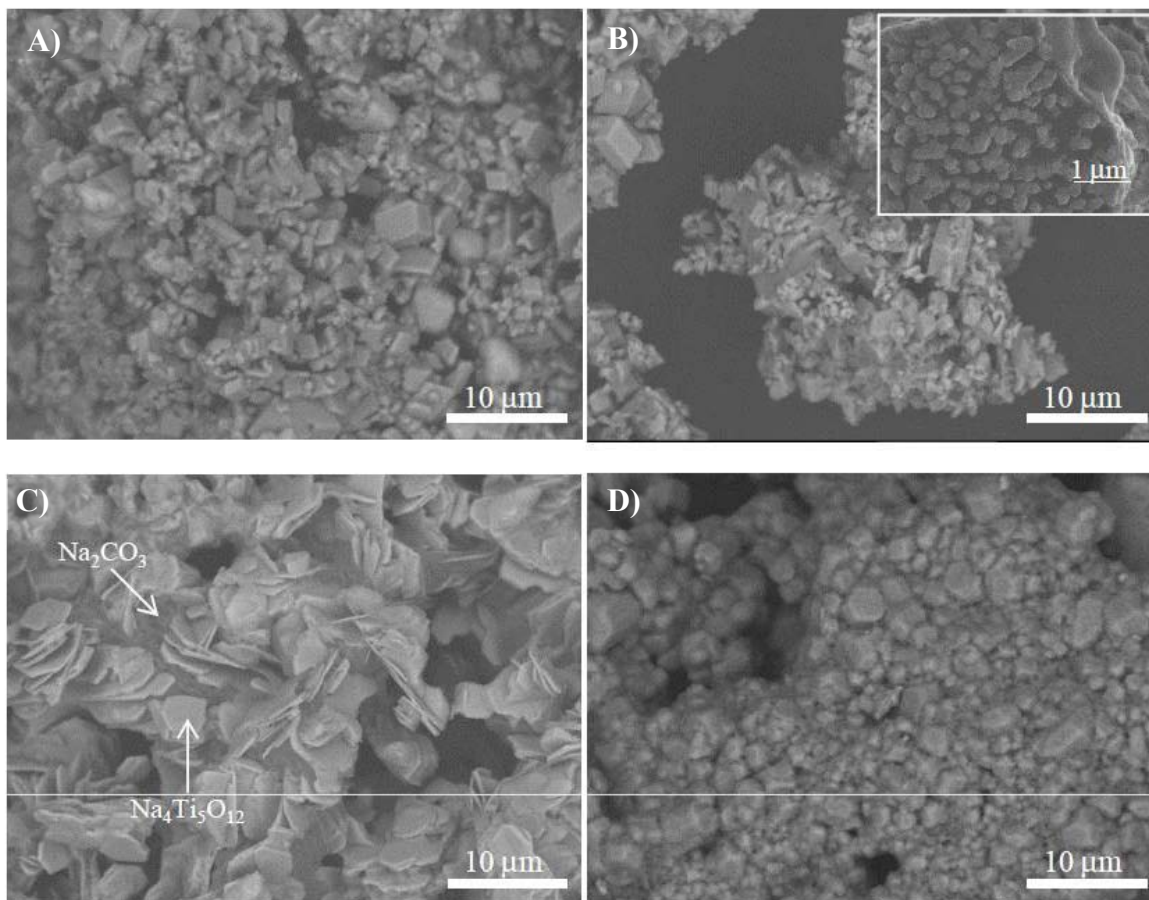


Figura 3.11. Micrografías electrónicas con electrones retrodispersados de (A) Na_2TiO_3 puro, y los productos isotérmicos $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$ para el sistema obtenidos a (B) 400°C , (C) 600°C y (D) 750°C .

3.2.1.4 Análisis cinético de las isotermas de adsorción de CO_2 .

Para analizar las isotermas presentadas en la Figura 3.8, estos datos se ajustaron a un modelo de reacción de primer orden. Este modelo fue seleccionado debido a que existen diversos procesos involucrados en el mecanismo de reacción que no

hacen posible ajustar los datos a modelos de múltiples exponenciales. Sin embargo, durante los primeros momentos del proceso de quimisorción de CO₂, se puede asumir que una reacción de primer orden está tomando lugar con respecto a las partículas superficiales de Na₂TiO₃, ya que tenemos CO₂ en exceso al encontrarse en una atmósfera saturada (60mL/min). Asimismo, la expresión de velocidad puede asumirse de la siguiente manera:

$$\ln [\text{Na}_2\text{TiO}_3] = -kt \quad (3.6)$$

donde, k es la constante de velocidad de reacción y $[\text{Na}_2\text{TiO}_3]$ es la concentración molar del cerámico. Como era de esperarse, los datos tienen una tendencia lineal solo en pequeños intervalos (60 segundos aproximadamente), asumiendo una reacción de carbonatación de Na₂TiO₃ superficial, y antes de que cualquier proceso de difusión, algún proceso de desorción de CO₂ o algún cambio estructural del Na₂TiO₃ tengan lugar. Los valores obtenidos correspondientes para las constantes de velocidad son presentados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Constantes de reacción de primer orden para el sistema Na₂TiO₃-CO₂ a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	k (s ⁻¹)
250	1.38X10 ⁻⁵
400	5.53X10 ⁻⁵
600	1.70X10 ⁻⁴
625	2.48X10 ⁻⁴
650	1.67X10 ⁻⁴
675	5.55X10 ⁻⁴
700	6.82X10 ⁻⁴
725	2.40X10 ⁻³
750	3.23X10 ⁻³
780	3.57X10 ⁻³

Los valores de k incrementan en función de la temperatura. Además, al comparar estos valores cinéticos obtenidos con los de otros materiales similares, se observa que las constantes obtenidas para el Na_2TiO_3 son menores que los obtenidos para otros cerámicos alcalinos, tales como Li_8SiO_6 and Na_2ZrO_3 , entre otros.^{31, 41-42, 67-68} Específicamente, Na_2ZrO_3 ^{31, 41,42, 67} reporta valores para la k entre 1×10^{-3} y 2×10^{-2} seg^{-1} a las temperaturas óptimas de trabajo (600-700 °C), mientras que los valores de k obtenidos para el titanato de sodio se encuentran entre 1.7×10^{-4} y 2.5×10^{-4} entre 600 y 650 °C (intervalo de temperatura óptima de trabajo). Para temperaturas por encima de este intervalo óptimo de trabajo, se obtienen valores de k de hasta 2×10^{-3} pero aquí la quimisorción final de CO_2 no presenta valores como en el intervalo ya mencionado. Estos resultados muestran claramente que la quimisorción en Na_2TiO_3 es más lenta que aquella en Na_2ZrO_3 , aún cuando ambos cerámicos de sodio poseen similares estructuras cristalinas de tipo laminar. Esta importante diferencia puede ser atribuida a variaciones observadas sobre la evolución estructural de cada cerámico. Mientras que Na_2ZrO_3 reacciona para dar lugar a Na_2CO_3 y ZrO_2 , el Na_2TiO_3 reacciona parcialmente para producir Na_2CO_3 y diferentes titanatos de sodio con menores relaciones Na:Ti que la inicial 2:1. Por tanto, la reactividad del sodio parece ser más limitada en el titanato de sodio que en el zirconato de sodio.

Una vez que estas constantes de velocidad de reacción han sido obtenidas y que se observa su dependencia con la temperatura, es posible elaborar un gráfico de $\ln(k/T)$ contra $1/T$ donde se produce una línea recta de acuerdo al modelo de Eyring, el cual es usado para reacciones heterogéneas y permite determinar la entalpía de activación (ΔH^\ddagger).

$$\ln \frac{k}{T} = - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{K_B}{h} \quad (3.7)$$

Este gráfico se muestra en la Figura 3.12 y se observa que para el sistema $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$ hay dos tendencias diferentes. Entre 250 y 650 °C, el valor de ΔH^\ddagger fue de 21.6 kJ/mol, mientras que a mayores temperaturas (entre 650 y 780 °C) fue igual a 188.1 kJ/mol. La primer tendencia observada corresponde al proceso de

quimisorción que da lugar a la formación de la fase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mientras que la segunda tendencia es correspondiente a la quimisorción de CO_2 que produce la fase $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$. Esta segunda fase, altamente dependiente de la temperatura, parece ser más estable, y por tanto, su entalpía de activación es más alta que para $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Estos resultados indican que la quimisorción en Na_2TiO_3 tiene mayor dependencia de la temperatura que la determinada para otros cerámicos alcalinos, tales como Na_2ZrO_3 , que presenta un valor de entalpía de activación igual a 36.7 kJ/mol para un intervalo de temperatura entre 550 y 700 °C, este valor fue obtenido utilizando el mismo modelo de reacción de primer orden⁴¹. Esto evidencia la alta dependencia de la temperatura del Na_2TiO_3 para la quimisorción de CO_2 , necesitando una mayor cantidad de calor para que el proceso se lleva a cabo.

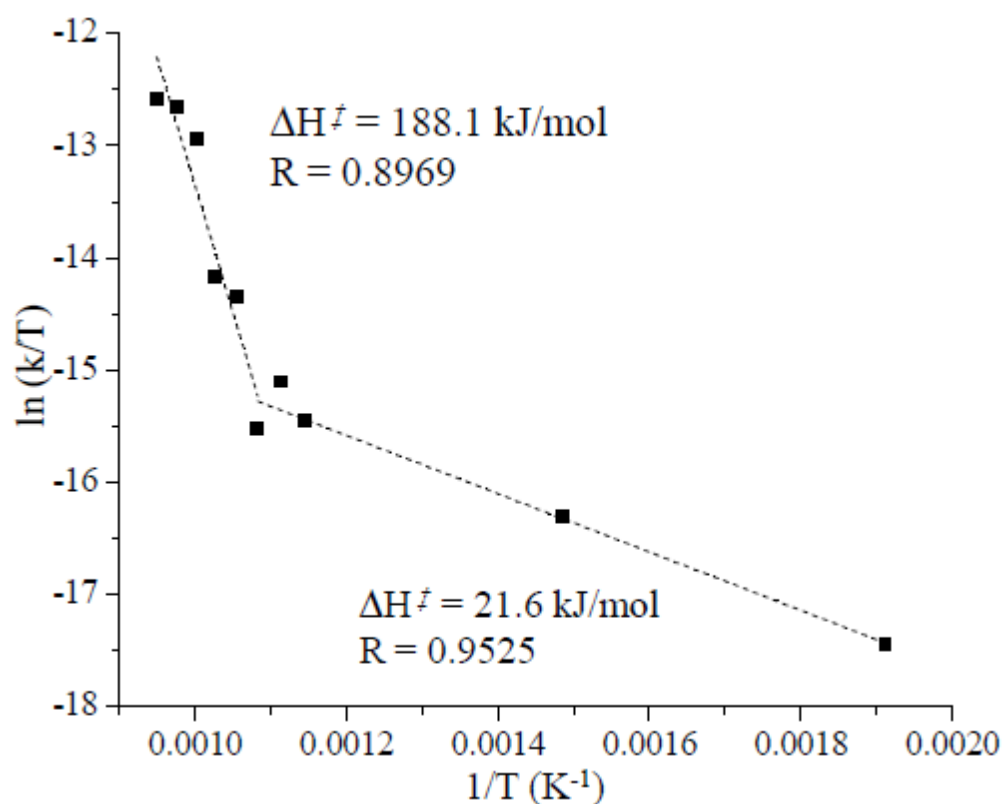


Figura 3.12. Gráfico de Eyring para el sistema $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$ donde se determina la entalpía de activación (ΔH^\ddagger).

3.2.2 Soluciones sólidas del tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

3.2.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico

Con el fin de conocer el comportamiento de las composiciones de la solución sólida sintetizadas se les realizaron estudios dinámicos de captura de CO_2 entre 30 y 850 °C. Los resultados se muestran en la Figura 3.13. Sólo se realizaron estos estudios a las composiciones con $0.75 < x < 1$ recordando que solamente existió solubilidad de Ti en Na_2ZrO_3 pero no solubilidad de Zr en Na_2TiO_3 . Se observa que el mayor efecto se produce a temperaturas bajas, es decir, entre 30 y 500 °C. Después de esta temperatura, las composiciones estudiadas se comportan muy similares, exceptuando $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$, que muestra mayores cambios.

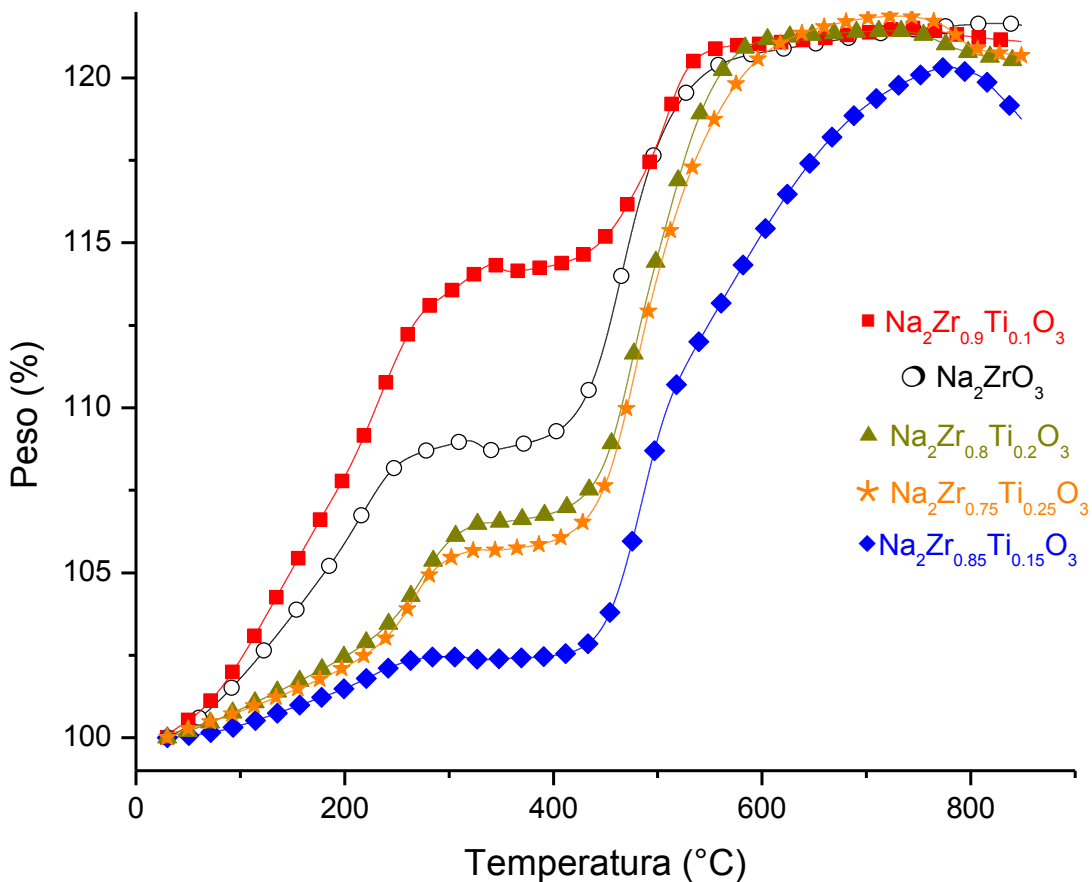


Figura 3.13. Termogramas dinámicos para $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ con $0.75 < x < 1$. \circ Na_2ZrO_3 , \blacksquare $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, \blacksquare $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$, \blacktriangle $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_3$, \star $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$.

En primer lugar, tenemos la composición $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$ ($x=0.9$), en donde vemos que la cantidad de titanio que se incorpora a la estructura cristalina en sustitución de zirconio aumenta la captura con respecto al Na_2ZrO_3 , el cual fue usado como referencia. Entre 30 y 450 °C, intervalo donde la captura es en la superficie de las partículas del material, el aumento en la captura de CO_2 es bastante notorio, obteniéndose un máximo para la captura superficial de 114.2% en peso a 350 °C, el cual es 5.3% mayor que el máximo obtenido para la captura superficial en Na_2ZrO_3 (108.9% en peso a 310 °C). El proceso de desorción que sigue a la captura superficial aparece a temperaturas mayores cuando se tiene titanio en la composición y permite que capture a mayores temperaturas con respecto al Na_2ZrO_3 puro. Posteriormente, ambos materiales tienen un comportamiento similar hasta 850 °C, siendo mínima la diferencia de quimisorción entre ellos. De esto se puede concluir que esta cantidad de Ti favorece sólo superficialmente el proceso de captura, mientras que cuando aparece el proceso de difusión ya no tiene efecto tan significativo.

Ahora bien, para la composición con $x=0.85$, aún cuando también existe solución sólida, la cantidad de Ti que se incorpora a la estructura cristalina parece inhibir en cierta medida la captura de CO_2 . La ganancia máxima en peso para el proceso superficial es de 102.4%, 6.5% menos que el máximo ya mencionado para el Na_2ZrO_3 puro. A 450 °C también se activa el proceso de difusión intercrystalina llegando a un máximo de captura igual a 120.2% en peso, sin alcanzar para alguna temperatura los valores del Na_2ZrO_3 puro o de las distintas soluciones sólidas. Entonces, a diferencia de la solución sólida producida con $x=0.9$, la solución sólida con $x=0.85$ presenta una captura menor que el Na_2ZrO_3 puro en todo el intervalo de temperaturas.

Finalmente, tenemos las composiciones con $x=0.8$, 0.75; que como se vió en la sección 3.1 no son soluciones sólidas. Para estas composiciones es claro que se inhibe la captura ya que cuando x disminuye, la cantidad de Na_2ZrO_3 que se produce es menor. La composición con $x=0.8$ tiene un valor máximo de captura superficial de 106.6% en peso, mientras que la composición con $x=0.75$ muestra un valor máximo para este mismo tipo de captura de 105.63% en peso. Cuando el

proceso de difusión es activado por la temperatura, ambas composiciones obtienen valores máximos muy similares al del Na_2ZrO_3 puro con que se ha comparado el comportamiento de estas composiciones y que corresponde a 21.7% en peso. Además podemos observar que ambas composiciones comienzan su desorción antes de los 850 °C, mientras que el Na_2ZrO_3 puro comienza a mostrar desorción por encima de los 850 °C. Se puede concluir que al no haber solución sólida, la presencia de la fase de Na_2TiO_3 disminuye la cantidad de Na_2ZrO_3 que capture y por tanto, la ganancia en peso también lo hace. Además, se vió en el experimento dinámico para Na_2TiO_3 que la muestra comienza a perder peso a temperaturas superiores a 650 °C. Este es el motivo por el cual estas composiciones comienzan a perder peso a temperaturas por debajo de 850 °C.

3.2.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico

Con base en los resultados obtenidos a partir de los estudios dinámicos, se propuso estudiar más a fondo la quimisorción para la composición $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, realizándose isoterma a 200, 300, 400, 500, 550, 600 y 700 °C; y los resultados se muestran en la Figura 3.14.

Comenzando con la isoterma realizada a 200 °C muestra una ganancia máxima para el proceso de captura igual a 5.5% en peso después de 180 minutos. Posteriormente, la muestra a 300 °C tienen un valor máximo de 2.3% en peso pero no se alcanza equilibrio después de 180 minutos. Contrario a lo esperado, este valor es menor al que se presenta en 200 °C y esto puede deberse a que se tiene un mayor equilibrio adsorción-desorción que el que se tiene a dicha temperatura, además de un proceso de sinterización de la capa externa del material. Cabe mencionar que el estudio dinámico da una idea del comportamiento de la muestra en un intervalo de temperatura pero al realizarse a una rampa de 3°C/min no se llega a un equilibrio térmico en la muestra.

A 400 °C, la captura se ve incrementada significativamente exhibiendo comportamiento exponencial con un valor máximo de quimisorción de 14.5%, gracias a que la velocidad de reacción es mayor, y por tanto, la muestra captura con mayor rapidez. Además, se tiene formación de poros producidos por la

presencia de partículas muy pequeñas producto de la carbonatación sobre la superficie del cerámico, con lo cual tenemos un incremento en el área superficial (ver sección 3.2.2.3). En el caso del Na_2ZrO_3 , los poros aparecen alrededor de 500°C^{42} pero tal como se vió en el análisis dinámico, la captura se ve aumentada a temperaturas menores en el caso de la solución sólida que con el Na_2ZrO_3 puro, y por tanto, mayor cantidad de partículas producto de carbonatación se forman, lo que justifica la aparición de los poros a temperaturas menores para esta composición con Ti. Para esta muestra y las posteriores, se alcanza un equilibrio aparente en la reacción de captura, ya que al aumentar la temperatura también se aumenta la velocidad de reacción del proceso, necesitándose menor tiempo para llegar a su capacidad máxima.

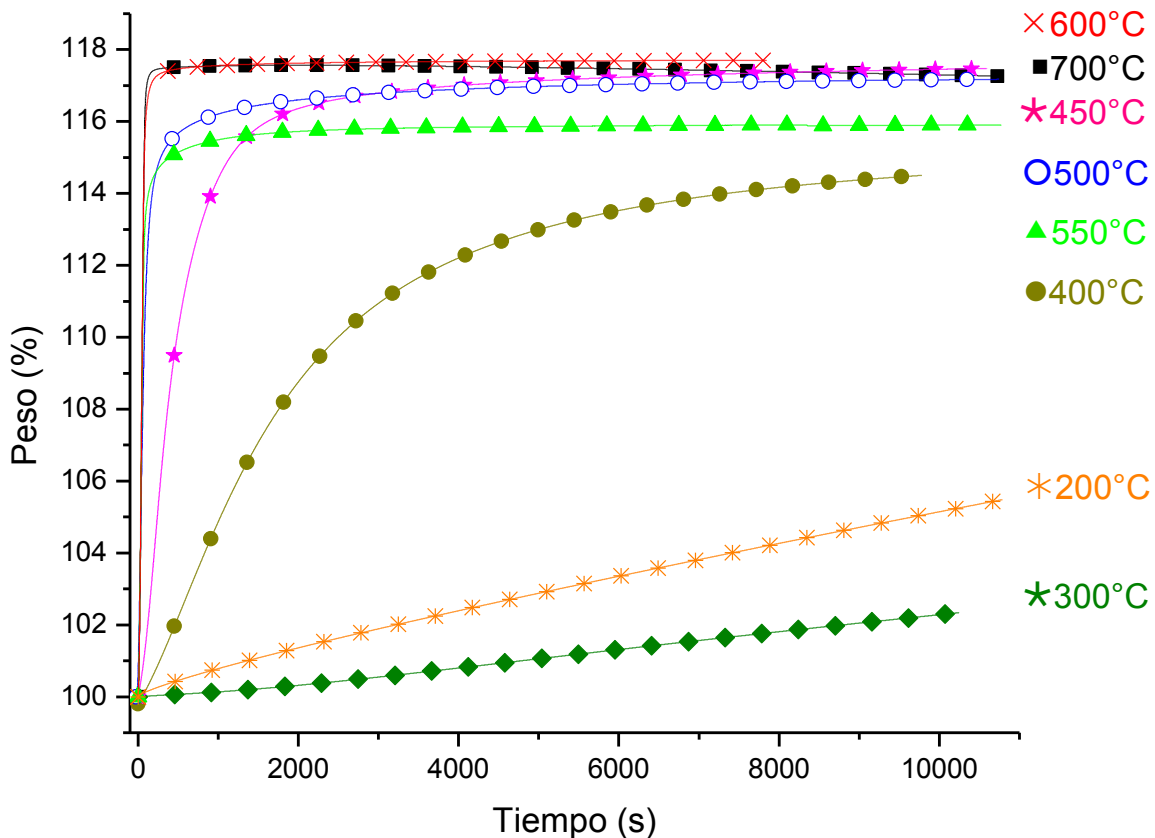


Figura 3.14 Termogramas isotérmicos de $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO_2 .

Posteriormente se tiene la isoterma a 450°C en la cual los procesos difusivos se han activado en mayor medida, lo cual aunado a los poros formados sobre la

superficie del cerámico permiten una ganancia muy cercana al máximo observado para el intervalo de temperaturas estudiado, este máximo corresponde a 17.5% en peso. La isoterma de 500 °C muestra ligera disminución en la quimisorción, con un valor máximo de 17.2% en peso; este comportamiento atípico a altas temperaturas se debe a que la nueva capa externa de Na_2CO_3 y ZrO_2 sinteriza, provocando que la porosidad comience a desaparecer por efecto de sinterización. En cuanto a la isoterma de 550 °C su valor máximo de captura disminuye aún más, encontrándose en 15.9% en peso; para este caso la capa externa porosa ha sinterizado completamente y la captura depende únicamente de los procesos difusivos intercristalinos e intracristalinos del material.

Finalmente, tenemos las isotermas a 600 y 700 °C. A 600 °C, el valor de quimisorción es el máximo para el conjunto de isotermas estudiado y corresponde a 17.7%, alcanzando este máximo en los primeros minutos de estar en contacto con el flujo de CO_2 y manteniéndose constante el resto del tiempo que la isoterma fue realizada. Aún cuando para esta temperatura la porosidad ha desaparecido, los procesos difusivos intercristalinos dependen en gran medida de la temperatura, por lo que conforme la temperatura aumenta también lo hace la difusividad intercristalina del sodio. Mientras que a 700 °C el máximo también fue alcanzado en los primeros minutos pero posteriormente exhibe un equilibrio de adsorción-desorción de CO_2 , con lo que la muestra tiene una pérdida de peso a medida que la isoterma avanza, de manera que la ganancia final en peso fue igual a 17.5%.

En trabajos previos realizados por Martínez de la Cruz y Pfeiffer^{42, 67} es reportada la evolución estructural de Na_2ZrO_3 durante la quimisorción de CO_2 . Se utilizan los resultados obtenidos en dicho trabajo con los que se han obtenido para $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$ con el fin de compararlos y observar el efecto que produce la sustitución de titanio en la estructura cristalina. Cabe destacar que el área superficial reportada para el Na_2ZrO_3 fue de $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el área medida para $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$ es de $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$. El área superficial es un factor fundamental para la captura, a mayor área superficial es mayor la captura de CO_2 . Por tanto, estos resultados sirven para comparar el comportamiento del material en cada uno de los procesos de captura, pero es claro que el Na_2ZrO_3 tendrá mayor ganancia

en peso, gracias a la mayor área superficial reportada. Los termogramas isotérmicos para Na_2ZrO_3 en flujo de CO_2 se ilustran en la Figura 3.15 y la comparación entre ambas muestras se realiza en la Tabla 3.3.

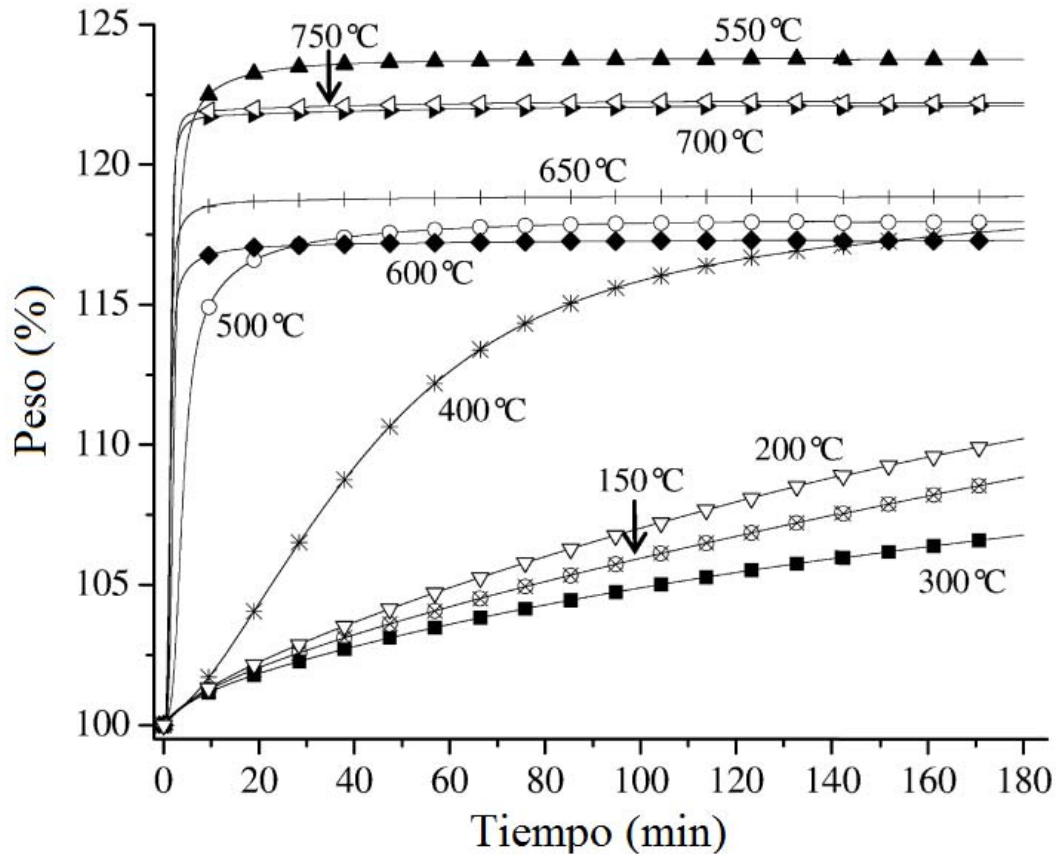


Figura 3.15 Termogramas isotérmicos de Na_2ZrO_3 a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO_2 .

En el caso del Na_2ZrO_3 , a 150 y 200 °C existe quimisorción superficial donde el equilibrio no es alcanzado después de los 180 minutos de la isoterma. Sin embargo, cuando la isoterma es realizada a 300°C, decrece con respecto a las anteriores en el mismo periodo de tiempo. Esto es debido a la sinterización de la capa superficial de la fase inicial de Na_2ZrO_3 . Después se tienen isotermas a 400 y 500 °C con comportamientos exponenciales similares donde la captura se incrementa significativamente, llegando a la muestra a 550 °C que presenta la mayor quimisorción del sistema estudiado debido a la activación de procesos difusivos, sumado a la presencia de poros producto de carbonatación del material. A 600 °C, la muestra decrece en su quimisorción por un segundo proceso de

sinterización de las muestras donde la porosidad desaparece. A temperaturas posteriores (650, 700 y 750 °C) los procesos de difusión se activan cada vez más y la muestra aumenta su captura de CO₂ pero sin llegar al máximo observado a 500°C.

La Tabla 3.3 permite observar que los procesos que controlan la quimisorción de CO₂ en estos materiales cerámicos se mantienen para ambas muestras. Presentan captura que no llegan al equilibrio a bajas temperaturas presentándose sinterización del material original que disminuye la captura. Posteriormente la presencia de poros, productos de pequeñas partículas de carbonatos y óxidos en la superficie del material, provocan un aumento significativo en la quimisorción; en Na₂Ti_{0.1}Zr_{0.9}O₃ desaparecen a 550 °C, mientras que para Na₂ZrO₃ esta temperatura es donde el máximo de captura es observado. Finalmente, una vez que los poros han sinterizado completamente la captura depende en su totalidad de los procesos difusivos intercrystalinos que son activados por efecto de la temperatura (T>400 °C).

Tabla 3.3 Comparación entre la quimisorción de CO₂ para Na₂Ti_{0.1}Zr_{0.9}O₃ y Na₂ZrO₃.

Temperatura quimisorción CO ₂ (°C)	Ganancia en peso (%)	
	Na ₂ Ti _{0.1} Zr _{0.9} O ₃	Na ₂ ZrO ₃
200	5.5	10.3
300	2.3	7.0
400	4.5	17.6
450	17.5	-----
500	17.2	18.2
550	15.9	23.8
600	17.7	17.0
700	17.5	22.0

Comparando los valores de cada una de las temperaturas se puede observar que la sustitución de Ti por Zr en la estructura cristalina no muestra algún efecto positivo en la eficiencia de captura del material, de tal manera que esta propiedad

se ve incrementada dentro del intervalo de temperaturas estudiado. Sin embargo, cinéticamente puede que existan mejoras y se estudiará a más detalle a continuación.

3.2.2.3 Análisis de los productos de reacción de $\text{Na}_2\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$

Con el fin de corroborar lo observado en las distintas isotermas de reacción, diferentes análisis de los productos de reacción fueron llevados a cabo. En primer lugar se muestran los patrones de difracción obtenidos para cada una de las muestras tratadas bajo flujo de CO_2 . La Figura 3.16 muestra estos resultados, los cuales permiten observar que los productos de carbonatación son Na_2CO_3 y ZrO_2

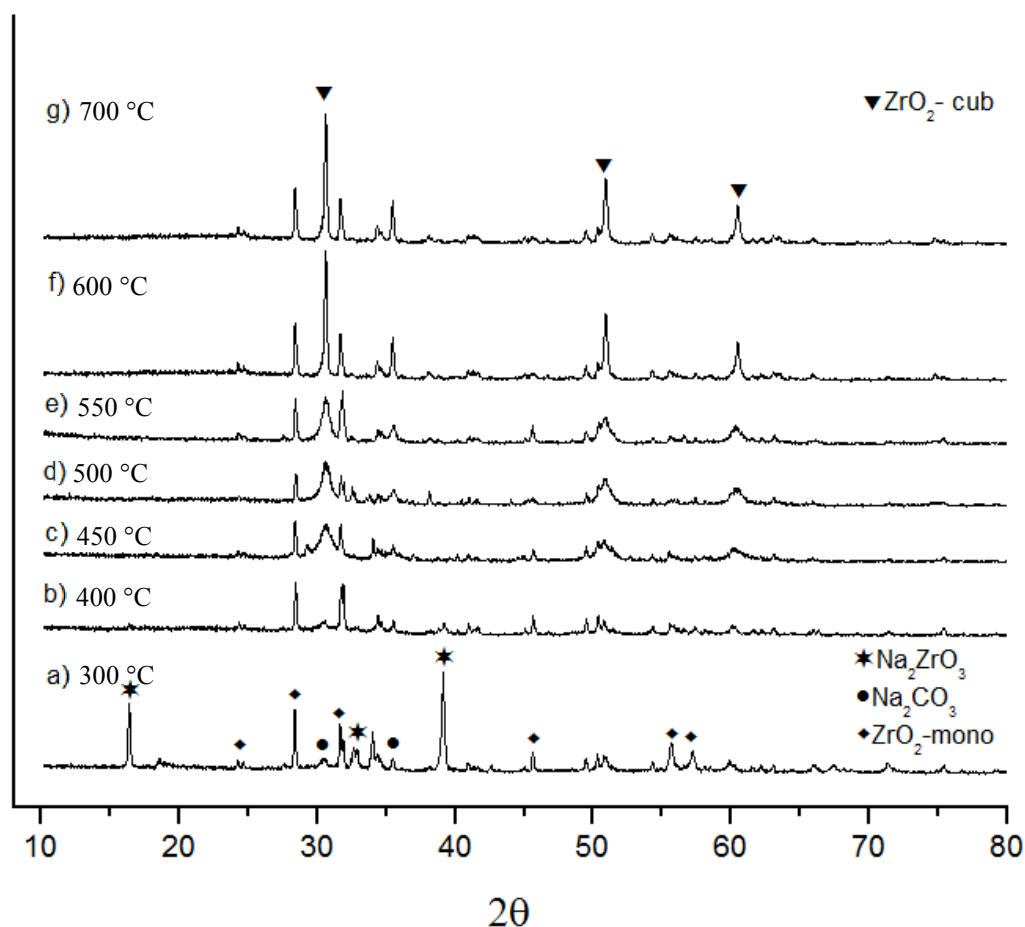


Figura 3.16. Patrones de difracción de rayos X para las muestras tratadas isotérmicamente bajo un flujo de CO_2 . (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C, (e) 550 °C, (f) 600 °C y (g) 700 °C.

como era de esperarse. A 300 °C (a) existe Na_2ZrO_3 remanente, ya que a esta temperatura la captura de CO_2 es muy baja, además de la presencia de Na_2CO_3 y ZrO_2 con estructura monoclinica. Pasando a la isoterma realizada a 400 °C, ya no se observa Na_2ZrO_3 gracias a que la reacción con CO_2 se dió en mayor medida y los productos de carbonatación continúan siendo los mismos. A temperaturas superiores estos productos de carbonatación siguen apareciendo, con la diferencia de que al aumentar la temperatura el óxido de zirconio producido exhibe transición de fase de monoclinica a cúbica. A partir de 450 °C se tiene la aparición de ZrO_2 cúbico, encontrándose a 700 °C en mayor cantidad que el ZrO_2 monoclinico. Al tenerse los mismos productos de reacción para cada uno de los tratamientos isotérmicos, se puede concluir que para esta composición el mecanismo de reacción es el mismo en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Posteriormente, en la Tabla 3.4 se muestran los valores de área específica para el Na_2ZrO_3 puro, $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ y las isotermas entre 400 y 500 °C. Estos resultados muestran un incremento en el área superficial específica cuando la muestra se trata isotérmicamente a 400 °C y una posterior disminución gradual a medida que la temperatura del tratamiento isotérmico aumenta. Recordando los resultados obtenidos para la quimisorción de CO_2 a distintas temperaturas (Sección 3.2.2.2), el valor para la quimisorción se incrementaba notablemente a 400 °C (en comparación al obtenido a 300 °C), y este aumento se atribuye a la difusión de CO_2 a través de la capa externa porosa producida por la carbonatación del material. Esta explicación es corroborada con el valor de área específica obtenida de 11.6 m^2/g para el producto de la isoterma a 400 °C, mientras que el valor inicial

Tabla 3.4 Valores de área superficial específica para el Na_2ZrO_3 puro, $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ y las isotermas entre 400 y 550°C bajo un flujo de CO_2 .

Muestra	Area superficial (m^2/g)
Na_2ZrO_3	1.9
$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$	1.8
$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ – Iso 400	11.6
$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ – Iso 450	6.3
$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ – Iso 500	3.8

de la muestra era de $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$. A temperaturas posteriores se observa la disminución gradual del área específica, hasta llegar a valores cercanos al que mostraba el cerámico antes de que las isoterma fueran realizadas, lo que demuestra la sinterización de esta capa externa porosa, mencionado en puntos anteriores.

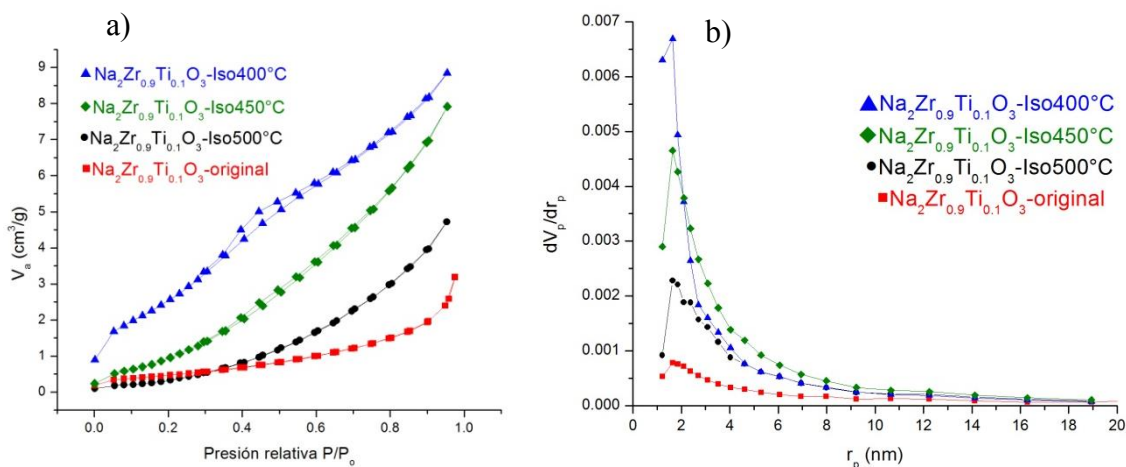


Figura 3.17. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (a), ajuste al modelo BJH con el que se conoce la distribución de tamaño de poro.

Además, las isotermas de adsorción-desorción de N_2 pertenecientes al tipo II (Figura 3.17a), fueron ajustadas al modelo BJH mediante el cual es posible conocer la distribución de tamaño de poro y estos resultados se muestran en la Figura 3.17b. Este gráfico muestra la abundancia de poro en función del tamaño promedio. Para cada una de las muestras estudiadas el tamaño de poro promedio es de aproximadamente 2 nm, valor mucho menor que el observado con la ayuda de MEB para las partículas originales del material, siendo de $\sim 100 \text{ nm}$. El producto de la isoterma realizada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ muestra una mayor abundancia de estos poros, siguiéndole el producto de la isoterma a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente el de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y, finalmente, el de la muestra original. Esto en concordancia con los valores de área específica, mayor abundancia de poros conlleva una mayor área.

3.2.2.4 Análisis cinético de las isotermas de reacción

Mientras que en el caso del Na_2TiO_3 existen diversos procesos involucrados en el mecanismo de reacción, para $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ el mecanismo de reacción es el mismo en todo el intervalo de temperaturas analizado. Por tanto, para efectuar el análisis cinético se ajustaron las isotermas obtenidas al modelo de doble exponencial que se muestra en la Ecuación 3.8.

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \quad (3.8)$$

Donde y es el porcentaje de ganancia de peso, x es el tiempo, A , B y C son factores pre-exponenciales y k_1 y k_2 son las constantes cinéticas para cada proceso involucrado en la captura: quimisorción superficial y quimisorción controlada por procesos difusivos.

Este modelo es un ajuste que indica que la cinética se está llevando a cabo mediante un doble proceso, lo cual concuerda con el modelo planteado en trabajos anteriores^{14, 31, 41-42}; donde se propone inicialmente un proceso de quimisorción en la superficie del material seguido de un segundo proceso de difusión del ión alcalino a través de la capa externa formada.

La Tabla 3.5 muestra los parámetros cinéticos obtenidos. Se muestran los valores de las constantes de velocidad obtenidas para las distintas temperaturas de análisis, así como sus factores pre-exponenciales y coeficientes de correlación. Para todos los casos se obtuvieron buenos ajustes y son de gran ayuda para corroborar las tendencias cinéticas explicadas anteriormente al presentarse el conjunto de isotermas.

Analizando la tabla 3.5 se aprecia que en todos los casos la k_1 es mayor que la k_2 entre uno y tres órdenes de magnitud, lo que significa que el proceso de difusión intercrystalino es el paso limitante del proceso total. Se observa que tanto la constante de reacción asociada a la captura en la superficie (k_1) como la constante de reacción asociada a procesos difusivos (k_2), aumentan en magnitud conforme se aumenta la temperatura; a excepción de los valores obtenidos para la isoterma

Tabla 3.5 Valores de las constantes cinéticas, factores pre-exponenciales y coeficientes de correlación para las distintas composiciones y temperaturas de análisis

T	A	B	C	k_1	k_2	R^2
200 °C	-0.21567	-17.84311	118.09316	0.0021	0.00003	0.99996
300 °C	-0.31676	-18.01824	117.72832	0.00081	0.00002	0.99995
400 °C	-14.3465	-1.70888	115.1529	0.00057	0.00011	0.99926
450 °C	-17.89585	-1.38414	117.69188	0.00208	0.00016	0.99823
500 °C	-14.30057	-1.61347	117.13582	0.0114	0.00051	0.99277
550 °C	-17.49781	-1.21446	115.8836	0.02208	0.00103	0.98775
600 °C	-21.55382	-0.17253	117.69914	0.02168	0.00042	0.97767
700 °C	-21.54227	-0.11718	117.29883	0.02142	0.00256	0.96493

a 300 °C, donde ya se ha hablado de una sinterización de la capa externa del material, por lo que la captura se ve disminuida con respecto al valor obtenido cuando la muestra se encuentra bajo flujo de CO₂ a 200 °C. Comparando estos valores de las constantes cinéticas con los obtenidos para el Na₂ZrO₃ en otros trabajos^{14, 31, 41-42}, la sustitución de Ti en la celda cristalina para la composición Na₂Zr_{0.9}Ti_{0.1}O₃ favorece la reacción superficial aumentando ligeramente los valores obtenidos para la k_1 en las distintas temperaturas estudiadas. Anteriormente se había concluido que la presencia de Ti en la estructura cristalina no mostraba efecto positivo en cuanto a la eficiencia de la reacción de captura pero estos resultados muestran que si lo hace para la velocidad de la misma.

De igual forma que en el caso del Na₂TiO₃, una vez que las constantes de velocidad de reacción han sido obtenidas se ajustaron de acuerdo al modelo de Eyring para determinar la energía de activación de los dos procesos involucrados. Este gráfico se muestra en la Figura 3.18 y permite observar tendencias distintas dentro de los valores graficados, en el intervalo de temperaturas estudiado. Comenzando con los resultados que involucran los valores de k_1 , para un intervalo entre 200 y 400 °C, se tiene una pendiente positiva lo cual podría interpretarse como una entalpía de activación negativa. Sin embargo, el hecho de que la cinética de reacción se vea incrementada por la presencia de Ti favorece la

sinterización de la capa externa y no permite seguir con certeza el comportamiento cinético de la muestra en estas temperaturas. Entre 400°C y 550 °C se tiene una pendiente negativa que arroja un valor para ΔH^\ddagger igual a 111 kJ/mol. Finalmente, entre 550 y 700 °C se obtiene una nueva pendiente positiva atribuida a la sinterización del material a altas temperaturas. Siguiendo con el gráfico que implica valores de k_2 , la pendiente negativa comprende valores entre 300 y 600 °C, siendo la entalpía de reacción igual a 59.4 kJ/mol. Este valor de entalpía de reacción muestra que los procesos difusivos intercrystalinos (59.4 kJ/mol) dependen en menor medida de la temperatura que la reacción en superficie (111kJ/mol).

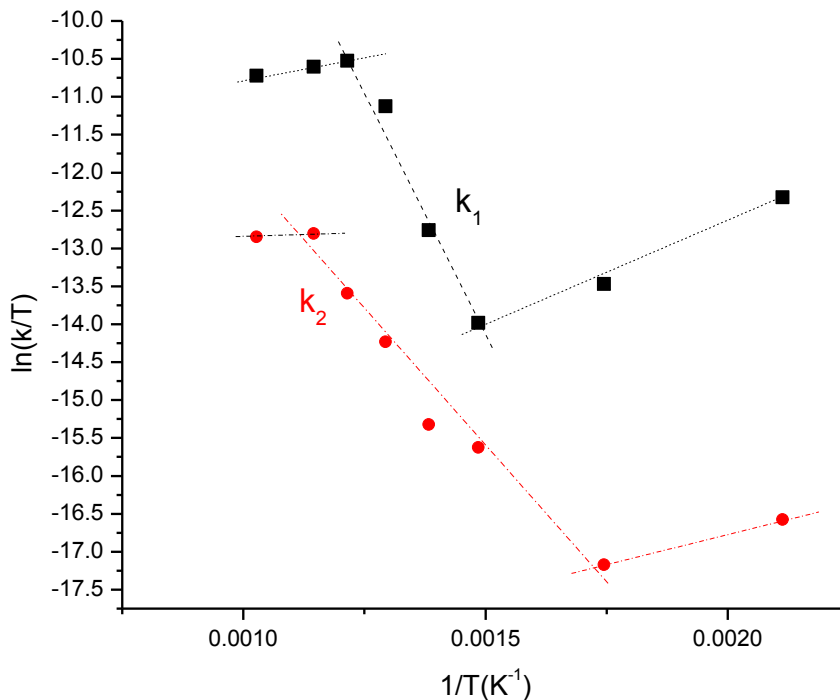


Figura 3.18. Gráfico de Eyring para el sistema $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3\text{-CO}_2$ donde se determina la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) para dos procesos involucrados en la reacción.

En trabajos previos donde se ocupa el modelo de doble exponencial para el ajuste de las isothermas⁴¹, valores de ΔH^\ddagger para el sistema $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$ fueron calculados, siendo de 28.6 kJ/mol/ el valor correspondiente para la quimisorción (k_1) en un intervalo de temperaturas entre 150 y 700 °C, mientras que para los procesos difusivos intercrystalinos se encuentran dos valores obtenido de ΔH^\ddagger ; el

primero de ellos igual a 48 kJ/mol para un intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 500 °C, y el segundo de 8.5 kJ/mol para temperaturas entre 550 y 700 °C. Todos estos resultados se resumen en la Tabla 3.6. Para ambos procesos, la presencia de Ti provoca que la reacción para el sistema tenga más dependencia de la temperatura que para el sistema puro.

Tabla 3.6. Comparación entre las entalpías de activación para el sistema $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$ y el sistema $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3\text{-CO}_2$.

Sistema	ΔH^\ddagger para k_1 (kJ/molK)	ΔH^\ddagger para k_2 (kJ/molK)
$\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$	28.6 (150-700 °C)	48 (250-500 °C) 8.5 (550-700 °C)
$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3\text{-CO}_2$	111 (400-550 °C)	59.4 (300-600 °C)

Por razones comparativas con el Na_2TiO_3 , las isoterms también fueron ajustadas al modelo de reacción de primer orden durante los primeros momentos de la quimisorción de CO_2 y el cual corresponde a la ecuación 3.6. Al tenerse los mismos productos de carbonatación para todo el intervalo de temperaturas estudiado, una línea recta es obtenida con un valor de ΔH^\ddagger igual a 98 kJ/mol. La Figura 3.19 muestra el gráfico para este ajuste a primer orden y los resultados se enlistan en la tabla 3.7

Recordando los valores obtenidos para el caso del Na_2TiO_3 , se tienen dos tendencias distintas para dos intervalos de temperaturas. Entre 250 y 650 °C, el valor de ΔH^\ddagger fue de 21.6 kJ/mol, mientras que a mayores temperaturas (entre 650 y 780 °C) fue igual a 188.1 kJ/mol. El valor de 98 kJ/mol para $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, señala una menor dependencia de la temperatura al sustituir pequeñas cantidades de Ti en el Na_2ZrO_3 , sobre el Na_2TiO_3 puro.

Tabla 3.7. Constantes de reacción de primer orden para el sistema $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3\text{-CO}_2$ a distintas temperaturas.

T(°C)	k(s-1)
200	3.88E-5
300	6.35E-6
400	2.21E-4
450	0.00126
500	0.00667
550	0.01127
600	0.01537
700	0.01723

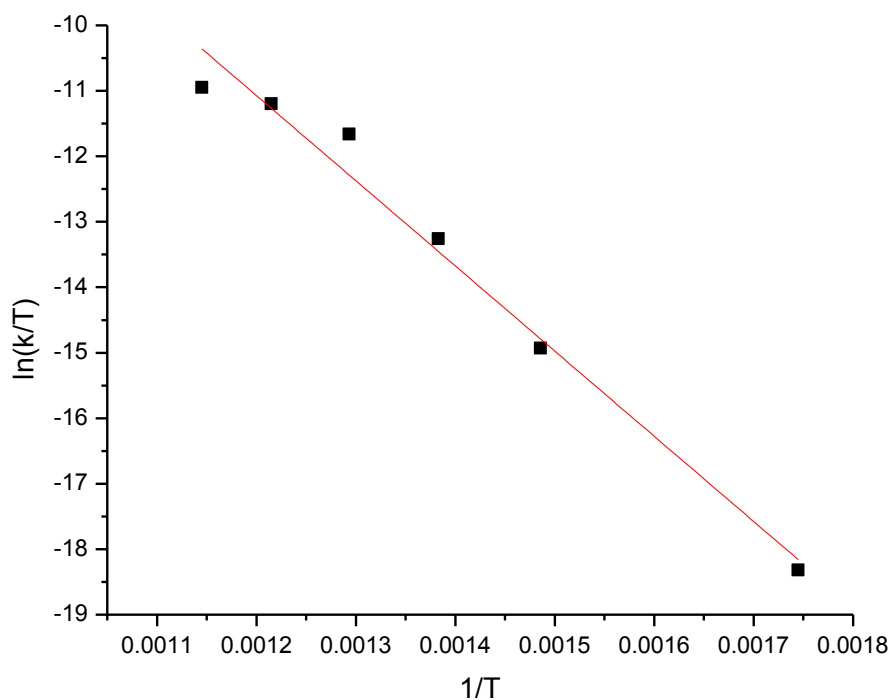


Figura 3.19. Gráfico de Eyring para el sistema $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3\text{-CO}_2$ donde se determina la entalpía de activación para un ajuste de reacción de primer orden.

Capítulo 4. Conclusiones

El metatitanato de sodio (Na_2TiO_3) fue sintetizado satisfactoriamente mediante reacción en estado sólido. Entre las distintas composiciones que se intentaron sintetizar para la solución sólida $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, solo aquellas con $0.85 < x < 1$ presentaron formación de solución sólida. Para el caso en que se varió $0 < x < 0.15$ no existe solución sólida, debido a que al sustituir Zr en la red de Na_2TiO_3 , se vuelve inestable por el mayor radio atómico de Zr con respecto a Ti.

Los análisis por adsorción de N_2 revelaron que no existen diferencias significativas para la microestructura de las muestras estudiadas (Na_2TiO_3 y $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$), contando con áreas superficiales de magnitud similar. En MEB tampoco se observaron cambios importantes en cuanto a la morfología y el tamaño de partícula de las muestras, con homogeneidad en la forma y el tamaño promedio.

La capacidad de captura de CO_2 se evaluó dinámicamente de 30 a 850°C para las composiciones. Para el caso del Na_2TiO_3 , el termograma dinámico no presenta el comportamiento típico observado para otros cerámicos de litio o sodio. Existe un primer proceso de ganancia en peso entre 30 y 225°C , seguido de un proceso en donde se pierde más peso que el ganado previamente. Un segundo incremento en peso es observado entre 530 y 610°C y finalmente una segunda pérdida de peso ocurre después de 700°C llegando hasta 88% en peso con respecto al peso inicial.

Con base en estos resultados, se desarrollaron distintas isothermas bajo flujo de CO_2 , siendo aquella a 600°C la que muestra una mayor ganancia en peso, correspondiente a 11.9% en peso. A temperaturas posteriores, los pesos finales de las isothermas presentan valores menores al obtenido a 600°C .

Los productos de reacción fueron analizados por difracción de rayos X y MEB, de esta forma se observaron productos distintos a los esperados, Na_2CO_3 y TiO_2 . Entre las distintas fases que fueron identificadas se encuentran: Na_2O , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$. A 400°C , se observa la formación de pequeñas esferas de Na_2O ,

producto de la descomposición del Na_2CO_3 . Posteriormente entre 600 y 650 °C, se observa la formación de $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, lo que implica una reacción parcial del Na_2TiO_3 . Este producto exhibe transición de fase de monoclinica a hexagonal cuando la temperatura es mayor a 675 °C. A $T \geq 650$ °C Na_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y Na_2O tienden a desaparecer, mientras que una nueva fase de titanato ($\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$) aparece en función de la temperatura. Con la formación de estos productos dos posibilidades para el mecanismo de reacción son propuestas.

1. El titanato de sodio reacciona con CO_2 produciendo Na_2CO_3 y $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$, donde Na_2CO_3 descompone inmediatamente formando CO_2 y $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{sub})}$.
2. El titanato de sodio reacciona con CO_2 produciendo Na_2CO_3 y $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, los cuales reaccionan nuevamente entre ellos produciendo $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{sub})}$, CO_2 y $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$.

En ambos mecanismos propuestos existen productos que subliman y de esta forma se confirma el porqué el peso final decrece más del 100%.

Se realizaron isotermas entre 200 y 700 °C para la solución sólida con composición $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$ observándose la mayor ganancia en peso a 600 °C (17.7% en peso). Estos resultados se compararon con los obtenidos para el Na_2ZrO_3 en trabajos previos, presentando en ambos los mismos procesos que controlan la quimisorción en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Cabe resaltar que la sustitución de Ti por Zr en la celda cristalina acelera el proceso de quimisorción superficial, con lo cual para el caso del $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, la formación de poros productos de la carbonatación superficial del material, se da a 400 °C; mientras que en el Na_2ZrO_3 la aparición de estos poros ocurre hasta 500 °C. A 550 °C, esta porosidad desaparece en $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, mientras que para Na_2ZrO_3 esta temperatura representa el máximo de captura observado (23.8% en peso).

El análisis de los productos de reacción por DRX para el sistema $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$ - CO_2 permitió observar los mismos productos en todo el intervalo de temperaturas estudiado, TiO_2 inicialmente tiene estructura monoclinica pero a $T \geq 450$ °C muestra transición de fase de monoclinica a cúbica. Por otro lado, análisis por

adsorción de N_2 permitieron observar un aumento en el área superficial de estos productos de carbonatación con un máximo de $11.6 \text{ (m}^2/\text{g)}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, disminuyendo gradualmente hasta $550 \text{ }^\circ\text{C}$, corroborando la temperatura a la cual la porosidad de la capa externa desaparece por completo.

Un análisis cinético con ajuste a primer orden para las isotermas de Na_2TiO_3 permitió observar que los valores para la constante de velocidad de reacción (k) aumentan en función de la temperatura. Los valores de k son menores que las reportadas para otros cerámicos alcalinos (Na_2ZrO_3), mostrando que la quimisorción es más lenta en Na_2TiO_3 que en Na_2ZrO_3 . Mediante ajuste al modelo de Eyring se determinó la energía de activación necesaria para que la reacción se lleve a cabo, obteniéndose dos tendencias distintas atribuidas a la formación de las fases con distintas relaciones Na/Ti formadas. Entre 250 y $650 \text{ }^\circ\text{C}$, el valor de ΔH^\ddagger fue de 21.6 kJ/mol , mientras que a mayores temperaturas (entre 650 y $780 \text{ }^\circ\text{C}$) fue igual a 188.1 kJ/mol ; lo que permite observar una mayor dependencia de la temperatura, en comparación al reportado para Na_2ZrO_3 (36.7 kJ/mol).

Para el caso de $Na_2Ti_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, es posible realizar un ajuste a un modelo de doble exponencial, que permite conocer dos distintas constantes de velocidad de reacción atribuidas a los procesos involucrados en la captura: quimisorción superficial (k_1) y quimisorción controlada por procesos difusivos (k_2). Para todas las temperaturas, k_1 es mayor que k_2 entre uno y tres órdenes de magnitud, lo que significa que el proceso de difusión intercrystalino es el paso limitante del proceso total. Además dichas constantes aumentan en función de la temperatura, a excepción de los valores a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, donde existe sinterización de la capa externa del material. Los valores obtenidos para las constantes fueron comparados con los obtenidos en otros trabajos para Na_2ZrO_3 puro, mostrando valores mayores para el caso del $Na_2Ti_{0.1}Zr_{0.9}O_3$. Esto indica que la presencia de Ti en la estructura cristalina favorece la reacción superficial. Aunque el titanio no mostró efecto positivo en cuanto a la eficiencia de la reacción de captura, si lo hizo aumentando la velocidad de la misma.

Bibliografía

1. Cocco, A. *Modelo educativo sobre la atmósfera de la Tierra y las medidas a tomar en situaciones de desastres naturales*. (Consultada 19 julio de 2014)
<http://www.acqweather.com/MODULO%20EDUCATIVO%20METEOROLOGIA.pdf>
2. *Ciencias de la naturaleza 1° Eso Capítulo 8. La atmósfera terrestre*. (Consultada 19 julio de 2014)
<http://ieslaherraduraciencias1.wikispaces.com/file/view/8.+La+atmosfera+terrestre.pdf>
3. <http://co2now.org/> (Consultada 27 agosto de 2014)
4. *Chemical of the week, Carbon dioxide* (Consultada 20 julio de 2014)
<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/CarbonDioxide.pdf>
5. *Proyecto Ciudadanía Ambiental Global 2005. Manual de ciudadanía ambiental global*. (Consultada 19 julio de 2014)
http://ambiental.agenciapulsar.org/cambi_climatico.pdf
6. *El efecto invernadero y gases de efecto invernadero*. (Consultada 19 julio de 2014)
http://windows2universe.org/earth/climate/greenhouse_effect_gases.html
7. González, M. *El protocolo de Kyoto, perspectivas y resultados. La industria cerámica ante la directiva de comercio de emisiones*. (Consultada 19 julio de 2014)
http://www.ces.gva.es/pdf/conferencias/07/11_gonzalez.pdf
8. *El cambio climático y sus impactos a largo y corto plazo en diferentes escenarios* (Consultada 20 julio de 2014).
http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/es/mains3.html

9. *Resumen del Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático* (Consultada 19 julio de 2014)
http://www.stopco2euskadi.net/documentos/Protocolo_Kyoto.pdf
10. *Programa Especial de Cambio Climático 2008-2012* (Consultada 20 julio de 2014)
<http://ukinmexico.fco.gov.uk/resources/es/pdf/pdf1/pecc-cc>
11. Aresta, M. *Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere*. Cap. 1. Wiley. 2010 (Consultada 20 julio de 2014)
http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527324755_c01.pdf
12. Choi, S.; Dresse, J. H.; Jones, C. W. *Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources*. *ChemSusChem*, 2009, 2, 796-854.
13. *Chapter 2: Separation and capture of carbon dioxide. Carbon Sequestration Research and Development*. (Consultada 20 julio de 2014)
http://www.fossil.energy.gov/programs/sequestration/publications/1999_rdreport/chch2.pdf
14. Pfeiffer, H. *Chapter 15. Advances on alkaline ceramics as possible CO₂ captors. In Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, 2010, 235-253.
15. Aaron, D.; Tsouris, C. *Separation of CO₂ from flue gas: a review*. *Sep. Purif. Rev.* 2005, 40, 321.
16. Smith, J. M. *Chemical engineering kinetics*. 2a. edición, 1970, Mc Graw Hill, 287-290

17. Langmuir, I. *J Am Chem Soc.* 1916, 38, 22
18. Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. *Thermokinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption on Li₄SiO₄ by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes.* *J. Phys. Chem. A.* 2010, 114, 4535-4541
19. Seggiani M, Puccini M, Vitolo S. *High-temperature and Low Concentration CO₂ Sorption on Li₄SiO₄ Based Sorbents: Study of the Used Silica and Doping Method Effects.* *Int J Greenh Gas Control.* 2011, 5, 741–748.
20. Venegas, M. J.; Fregoso-Israel E.; Pfeiffer H. *Kinetic and reaction mechanism of CO₂ sorption on Li₄SiO₄: study of the particle size effect.* *Ind Eng Chem Res.* 2007, 46, 2407–2412.
21. Romero-Ibarra, I.; Ortiz-Landeros, J.; Pfeiffer, H. *Microstructural and CO₂ chemisorption analyses of Li₄SiO₄: Effect of surface modification by the ball milling process.* *Thermochimica Acta,* 2013, 567, 118-124
22. Ida J.; Xiong R.; Lin Y.S. *Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate.* *Sep Purif Technol.* 2004, 36, 41–51.
23. Nair B.N.; Yamaguchi T.; Kawamura H. *Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: structure and properties of the powders.* *J Am Ceram Soc.* 2004, 87, 68–74.
24. Yi K. B., Eriksen D.Ø. *Low temperature liquid state synthesis of lithium zirconate and its characteristics as a CO₂ sorbent.* *Separ Sci Tech.* 2006, 41, 283–296.
25. Duan Y. *Electronic structural and electrochemical properties of lithium zirconates and their capabilities of CO₂ capture: a first-principles density-functional theory and phonon dynamics approach.* *J Renew Sust Energy.* 2011, 3, 013102.

26. Ida J.; Lin J.Y.S. *Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate*. Environ Sci. Technol. 2003, 37, 1999–2004.
27. Palacios-Romero; L. M.; Pfeiffer, H. *Lithium cuprate (Li₂CuO₂): a new possible ceramic material for CO₂ chemisorption*. Chem Lett, 2008, 37, 862–863.
28. Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *Structural analysis and CO₂ chemisorption study on non-stoichiometric lithium cuprates (Li_{2+x}CuO_{2+x/2})*. J Phys Chem A, 2009, 113, 193–198.
29. Matsukura Y.; Okumura, T.; Kobayashi R.; Oh-ishi, K. *Synthesis and CO₂ absorption properties of single-phase Li₂CuO₂ as a CO₂ absorbent*. Chem Lett, 2010, 39, 966–967.
30. Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Chen, D. *Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃*. Chem. Mater. 2007, 19, 3294–3301.
31. Sánchez-Camacho, P.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. *Thermokinetic and Microstructural Analyses of the CO₂ Chemisorption on K₂CO₃–Na₂ZrO₃*. J. CO₂ Utilization, 2013, 3, 14-20.
32. Nakagawa, K.; Ohashi, T. In: The 64th Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan, Yokohama, 1997.
33. Nakagawa, K.; Ohashi, T. *A novel method of CO₂ capture from high temperature gases*. J Electrochem Soc, 1998, 145, 1344-6
34. Nakagawa, K.; Ohashi, T. *A reversible change between lithium zirconate and zirconia in molten carbonate*. Electrochemistry, 1999, 67, 6, 618-621.
35. Ohashi, T.; Nakagawa, K. Mat Res Soc Sym Proc, 1999, 547, 249-253

36. Nair, B.N., Burwood, R.P., Goh, V.J. *Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation*. Progress in Materials Science, 54, 2009, 511-541.
37. López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes-Rojas, A.; Lardizabal-Gutierrez, D. Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides. Separ. Sci. Technol. 2004, 39, 3559-3572.
38. Santillán-Reyes, G., Pfeiffer, H. *Analysis of the CO₂ capture in sodium zirconate (Na₂ZrO₃). Effect of the Water Vapor Addition*. International Journal of Greenhouse Gas Control 5, 2011, 1624-1629.
39. Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇)* Chem. Mater. 2005, 17, 1704–1710.
40. Pfeiffer, H.; Sánchez-Sánchez, J.; Álvarez, L. J. *Lithium and tritium diffusion in lithium oxide (Li₂O), a molecular dynamics simulation* J. Nucl. Mater. 2000, 280, 295–303.
41. Alcérreca-Corte, I., Fregoso-Israel, E., Pfeiffer, H. *CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes*. Journal of Physical Chemistry. 112, 2008, 6520-6525
42. Martínez-dlCruz, L., Pfeiffer, H. *Microstructural Thermal Evolution of the Na₂CO₃ Phase Produced during a Na₂ZrO₃-CO₂ Chemisorption Process*. Journal of Physical Chemistry, 116, 2012, 9675-9680.
43. Mao, S.; Ren, X.; Zhou, Z. *Synthesis and crystal structure of Na₂TiO₃*. Chinese J. Struct Chem. 27, 2008, 553-557.
44. Castellanos, M.; West, A. *Deviations from Vegard's Law in Oxide Solid Solutions*. J.C.S. Faraday I, 76, 1980, 2159-2169

45. Bouaziz, R.; Meyer, M. C. R. *Hebd Seances Acad. Sci., Ser. C.* 272 (23), 1971, 1874.
46. Nalbandyan, V.; Shukaev, I. *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 1990, 35, 613–615.
47. Ueda, S.; Inoue, R.; Sasaki, K.; Wakuta, K, Ariyama, T. *CO₂ Absorption and Desorption Abilities of Li₂O–TiO₂ Compounds*. *ISIJ International*, 2011, 51, 530-537
48. Furuyama, Y.; Sasaki, Y.; Gotoh, Y.; Taniike, A.; Kitamura, A. *Composition change of the near-surface layer of Li₂TiO₃ after CO₂ absorption observed with accelerator analyses*. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 442, 442–446.
49. Li, Y.; Xu, C.; Wang, X.; Li, L.; Kong, L. *Synthesis of Li₂TiO₃ ceramic breeder powders by in-situ hydrolysis and its characterization*. *Materials Letters*, 89, 2012 25–27.
50. Hong, M.; Zhang, Y.; Mi, Y.; Xiang, M.; Zhang, Y. *Fabrication and characterization of Li₂TiO₃ core–shell pebbles with enhanced lithium density*. *Journal of Nuclear Materials*. 2014, 445, 111–116.
51. López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes-Rojas, A.; Lardizabal-Gutierrez, D. *Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides*. *Separ. Sci. Technol.* 2004, 39, 3559-3572.
52. Soluciones Sólidas (Consultada 20 julio de 2014)
https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2009/1/ME32A/1/material_docente/.
53. Alcántar-Vázquez, B.; Diaz, C.; Romero-Ibarra, I. C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *Formation of Sodium Titanate Nanotube Films by Hydrothermal Transcription*. *J. Phys. Chem. C.* 2013, 117, 16483-16491.

54. Veliz-Enriquez, M. Y.; Gonzalez, G.; Pfeiffer, H. *Synthesis and CO₂ Capture Evaluation of Li_{2-x}K_xZrO₃ Solid Solutions and Crystal Structure of a New Lithium-Potassium Zirconate Phase*. J. Solid State Chem. 2007, 180, 2485–2492.
55. Ortiz-Landeros, J. Valos-Rendon, T. L.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. *Analysis and Perspectives Concerning CO₂ Chemisorption on Lithium Ceramics Using Thermal Analysis*. J. Therm. Anal. Calorim. 2012, 108, 647–655.
56. Rao, C. N. R., Gopalakrishnan, J. *New Directions in Solid state Chemistry*. Cambridge University Press, 2a edición, 1997. Gran Bretaña.
57. West, Anthony. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 1984, 1a ed.
58. Smart, L., Moore, E. *Solid State Chemistry, an Introduction*. Taylor & Francis Group, 3a. edición, 2005.
59. Wold, A., Dwight, K. *Solid State Chemistry. Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides*. Chapman & Hall, Inc. 1993, Estados Unidos.
60. Ansón, A. *Nanotubos de carbono: Estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía*. Instituto de Carboquímica. Universidad de Zaragoza, España, 2005.
61. Capítulo 3. *Adsorción en sólidos Mesoporosos*. (Consultada 21 de julio de 2014) <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
62. Melgarejo, J. Proenza, J., Gali, S. *Técnicas de Caracterización Mineral y su Aplicación en Exploración y Explotación Minera*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62, 2010, 1-23.

63. Williams, D.; Carter, C. *The Transmission Electron Microscope*. Springer, 2009, 3-22.
64. Zhao, T. Ochoa-Fernandez, E. Rønning, M. Chen, D. *Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃*. *Chem. Mater.* 2007, 19, 3294-3301.
65. Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. *Lithium-sodium metazirconate solid solutions, Li_{2-x}Na_xZrO₃ (0 ≤ x ≤ 2), a hierarchical architecture*. *Chemistry of materials*, 2006, 18, 2642-2647.
66. Zhao, T.; Rønning, M.; Chen, D. *Preparation of Nanocrystalline Na₂ZrO₃ for High-Temperature CO₂ Acceptors: Chemistry and Mechanism*. *J. Ener. Chem.* 2013, 22, 387-393.
67. Martínez-díCruz, L.; Pfeiffer, H. *Cyclic CO₂ Chemisorption–Desorption Behavior of Na₂ZrO₃: Structural, Microstructural and Kinetic Variations Produced as a Function of Temperature*. *J. Solid State Chem.* 2013, 204, 298–304.
68. Duran-Muñoz, F.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. *Analysis of the CO₂ Chemisorption Reaction Mechanism in Lithium Oxosilicate (Li₈SiO₆): A New Option for High-Temperature CO₂ Capture*. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 3919–3925.

Anexo I

Fundamentos de las técnicas utilizadas

Fundamentos de las técnicas utilizadas

A. Reacción en estado sólido.

La forma más común y simple de preparar sólidos es mediante la reacción de estado sólido, o también conocida como método cerámico, que consiste en calentar dos sólidos no volátiles que reaccionan para formar el producto requerido.⁵⁶ Este método es usado ampliamente tanto industrialmente como a nivel de laboratorio, y puede ser usado para sintetizar un amplio campo de materiales tales como óxidos metálicos mixtos, sulfuros, nitruros, aluminosilicatos y muchos otros. El procedimiento consiste en tomar cantidades estequiométricas de los sólidos reactivos, molerlos para dar partículas uniformes de tamaño pequeño, y entonces calentarlos en una mufla por algunas horas en un crisol.

Las reacciones en estado sólido solo pueden tomar lugar en la interfase entre dos sólidos, una vez que la capa superficial ha reaccionado, la reacción continua con los reactivos difundiendo desde su volumen hacia la superficie. Las altas temperaturas utilizadas permiten que la difusión a través del sólido sea más rápida que la que se daría a temperatura ambiente. Una regla no escrita sugiere que un calentamiento a una temperatura de dos tercios de la temperatura de fusión de los sólidos, ofrece un tiempo de reacción razonable. En conclusión, la difusión es el paso limitante de la reacción. Debido a esto, es importante que los materiales de partida sean debidamente molidos hasta tamaños de partícula pequeños y bien mezclados, maximizando el área de contacto y minimizando la distancia que los reactivos tienen que difundir.^{57,58}

La caracterización de un sólido describe las características de su composición, estructura y microestructura que son significativas para la reproducción de la síntesis y para el estudio de sus propiedades o usos. La caracterización de materiales con respecto a su composición idealmente involucra la identificación de todos los constituyentes químicos presentes, así como su concentración, estado electrónico, localización y distribución a través de una muestra.

B. Difracción de rayos X

Para 1912, la naturaleza de los rayos X, si eran partículas u ondas, estaba todavía sin resolver; una demostración de los efectos de la difracción de los rayos X fue necesaria para demostrar su naturaleza de onda. Esto fue logrado por Max von Laue usando un cristal de sulfato de plata como rejilla de difracción, trabajo que le significó ganar el Premio Noble de Física en 1914. Los sólidos cristalinos consisten de arreglos regulares de átomos, iones o moléculas con espacios interatómicos del orden de 1Å . Para que la difracción se lleve a cabo, la longitud de onda de la luz incidente tiene que ser del mismo orden de magnitud del espaciado de la rejilla. Debido a la naturaleza periódica de la estructura interna, es posible que los cristales actúen como rejilla de difracción tridimensional para una luz de adecuada longitud de onda.

Este descubrimiento fue inmediatamente notado por W.H. y W.L. Bragg (padre e hijo), y ellos iniciaron experimentos usando difracción de rayos X para determinación de estructuras. Lawrence Bragg notó que la difracción de rayos X se comporta como reflexión a partir de los planos de átomos dentro del cristal y que sólo aquellas orientaciones específicas del cristal con respecto a la fuente y el detector, reflejaban los rayos X. De igual manera se requiere que el ángulo de incidencia sea igual al ángulo de reflexión, siendo posible para todos los ángulos.

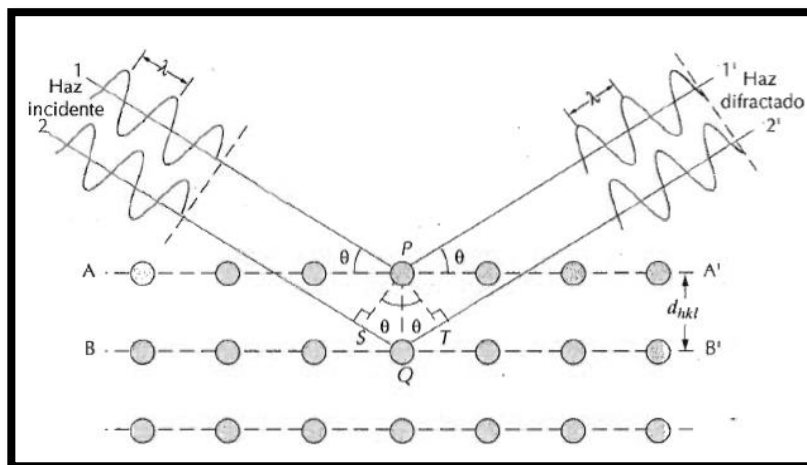


Figura 2.1. Esquema representativo de la reflexión de Bragg para un conjunto de planos cristalinos con distancia d_{hkl} .

La figura 2.1 ilustra la condición de Bragg para la reflexión de rayos X por un cristal. El arreglo de puntos representa una sección a través de un cristal y las líneas que unen dichos puntos marcan un conjunto de planos paralelos con índices de Miller hkl y distancias interplanares d_{hkl} . Se tiene un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda λ que incide en estos dos planos formando un ángulo θ . Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Para un ángulo θ dado ocurrirá una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido 1-P-1' y 2-Q-2' equivalgan a un número entero, n .

Si esta condición se cumple entonces:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.3)$$

Esta es conocida como la ecuación de Bragg y relaciona la distancia entre los planos del cristal d_{hkl} , al ángulo particular de Bragg θ , al cual se observan reflexiones a partir de estos planos y n representa el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero. La longitud de onda λ usada es dependiente del elemento usado en el ánodo fuente de rayos X, comúnmente el cobre es usado con este fin (CuK_α) y la longitud de onda correspondiente es 1.5414 \AA .⁵⁶

Dos métodos experimentales son ampliamente utilizados para estudiar difracción de rayos X. El primer método usa un cristal sencillo del compuesto, el cual es montado y rotado sobre un eje cristalino. Un haz monocromático de rayos X se incide sobre el cristal mientras éste rota, atrayendo un conjunto de planos cristalinos hacia las posiciones de reflexión. Los haces reflejados son grabados como función de la rotación del cristal, y las posiciones e intensidades son grabadas.

El segundo método es usado cuando sólo un polvo cristalino está disponible. Cada partícula del polvo es un pequeño cristal o un ensamblado de pequeños cristales. Estos se encuentran orientados aleatoriamente con respecto al haz incidente. Algunos cristales se encuentran correctamente orientados de manera que los planos (100) pueden reflejar el haz. Otros se encuentran orientados correctamente

hacia las reflexiones (110), etc. Cada uno de los conjuntos de planos en la red son capaces de reflexión, y por lo tanto, la masa del polvo es equivalente a un cristal sencillo rotado no sólo sobre un eje, sino sobre todos los ejes posibles.⁵⁹

Difractómetro

La identificación de una muestra desconocida requiere la obtención de un patrón de difracción gravado con una cámara de Debye-Scherrer, cámara de Guinier o difractómetro.⁵⁸

El difractómetro es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en las muestras pulverizadas. En la figura 2.2 se ha esquematizado el difractómetro. Una muestra *S* en polvo, compactada en forma de lámina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje *O*, perpendicular al plano de la hoja. En el punto *T* se genera un haz monocromático de rayos *X* y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador *C*. El contador *C* también gira en torno al eje *O* y su posición angular, en función de 2θ , se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra corresponde a un giro 2θ del contador.

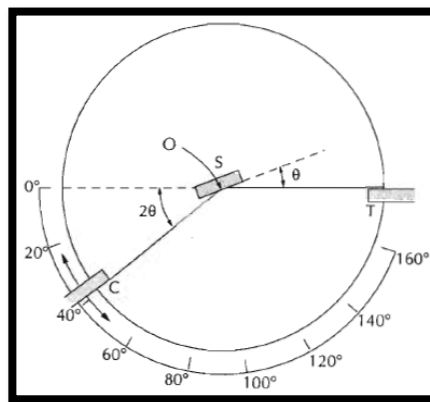


Figura 2.2. Esquema de un difractómetro de rayos X

Los difractómetros modernos están equipados con programas que no solo enlistan todas las distancias interplanares y sus intensidades relativas, también comparan estos valores con aquellos de todos los compuestos conocidos y reportados. Las mejores comparaciones son entonces presentadas para la selección final de la más apropiada. Si este procedimiento es hecho manualmente, entonces la

coincidencia más cercana a las tres reflexiones de mayor intensidad se hace con cartas del Archivo de Difracción en Polvos (Powder Diffraction File) publicado por el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La carta más apropiada es elegida y los valores de las distancias, así como sus intensidades, son comparadas con los valores obtenidos en la muestra desconocida. Cuando se esté completamente de acuerdo, entonces la identificación es hecha satisfactoriamente.⁵⁹

C. Adsorción de N₂ para determinación de área superficial.

El área superficial de un sólido es un parámetro vinculado a su microestructura y es de gran importancia analítica. En el ámbito experimental, el concepto de área superficial va ligado al de monocapa orientada, formulado por Langmuir a raíz de las investigaciones que realizó entre 1909 y 1916. En una monocapa orientada, una sola capa de moléculas o átomos recubre idealmente toda la superficie del sólido que está expuesta al exterior. Así, si se determina la cantidad de adsorbato necesaria para completar una monocapa y se conoce el área de la sección de las unidades elementales (átomos o moléculas) del mismo, se puede saber la magnitud de la superficie del sólido. Esto es relativamente sencillo en el caso de que se produzca quimisorción, con una isoterma de adsorción de tipo I, en la que la parte final plana de la isoterma da el volumen adsorbido en monocapa. Sin embargo, para la determinación del área superficial de un sólido cualquiera, es necesario pensar en un fenómeno más general que la quimisorción, como es la adsorción física, que ocurre para todo tipo de sólidos.

El tratamiento más inmediato era extender los postulados de la isoterma de Langmuir, algo que este autor ya había intentado sin éxito. Ese fue el camino seguido por Brunauer, Emmet y Teller, que en 1938 publicaron el famoso modelo BET. El modelo, como se ha dicho, parte inicialmente de las suposiciones de Langmuir:

1) Los centros de adsorción son equivalentes. El calor de adsorción es constante con el recubrimiento.

2) Hay una molécula adsorbida por cada centro.

3) No hay interacciones laterales.

A estas suposiciones se añaden las del propio modelo, para tener en cuenta la formación de multicapas:

4) Hay adsorción en capas superiores sin haberse completado las inferiores.

5) A cualquier presión relativa, hay equilibrio de adsorción en cada capa. La velocidad de adsorción es igual a la de desorción en cada capa.

6) A partir de la segunda capa de adsorción, las propiedades de todas las capas son iguales. Así, para la energía de adsorción, $E_2=E_3=\dots=E_i=\dots=E_L$, siendo E_L la energía de licuefacción.

7) Cuando la presión relativa vale 1, hay condensación general y el número de capas tiende a infinito.

Mediante esta serie de supuestos, se llega a una ecuación relativamente sencilla (Ecuación 2.4):

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.4)$$

Donde:

V_a es la cantidad de gas adsorbido a la presión p ,

V_m la cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular del gas,

p_0 la presión de saturación del gas, y;

C es la constante BET y se relaciona con la energía molar neta de adsorción.

$$C = K * \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2.5)$$

De la pendiente y la ordenada en el origen que se obtienen a partir de la expresión BET, se calcula el valor de V_m ; y el área superficial específica a través de la ecuación 2.6:

$$A_s = V_m N_A \sigma_m \quad (2.6)$$

Donde:

A_s es el área superficial,

V_m la cantidad de gas adsorbido por la monocapa

N_A es el número de Avogadro, y

σ_m la superficie que ocupa cada molécula de adsorbato.

El intervalo de presiones relativas a las que se aplica el método, donde la representación según la ecuación 2.3 se ajusta a una recta, es desde 0.03 a 0.35, aunque depende de cada caso concreto.⁶⁰

Método de adsorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno se ha convertido en el método estándar y de uso general para el análisis de tamaño de poros en materiales mesoporosos. Hay diversas razones por la que se considera al nitrógeno (N_2 a 77 K) como el mejor adsorbivo para el análisis de tamaño en los mesoporos. En primer lugar el espesor de las multicapas de N_2 es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes. En segundo lugar la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño y para el cálculo del área superficial.

Los fundamentos básicos de la técnica analítica son simples: una muestra previamente sometida a vacío con o sin calentamiento para limpiar la superficie de sus partículas sólidas, es enfriada a temperatura criogénica y posteriormente expuesta a una rampa de presiones controladas en presencia de un gas de análisis. Cada vez que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta. La presión a la cual la adsorción se equilibra

queda registrada y, aplicando las leyes universales de los gases es posible determinar la cantidad de gas adsorbido.

A medida que la adsorción avanza, el espesor de la capa adsorbida aumenta. Los posibles poros existentes en la superficie se llenan rápidamente quedando entonces la superficie libre totalmente cubierta. Finalmente los poros de mayor tamaño se llenan. El proceso puede continuar hasta llegar al punto de condensación del gas de análisis. A partir de este punto, comienza el proceso de desorción en el que a medida que se reduce la presión se produce la liberación de las moléculas adsorbidas. De igual manera que en la fase de adsorción, la cantidad de gas adsorbida en superficie es cuantificada mediante técnicas gravimétricas o volumétricas, según las características del equipo. Al final del análisis se han registrado dos conjuntos de datos que describen el fenómeno de adsorción y el de desorción mediante isothermas. El análisis de estas isothermas ofrece gran información sobre las características superficiales del material.⁶¹

D. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico es el resultado de diversos experimentos y concepciones teóricas. Tiene su origen en los experimentos de Sir J. J. Thomson quien estudió los rayos catódicos en tubos con gases enrarecidos. En el año 1924, de Broglie propuso su teoría de la naturaleza ondulatoria de las partículas materiales. Después de unos años, Busch demostró que un rayo de electrones atravesando un campo magnético o eléctrico converge al foco y basándose en esto construyó la primera lente magnética en 1926. Las propiedades de una partícula cargada con electrones fueron explotadas por Knoll y Ruska, y construyeron el primer microscopio electrónico de lente magnética, utilizando un rayo de 60.000V, obteniendo imágenes sobre una pantalla fluorescente. Las primeras micrografías de materiales biológicos fueron captadas por Marton en 1934.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra.

El MEB se compone de varios elementos básicos: un cañón de electrones con un filamento emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, sistema de barrido, portamuestras móvil y con giro, sistemas de obtención de la imagen y de análisis. La Figura 2.3 representa la estructura interna de un microscopio electrónico de este tipo.

Para analizar una muestra en el MEB se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire. Además, los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento pelicular con un material conductor (generalmente, grafito; pueden emplearse también oro o aluminio). No obstante, actualmente existen microscopios electrónicos que no precisan ni recubrimiento de la muestra ni alto vacío en la cámara.

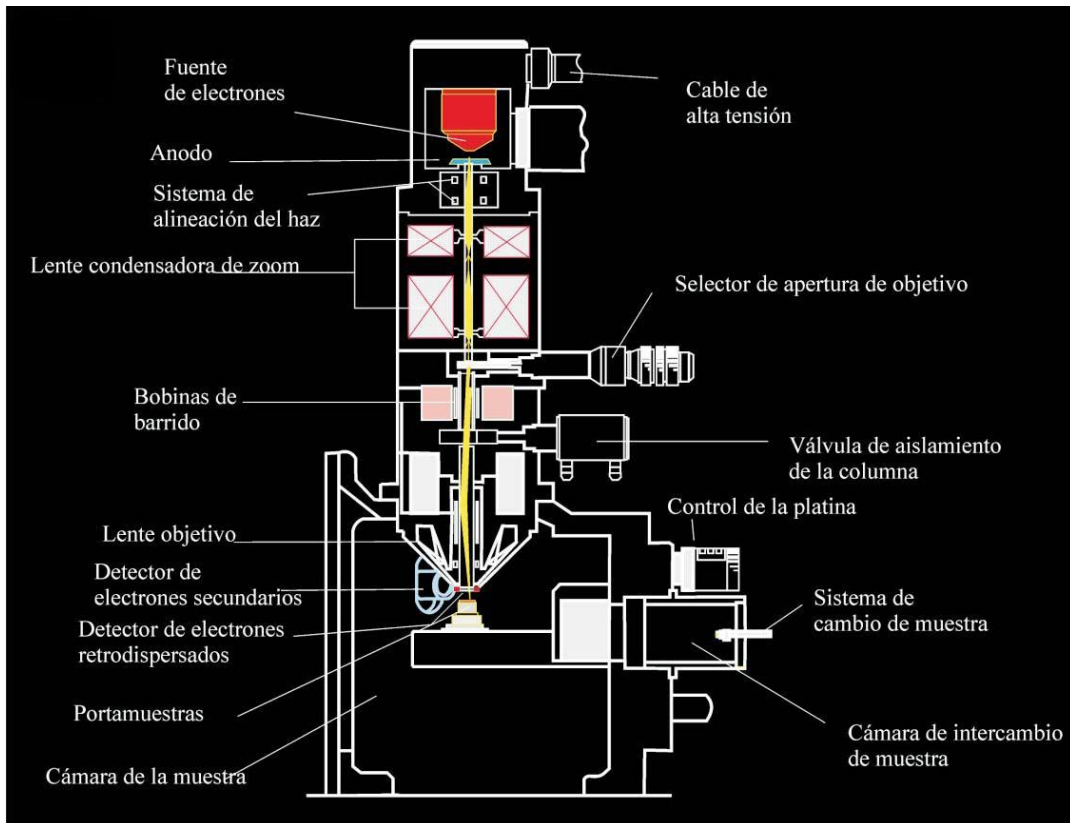


Figura 2.3. Estructura interna del microscopio electrónico de barrido MEB

Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados (Figura 2.4) y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra (para el análisis químico cualitativo y, en algunos casos, semicuantitativo). En el MEB, diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es barrida por un delgado haz de electrones. La intensidad de la señal amplificada es visualizada en una pantalla de televisión de alta resolución.

Las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra se clasifican en elásticas, inelásticas y emisión de radiación de frenado. Las colisiones elásticas modifican la trayectoria de los electrones incidentes, mientras que las colisiones inelásticas provocan una pérdida de energía. Los electrones secundarios (secondary electrons, SE) son electrones de la muestra que son emitidos durante las colisiones inelásticas (Figura 2.4). En cambio, los electrones retrodispersados (backscattered electrons, BSE) son aquellos electrones del haz incidente que son reflejados por la muestra tras sufrir múltiples colisiones elásticas e inelásticas.

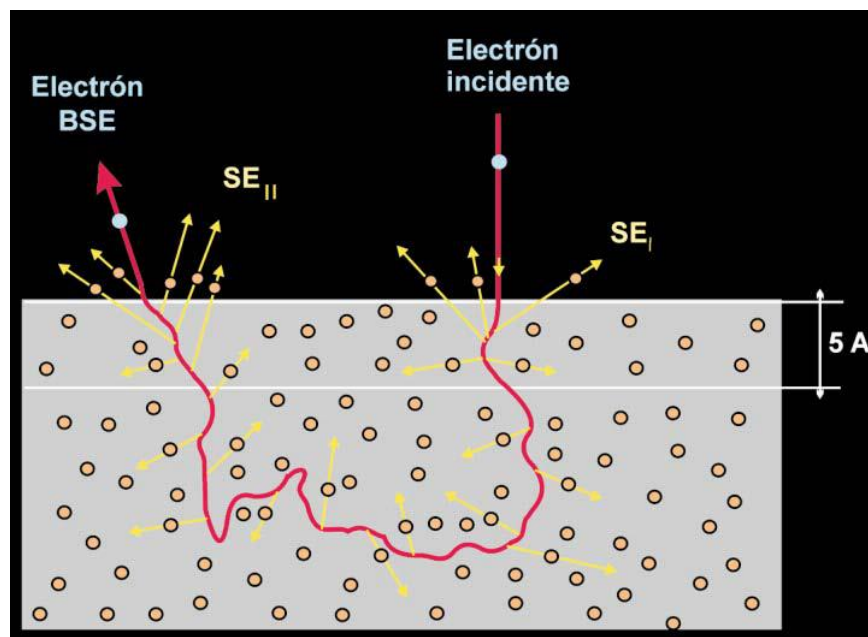


Figura 2.4. Interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra y producción de electrones secundarios. Los electrones incidentes tienen una trayectoria en forma de zig-zag dentro de la muestra y pueden acabar siendo reflejados (electrones retrodispersados) o absorbidos.

Los electrones secundarios tienen, por convenio, una energía menor de 50 eV. El número de electrones secundarios que se produce durante el bombardeo de la muestra varía con el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, pero, en cambio, el número atómico promedio de los elementos presentes en la muestra tiene poca influencia. En cambio, el número de electrones retrodispersados aumenta casi linealmente con el número atómico \bar{Z} .

Por consiguiente, si la muestra es rugosa, cada sector de la muestra enviará hacia los detectores una diferente cantidad de electrones secundarios dependiendo de la inclinación de cada sector; en la pantalla, se apreciarán unas zonas iluminadas (correspondientes a zonas que producen muchos electrones secundarios), otras zonas de sombra (zonas que producen pocos electrones secundarios) y zonas con diferentes claroscuros (con diversas producciones intermedias de electrones secundarios). Es precisamente esta asociación de zonas iluminadas, oscuras y claroscuras lo que da una sensación de relieve y se ejemplifica con la figura 2.5, que representa la imagen obtenida para una muestra compuesta por varios minerales. Por tanto, los electrones secundarios son ideales para el estudio morfológico de las muestras, alcanzando una resolución que puede ser inferior a 1 nm. Todo ello encuentra aplicación, por ejemplo, en el estudio de detalle de la morfología de granos de arena en un concentrado de batea o el de microcristales en suelos o zonas de alteración, y en el de minerales de las arcillas.

Esta diferencia en contraste observada en la figura 2.5 se incrementa a partir de la diferencia en el número atómico promedio \bar{Z} , dando lugar a valores distintos en el coeficiente de electrones retrodispersados, η , de las dos fases a través de la siguiente ecuación:

$$\eta = -0.0254 + 0.016 \bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4} \bar{Z}^2 + 8.3 \times 10^{-7} \bar{Z}^3$$

El número de electrones del haz incidente que son retrodispersados depende de la composición química promedio del mineral excitado. De este modo, cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos de los elementos que componen el mineral, tanto mayor será el número de electrones retrodispersados.

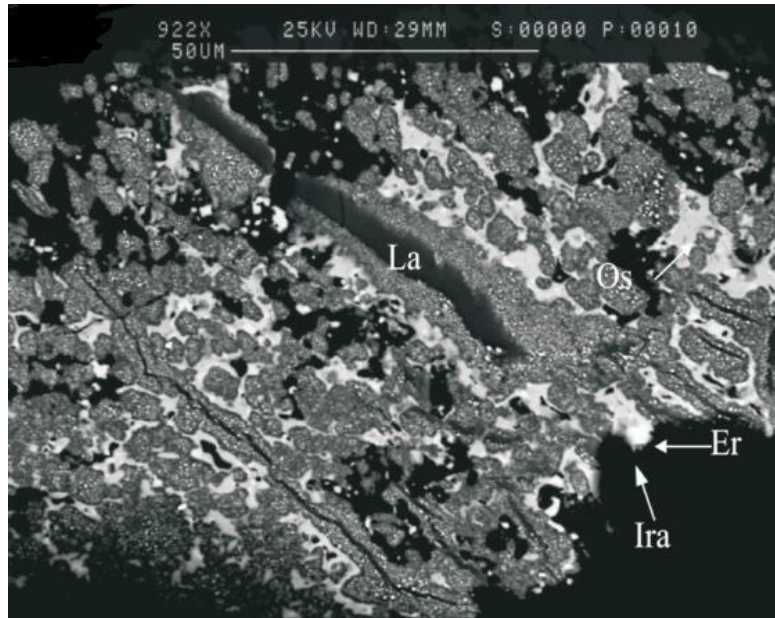


Figura 2.5. Imagen de electrones retrodispersados de minerales. Pepita tomada de un concentrado de batea, compuesta por diferentes minerales del grupo del platino. Nótese los intercrecimientos de laurita III (tono intermedios de gris) con irarsita (más brillante) que reemplaza a la laurita I (gris más claro). Las zonas más oscuras corresponden a zonas más ricas en rutenio (laurita II).

Por consiguiente, los minerales pesados emiten más electrones retrodispersados que los ligeros, de modo que los detectores captan mucha más intensidad y, por tanto, transmiten a la pantalla una imagen brillante. Así pues, las áreas donde existan más elementos pesados se ven más brillantes y donde aparezcan elementos más ligeros, más oscuras. Por tanto, los detectores de electrones retrodispersados son muy útiles para obtener imágenes de los cambios composicionales (mapas de contraste de \bar{Z}), obteniéndose los mejores resultados sobre muestras pulidas. Como aplicaciones de estos principios, por ejemplo, destaca la posibilidad de poner de manifiesto zonaciones intracristalinas, incluso aquéllas que puedan ser progresivas; también son muy útiles para obtener secuencias de cristalización a microescala.⁶²

E. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En un microscopio electrónico de transmisión convencional (MET), un espécimen delgado es irradiado por un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. El voltaje de aceleración de los instrumentos de rutina es de 100-200 kV.

Los electrones son emitidos en una pistola de electrones por una lámpara termoiónica o por un campo de emisión. Este último es usado cuando un alto brillo o coherencia son necesarios. Un sistema de lentes de tres o cuatro etapas permite variación de la apertura de iluminación y el área del espécimen iluminado. La distribución de intensidad electrónica detrás del espécimen es transformada en una imagen mediante un sistema de lentes, compuesto de entre tres y ocho lentes, hacia una pantalla fluorescente. La imagen puede ser grabada mediante exposición directa sobre una película fotográfica, o digitalmente vía la pantalla fluorescente acoplada con un plato de fibra óptica a una cámara digital.

Los electrones interactúan fuertemente con la muestra por dispersiones elásticas e inelásticas. La muestra debe ser muy delgada, típicamente del orden de 5-100 nm para electrones de 100 keV, dependiendo de la densidad y de la composición elemental del objeto y de la resolución deseada. Existen algunas técnicas especiales para la preparación de muestra como una electrodesbastación o grabado sobre la superficie de la muestra.

La aberración del lente objetivo es mucho mayor que el necesario para trabajar con aperturas ópticas muy pequeñas, del orden de 10-25 mrad, logrando resoluciones de hasta 0.1-0.3 nm, El contraste de campo de brillo es producido por la intercepción de los electrones dispersados a través de ángulos más grandes que el ángulo del objetivo (contraste de dispersión) o por la interferencia entre la onda dispersada y la onda incidente desde el punto de la imagen (contraste de fase). La fase de las ondas electrónicas detrás de la muestra es modificada por la aberración de la onda del lente objetivo. Por otro lado, un contraste de campo oscuro es obtenido mediante una inclinación del haz primario o por iluminación de un cono vacío tal que el haz primario caiga sobre el diafragma objetivo.

En muestras cristalinas, el uso de un haz primario (campo de brillo) o un haz con reflexión de Bragg sobre un eje (campo oscuro) da lugar a un contraste de difracción, el cual es importante para las imágenes con defectos cristalinos. Cuando un haz con reflexión de Bragg pasa a través de la apertura, una imagen de la estructura cristalina proyecta columnas atómicas. Para la interpretación de estas imágenes, simulación de imágenes usando teoría dinámica de difracción de electrones es indispensable.⁶³

F. Pruebas de captura de CO₂.

En esta sección se describirá detalladamente el principio básico del análisis termogravimétrico ya que esta técnica de caracterización fue ampliamente usada para los procesos de captura de CO₂.

El análisis térmico puede ser definido como la medición de las propiedades físicas y químicas de los materiales como una función de la temperatura. En la práctica, el término de análisis térmico es usado para determinar solo ciertas propiedades específicas de los materiales tales como entalpia, capacidad calorífica, masa y coeficiente de expansión térmica.

Los dos análisis térmicos más usados son: análisis termogravimétrico (de sus siglas en inglés TGA) que mide el cambio de peso de una muestra como función de la temperatura o el tiempo, y análisis térmico diferencial (de sus siglas en inglés DTA), que mide la diferencia en temperatura, ΔT , entre una muestra y un material de referencia como función de la temperatura. Una técnica que está estrechamente relacionada a DTA es la calorimetría diferencial de barrido (de sus siglas en inglés DSC). En DSC, se realizan mediciones cuantitativas de los cambios de entalpia que ocurren en una muestra como función de su temperatura.

Análisis termogravimétrico

Termogravimetría es una técnica utilizada para medir el cambio en peso de una sustancia como función de la temperatura o el tiempo. Los resultados usualmente aparecen como un grafico continuo llamado termograma. Un esquema típico de una reacción de descomposición en un solo paso se muestra en la figura 2.6. La

muestra, usualmente de unos cuantos miligramos en peso, es calentada a una velocidad constante, típicamente en un intervalo de 1 a 20°C/min, y tiene por tanto un peso constante W_i , hasta que se empieza a descomponer a temperatura T_i . Bajo condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición usualmente toma lugar bajo un intervalo de temperaturas que van desde T_i a T_f , una segunda muestra de peso constante es entonces observada por encima de T_f , que corresponde al peso de residuo W_f . Los pesos W_i , W_f y la diferencia en peso ΔW son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos de cambios de composición, etc. Por el contrario, las temperaturas T_i y T_f depende de las variables tales como velocidad de calentamiento, la naturaleza del sólido (ejemplo, tamaño de partícula) y la atmosfera por encima de la muestra.

Los efectos de la atmosfera pueden ser dramáticos, por ejemplo para una descomposición en donde el material se comporta diferente en presencia de una atmosfera no inerte.⁵⁷

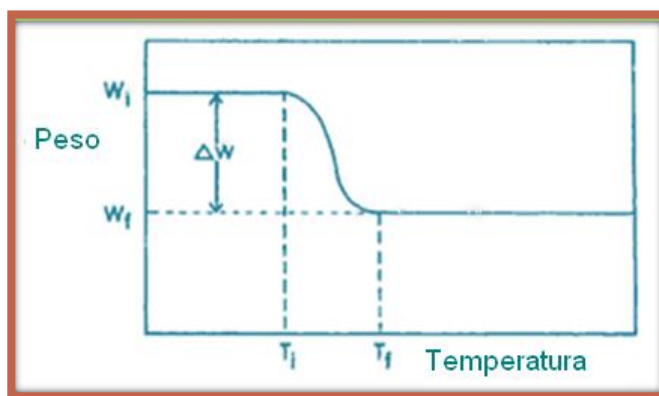


Figura 2.6. Esquema de un termograma que representa una reacción de descomposición en un solo paso.

Anexo II

Thermodynamic and Kinetic Analyses of the
CO₂ Chemisorption Mechanism on Na₂TiO₃:
Experimental and Theoretical Evidences

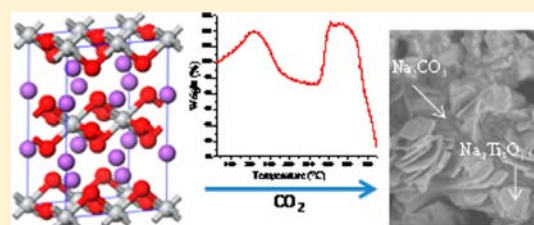
Thermodynamic and Kinetic Analyses of the CO₂ Chemisorption Mechanism on Na₂TiO₃: Experimental and Theoretical Evidences

Pedro Sánchez-Camacho,[†] Issis C. Romero-Ibarra,[†] Yuhua Duan,[‡] and Heriberto Pfeiffer*[†]

[†]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán C.P. 04510, México DF, Mexico

[‡]National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy, 626 Cochrans Mill Road, Pittsburgh, Pennsylvania 15236, United States

ABSTRACT: Sodium metatitanate (Na₂TiO₃) was successfully synthesized via a solid-state reaction. The Na₂TiO₃ structure and microstructure were characterized using X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and N₂ adsorption. Then, the CO₂ chemisorption mechanism on Na₂TiO₃ was systematically analyzed to determine the influence of temperature. The CO₂ chemisorption capacity of Na₂TiO₃ was evaluated both dynamically and isothermally, and the products were reanalyzed to elucidate the Na₂TiO₃-CO₂ reaction mechanism. Different chemical species (Na₂CO₃, Na₂O, and Na₄Ti₅O₁₂ or Na₁₆Ti₁₀O₂₈) were identified during the CO₂ capture process in Na₂TiO₃. In addition, some CO₂ chemisorption kinetic parameters were determined. The ΔH^\ddagger was found to be 140.9 kJ/mol, to the Na₂TiO₃-CO₂ system, between 600 and 780 °C. Results evidenced that CO₂ chemisorption on Na₂TiO₃ highly depends on the reaction temperature. Furthermore, the experiments were theoretically supported by different thermodynamic calculations. The calculated thermodynamic properties of CO₂ capture reactions by (Na₂TiO₃, Na₄Ti₅O₁₂, and Na₁₆Ti₁₀O₂₈) sodium titanates were fully investigated.



I. INTRODUCTION

Carbon dioxide (CO₂) emissions are one of the most threatening pollution problems in the world. One approach to solve such an environmental problem is CO₂ capture and storage.^{1–3} The capture of CO₂ emissions, at stationary point sources (e.g., power stations, smelters, and refineries), is considered a key technology for achieving greenhouse gas reductions. Nevertheless, the selection of the best CO₂ sorbent is not a simple task, as the typical operating temperatures involved are considerably high (500–900 °C), which would rule out the majority of traditional carbon dioxide sorbents, for example, polymer-based membrane materials and amine solution.⁴ Therefore, CO₂ capture and storage in solid materials have been considered to be the most practical option as an efficient and cheap alternative to reduce greenhouse gases. In this way, different materials have been proposed as CO₂ captors such as zeolites, porous (active) carbons, metal–organic frameworks (MOFs), alkali metal-promoted alumina and carbonates, alkaline and alkaline-earth ceramics, and layered double hydroxides.⁵ These materials are reported to be capable of CO₂ capture at moderate and/or high temperatures.

Among these materials, different alkaline ceramics have been reported as good solid candidates for CO₂ sorbents in terms of large CO₂ sorption capacity and high operating temperatures.^{5–79} Some of the alkaline ceramics most studied are lithium silicates (Li₈SiO₆, Li₄SiO₄, and Li₂SiO₃),^{6–34} lithium zirconates (Li₈ZrO₆, Li₆ZrO₇, and Li₂ZrO₃),^{32,35–59} lithium aluminate (Li₃AlO₄),^{60–63} sodium silicate (Na₂SiO₃),⁶⁴ lithium cuprate (Li₂CuO₂),^{65–68} and sodium zirconate

(Na₂ZrO₃),^{69–79} among other ceramics. All these ceramics are able to trap CO₂ chemically, through a similar reaction mechanism: Initially, CO₂ is chemisorbed over the ceramic surface, which implies the formation of an external shell. The external shell is composed of the corresponding alkaline carbonate (Li₂CO₃ or Na₂CO₃) as well as secondary phases and/or metal oxides. Once the superficial external shell is complete, the CO₂ chemisorption can be reactivated if the temperature is increased sufficiently to allow different diffusion processes. Therefore, CO₂ chemisorption is reactivated throughout CO₂ diffusion on mesopore structures (if the external shell contains mesopores)⁷² or throughout bulk intercrystalline atomic diffusion processes on these materials.⁸⁰

Alternately, there are several sodium titanates reported in the literature that have been synthesized by different methods^{81–83} and used in different applications such as a basic catalyst in transesterification reactions, water splitting reactions, and on different ferroelectric properties.^{84–86} However, there is only one report about the use of sodium metatitanate (Na₂TiO₃) as a possible CO₂ captor. López-Ortiz et al.,⁷⁹ synthesized and tested different sodium ceramics as CO₂ captors. Sodium metatitanate (Na₂TiO₃) was one of these sodium ceramics, but unfortunately only one CO₂ isothermal experiment was performed at 600 °C. There is not enough information about the CO₂ chemisorption mechanism on sodium titanate,

Received: May 19, 2014

Revised: July 24, 2014

Published: August 7, 2014

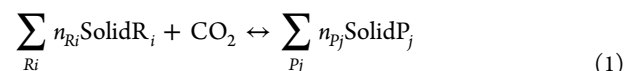
Na₂TiO₃. The aim of the present work is to systematically analyze the CO₂ chemisorption mechanism on Na₂TiO₃ as a function of temperature. The CO₂ chemisorption capacity of Na₂TiO₃ was evaluated dynamically and isothermally to determine the influence of temperature on the Na₂TiO₃–CO₂ reaction mechanism and kinetic behavior. Additionally, the experiments were theoretically supported by different thermodynamic calculations.

II. EXPERIMENTAL SECTION

Na₂TiO₃ was synthesized via a solid-state reaction. It was obtained by mixing mechanically the corresponding amounts of titanium oxide (TiO₂, Aldrich) and sodium carbonate (Na₂CO₃, Aldrich), with a Na₂CO₃/TiO₂ molar ratio of 1.1:1. Powders were mixed and subsequently calcined at 850 °C for 12 h. After the solid-state synthesis, Na₂TiO₃ was structural and microstructurally characterized, before and after the CO₂ capture process, using powder X-ray diffraction (XRD), scanning (SEM), and transmission (TEM) electron microscopies, and N₂ adsorption–desorption. XRD patterns were obtained with a D8 Bruker diffractometer coupled to a Cu anode X-ray tube in Bragg–Brentano configuration. The Kα₁ wavelength was selected with a diffracted beam Ge monochromator, and the compounds were identified conventionally using the Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS) database. The experimental error was ±3%. Then, Na₂TiO₃ textural characteristics (surface area and porosity) were determined using N₂ adsorption/desorption. For the N₂ adsorption/desorption experiments, the isotherms were acquired on a Bel-Japan Minisorp II at 77 K using a multipoint technique. Previously, the samples were degassed at room temperature for 24 h under vacuum prior to analysis. Scanning and transmission electron microscope images were obtained from JMS-7600F and JEM-1200EX JEOL equipment, respectively. In both cases, the sample preparation was performed by standard procedures.

Different CO₂ chemisorption experiments were performed using Q500HR equipment, from TA Instruments. Initially, Na₂TiO₃ was dynamically heated from room temperature to 850 °C at 5 °C/min. These analyses were carried out under an excess CO₂ atmosphere (Praxair, grade 3.0), using a 60 mL/min of gas flow. A saturated CO₂ atmosphere (100 wt %) was used in order to determine the viability of Na₂TiO₃ as CO₂ captor. For the isothermal analyses, fresh sample was heated at its respective isothermal temperature (between 300 and 700 °C) under a N₂ flow (Praxair, grade 4.8). When the sample reached the corresponding temperature, the gas flow was switched from N₂ to CO₂ (60 mL/min) throughout the duration of the experiment. To elucidate the Na₂TiO₃–CO₂ capture mechanism, products obtained from the isothermal analyses were recharacterized using XRD, SEM, and TEM.

Since the thermodynamic properties of the sodium titanates (Na₄Ti₅O₁₂, Na₁₆Ti₁₀O₂₈) are not available in the literature, we performed the *ab initio* thermodynamics calculations on these sodium titanates by combining density functional theory (DFT) with lattice phonon dynamics. For comparison reasons, the thermodynamic properties of Na₂TiO₃ were also calculated and compared with the known experimental data. The detailed descriptions of the calculation method can be found in previous studies.^{29,87,88} The CO₂ capture reactions of sodium titanate solids can be expressed generically in the form (for convenient description, we normalized the reaction to 1 mol of CO₂)



where n_{R_i} , n_{P_j} are the reactants (R_i) and products (P_j) moles involved in the capture reactions. We treat the gas phase CO₂ as an ideal gas. By assuming that the difference between the Gibbs free energy (ΔG°) of the solid phases of reactants (R_i) and products (P_j) can be approximated by the difference in their total energies (ΔE_{DFT}), obtained directly from DFT calculations, and the vibrational free energy of the phonons and by ignoring the PV contribution terms for solids, the variation of the chemical potential ($\Delta\mu$) for reaction 1 with temperature and pressure can be written as

$$\Delta G(T, P) = \Delta G^\circ(T) - RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0} \quad (2)$$

where,

$$\Delta G^\circ(T) \approx \Delta E_{\text{DFT}} + \Delta E_{\text{ZP}} + \Delta F_{\text{PH}}(T) - G_{\text{CO}_2}^0(T) \quad (3)$$

Here, ΔE_{DFT} is the DFT energy difference between the reactants and products of the reaction 1, ΔE_{ZP} is the zero-point energy difference between the reactants and products and can be obtained directly from phonon calculations. ΔF_{PH} is the phonon free energy change excluding zero-point energy (which is already counted into the ΔE_{ZP} term) between the solids of products and reactants. P_{CO_2} is the partial pressure of CO₂ in the gas phase, and P_0 is the standard state reference pressure taken to be 1 bar. The heat of reaction ($\Delta H^{\text{cal}}(T)$) can be evaluated through the following equation:

$$\Delta H^{\text{cal}}(T) = \Delta G^\circ(T) + T[\Delta S_{\text{PH}}(T) - S_{\text{CO}_2}(T)] \quad (4)$$

where, $\Delta S_{\text{PH}}(T)$ is the difference of entropies between product solids and reactant solids. The free energy of CO₂ ($G_{\text{CO}_2}^0$) can be obtained from standard statistical mechanics,^{87–89} and its entropy (S_{CO_2}) can be found in the empirical thermodynamic databases.⁹⁰ First-principles density-functional theory calculations with plane-wave basis sets and pseudopotential approximation were done to describe the structural, energetic, and electronic properties of sodium titanates considered in this study. All calculations were performed using the Vienna *ab initio* simulation package (VASP).^{91,92} In this study, the PAW pseudopotentials and PW91 exchange-correlation functional were used in all of the calculations. Plane wave basis sets were used with a kinetic energy cutoff of 520 eV and an augmentation charge cutoff of 605.4 eV. The k-point sampling grids of $m \times n \times l$, obtained using the Monkhorst–Pack method,⁹³ are used for these bulk calculations, where m , n , and l are determined with a spacing of about 0.028 Å⁻¹ along the reciprocal axes of their unit cells. In the phonon calculations, a 4 × 3 × 2 supercell of Na₂TiO₃, a 2 × 2 × 1 supercell of Na₄Ti₅O₁₂, and a 2 × 2 × 2 supercell of Na₁₆Ti₁₀O₂₈ were created from their optimized unit cells which were calculated through DFT. The displacement of 0.03 Å of nonequivalent atoms is generated. Then, for each supercell, the DFT calculations were performed again to obtain the force on each atom due to the displacements. These forces are carried back to PHONON package⁹⁴ to calculate the phonon dispersions and densities from which the partition function can be carried out.

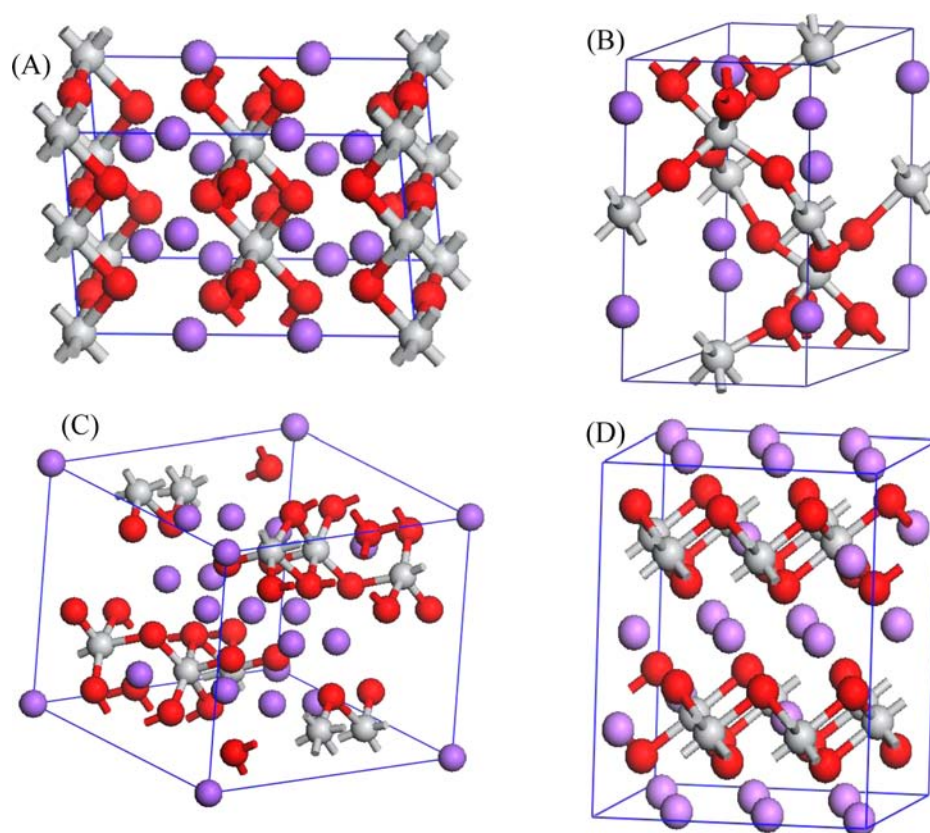


Figure 1. Crystal structures of different sodium titanates and sodium zirconate: (A) Na_2TiO_3 in space group $Immm$ (No. 71), (B) $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in space group $P3$ (No. 143), (C) $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ in space group $P\bar{1}$ (No. 2), and (D) Na_2ZrO_3 in space group $C2/c1$ (No. 15). Red stands for oxygen, purple stands for sodium, and gray stands for titanium or zirconium.

Table 1. Experimental and Optimized Crystal Structural Constants of Different Sodium Titanates and Sodium Zirconate. The Calculated Energy (E_{DFT}), the Zero-Point Energy (E_{zp}), and Entropy at $T = 300$ K Are Also Listed

crystal and space group	experiment	optimized and deviation (%)	E_{DFT} (eV/f.u.)	E_{zp} (kJ/mol)	Entropy (J/mol·K)
Na_2TiO_3 $Immm$ (No. 71) ^a $Z = 2$	$a = 9.535 \text{ \AA}$ $b = 4.495 \text{ \AA}$ $c = 3.178 \text{ \AA}$	10.07599 (5.67%) 4.22818 (−5.94%) 3.01881 (−5.01%)	−39.01091	35.493	115.979
$\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ $P3$ (No. 143) ^b $Z = 1$	$a = 5.31997 \text{ \AA}$ $c = 9.5567 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$	5.35915 (0.74%) 9.63762 (0.85%) 120 (0%)	−159.60844	129.348	409.775
$\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ $P\bar{1}$ (No. 2) ^c $Z = 1$	$a = 10.51 \text{ \AA}$ $b = 8.34 \text{ \AA}$ $c = 8.53 \text{ \AA}$ $\alpha = 112.63^\circ$ $\beta = 104.1^\circ$ $\gamma = 102.19^\circ$	10.57946 (0.66%) 8.39552 (0.67%) 8.57695 (0.55%) 112.485 (−0.12%) 104.210 (0.11%) 102.092 (−0.01%)	−371.65981	324.737	1072.428
Na_2ZrO_3 $C12/c1$ (No. 15) ^d $Z = 8$	$a = 5.63 \text{ \AA}$ $b = 9.749 \text{ \AA}$ $c = 11.127 \text{ \AA}$ $\beta = 99.98^\circ$	5.61281 (−0.18%) 9.73575 (−0.14%) 10.95675 (−1.53%) 100.043 (0.01%)	−41.56924	34.497	119.319

^aFrom ref 95. ^bFrom ref 96. ^cFrom ref 97. ^dFrom ref 98.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The crystal structures of Na-rich sodium titanates studied here are shown in Figure 1 and their experimental and optimized crystal parameters are listed in Table 1. As Liu et al.⁸⁶ reported, the Na_2TiO_3 has a NaCl-type structure with space group $Immm$ (No. 71) as shown in Figure 1A. The other two Na-rich sodium titanates ($\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$) possess the following

space groups $P3$ (No. 143) and $P\bar{1}$ (No. 2), and they are shown in Figure 1 panels B and C. For comparison reasons, the structure of Na_2ZrO_3 ($C12/c1$ (No. 15)) is also shown in Figure 1D and described in Table 1.

Na_2TiO_3 was synthesized via a solid state reaction, and the corresponding XRD pattern is shown in Figure 2. The XRD pattern fits very well with the 00-050-0110 PDF file, which

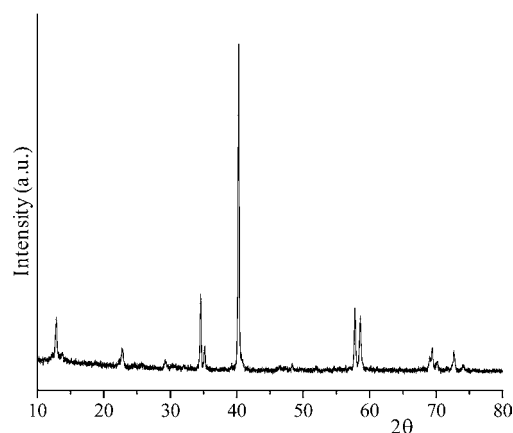


Figure 2. XRD pattern of the Na_2TiO_3 sample.

corresponds to the Na_2TiO_3 phase. After the structural identification, the N_2 adsorption–desorption isotherm and SEM analysis for the Na_2TiO_3 sample were acquired to determine some microstructural characteristics. Figure 3 shows

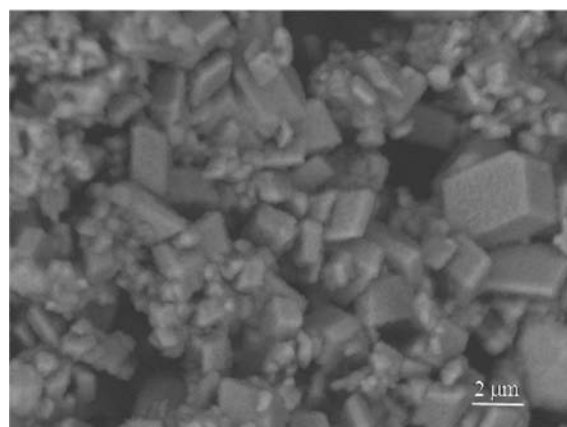
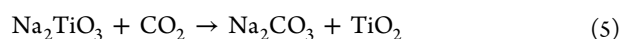


Figure 3. Backscattered electron image of the Na_2TiO_3 sample.

some of the morphological characteristics of the Na_2TiO_3 sample. Na_2TiO_3 sample formed well-defined polyhedral particles which varied their size from 200 to 300 nm up to 3–4 μm . These particles structured nondense agglomerates of 30–50 μm in size. To complement the Na_2TiO_3 microstructural characterization, it was analyzed by N_2 adsorption. The N_2 adsorption–desorption curve corresponds to a type II isotherm according to the IUPAC classification (data not shown). The isotherm did not present hysteresis. This behavior corresponds to a nonporous, dense aggregate of particles. Additionally, the surface area of the sample was estimated to be 0.8 m^2/g , using the BET model.

To further analyze and test this material, CO_2 chemisorption was studied. According to previous works based on sodium and lithium ceramics, a complete reaction between Na_2TiO_3 and CO_2 would be expected to follow the reaction 5:



In fact, as it was described at the Introduction section, there is only one previous paper in which the CO_2 capture in Na_2TiO_3 was tested.⁷⁹ Unfortunately, in that paper the CO_2 capture process was only isothermally evaluated at 600 $^\circ\text{C}$. Thus, the

CO_2 – Na_2TiO_3 system has not been totally analyzed as a function of temperature.

Figure 4 shows the dynamic thermogram of Na_2TiO_3 into a CO_2 flow. In this case, the thermogram did not present the

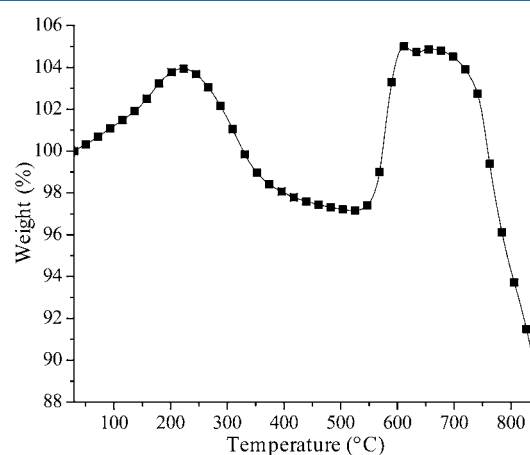


Figure 4. Dynamic thermogravimetric analysis of the Na_2TiO_3 sample into a CO_2 flux.

typical behavior observed for other lithium and sodium ceramics.^{72,80} In this case, there is a continuous weight gain between 30 and 225 $^\circ\text{C}$. The maximum weight increment observed at 225 $^\circ\text{C}$ was equal to 3.9 wt %. After that, between 230 and 524 $^\circ\text{C}$ the thermogram showed a weight decrement of 6.7 wt %. This means that the Na_2TiO_3 sample lost even more weight than that gained previously. Then, a sudden second weight increment was produced between 530 and 610 $^\circ\text{C}$. Here, the total weight increment was equal to 8 wt %. After this weight increment, the weight did not vary until 700 $^\circ\text{C}$, a temperature at which the weight began to decrease. In fact, the last weight decrement went up to only 88 wt % of the initial weight. In other words, the Na_2TiO_3 sample lost 12 wt %.

In general, lithium and sodium ceramics present one or two consecutive weight increments associated with the superficial and bulk CO_2 chemisorption process followed from a final weight increment, which is similar to the previously weight gained.^{72,80} Only in some cases, a weight decrement between the two weight increments has been reported, and it has been associated with a superficial CO_2 chemisorption–desorption equilibrium.⁷⁵ In those cases, the weight decrement never was equal or higher than the initial weight increment. Nevertheless, in the Na_2TiO_3 case, both weight increments are associated with sequential weight decrements, which are higher than the previous increments. Hence, it seems that Na_2TiO_3 possesses a different CO_2 capture reaction mechanism, depending on temperature, and its thermal stability is not as high as in the ceramics previously reported. Therefore, different isothermal experiments were performed, and the products obtained from those isotherms were recharacterized by XRD, SEM, and TEM.

Figure 5 shows the Na_2TiO_3 isotherms obtained at different temperatures into a CO_2 flow. The initial isothermal experiment was performed at 250 $^\circ\text{C}$, as the first maximum weight increment was at a similar temperature. This isotherm did not reach the equilibrium after 3 h and the weight increase was only 2.6 wt %. The second isotherm was performed at 400 $^\circ\text{C}$, where the first weight decrement is significantly evidenced. This isotherm did not seem to present any important weight increment, as only less than 0.1 wt % of CO_2 was captured in

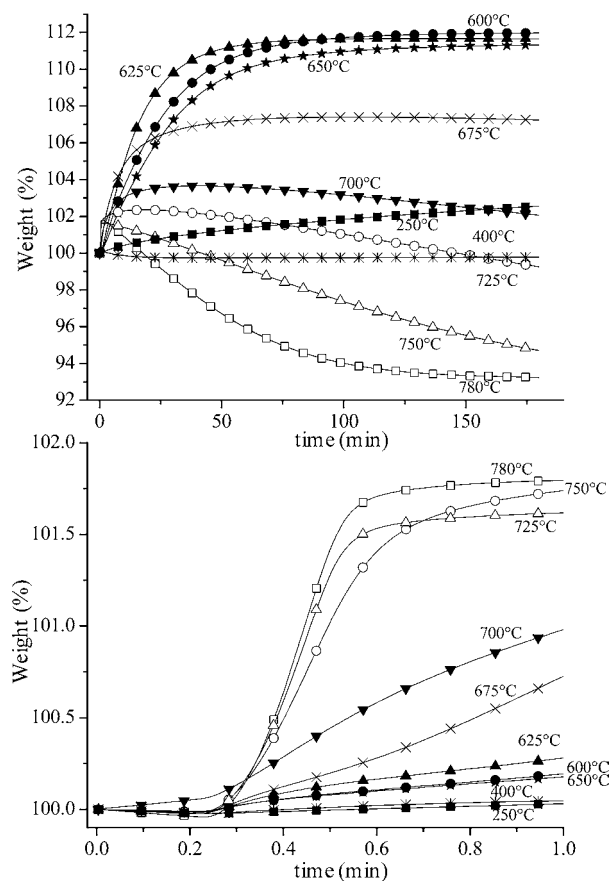


Figure 5. Na_2TiO_3 - CO_2 chemisorption isotherms at different temperatures: complete isotherms (A) and first minute of the same isotherms (B).

the first seconds, but this CO_2 was immediately desorbed. Kinetically, the insipient CO_2 capture was faster at 400 °C than at 250 °C only during the first minute (Figure 5B). This behavior would be expected from the previous dynamic TG experiment. Between 600 and 650 °C isotherms presented the typical exponential behavior, gaining ~ 11.5 wt % (efficiency of 40%). In fact the maximum weight increment (11.9 wt %) was observed at 600 °C, although the CO_2 chemisorption was faster at higher temperatures, up to 780 °C (Figure 5B). However, the isotherms performed between 675 and 780 °C decreased their final weights. At 675 and 700 °C the final weight increments were 7.2 and 2.0 wt % respectively, evidencing that a CO_2 chemisorption-desorption equilibrium was activated and favored as a function of temperature. Additionally, isotherms performed at $T > 700$ °C presented final weight decrements (wt % < 100%), although these isotherms presented weight increment during the first minutes. For example, the isotherm performed at 750 °C gained 1.6 wt % in the first 3 min, but after 3 h the isotherm final weight was equal to -5.3 wt %. Of course, these results clearly showed that not only CO_2 has been desorbed at high temperatures, but also part of the Na_2TiO_3 is being decomposed.

To elucidate the CO_2 - Na_2TiO_3 chemisorption mechanism, as a function of temperature, the isothermal products were analyzed by XRD, SEM, and TEM. Figure 6 shows the XRD patterns of all CO_2 - Na_2TiO_3 isothermal products, and a pristine Na_2TiO_3 pattern was included for comparison purposes. The 250 and 400 °C sample products evidenced the prevalence of the Na_2TiO_3 phase (00-050-0110 PDF file),

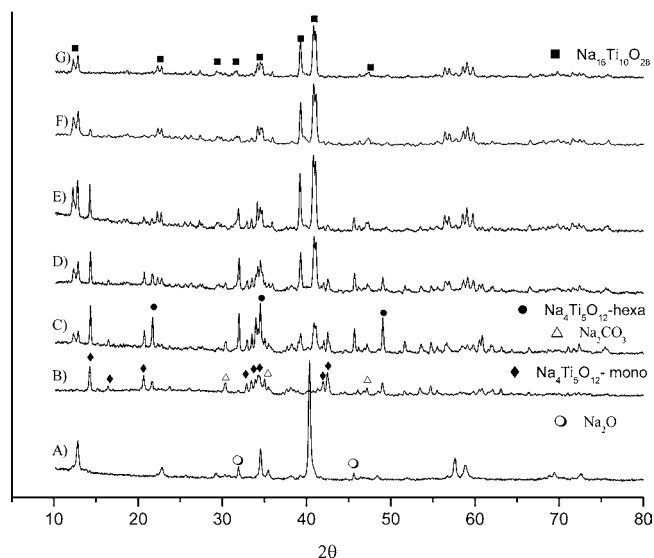


Figure 6. XRD patterns of the Na_2TiO_3 - CO_2 products treated isothermally at different temperatures. (A) 250, (B) 650, (C) 675, (D) 700, (E) 725, (F) 750, (G) 780 °C.

as it could be expected. Nevertheless, new and well-defined peaks appeared at 27.5° , 31.8° , 45.6° , 56.5° , and 75.3° in 2θ . In fact, the intensity of these new peaks increased as a function of temperature. Sodium carbonate (Na_2CO_3) was not detected as the CO_2 chemisorption was almost negligible at these temperatures, but the new diffraction peaks fit to cubic sodium oxide phase (Na_2O , 96-900-9064 PDF file). Thus, in this temperature range 250–400 °C, CO_2 is initially chemisorbed on Na_2TiO_3 , which must produce Na_2CO_3 . However, CO_2 is desorbed after some minutes, leaving the sodium atoms as Na_2O over the Na_2TiO_3 particle surfaces. This relatively low temperature range (250–400 °C) must not allow the sodium diffusion, and its reincorporation into the Na_2TiO_3 phase. Moreover, the Na_2TiO_3 must tolerate a partial sodium extraction without being destabilized because of its layered crystalline structure.⁸³

To complement the XRD results related to the Na_2O formation, SEM and TEM characterizations were performed. Figure 7 shows different morphological aspects of the Na_2TiO_3 - CO_2 product obtained at 400 °C. In general, the morphology of this sample did not seem to present important variations in comparison to the original Na_2TiO_3 sample (see Figure 3), as it can be seen in the backscattered image (Figure 7A). The sample presented well-defined polyhedral particles of around 2–3 μm . However, the secondary electron image evidenced important changes in the Na_2TiO_3 particle surfaces (Figure 7B). It is clear that the Na_2TiO_3 sample formed a corrugated surface produced by the formation of tiny spherical-like structures. In fact, these spherical-like structures were confirmed through a TEM analysis (Figure 7C), where a particle size of ~ 100 nm was determined. Of course, the formation of these nanoparticles should be related to the Na_2O formation, which was previously evidenced by XRD.

Coming back to the XRD results presented (Figure 6), the patterns corresponding to the isothermal products obtained between 600 and 780 °C showed the formation of different phases. As it could be expected, Na_2CO_3 was produced due to the CO_2 chemisorption. However, Na_2TiO_3 did not totally react according to eq 1, in which Na_2CO_3 and TiO_2 would be produced. Here, a different sodium titanate was produced,

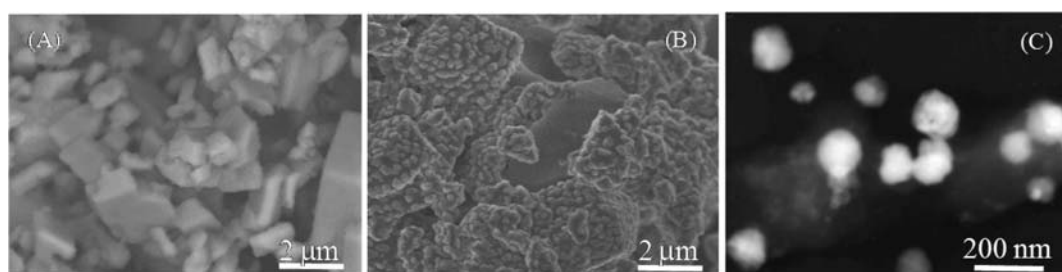


Figure 7. Electron microscope analysis of the Na_2TiO_3 sample treated at $400\text{ }^\circ\text{C}$ into a CO_2 flux. Backscattered scanning electron (A), secondary scanning electron (B), and bright field transmission electron images (C).

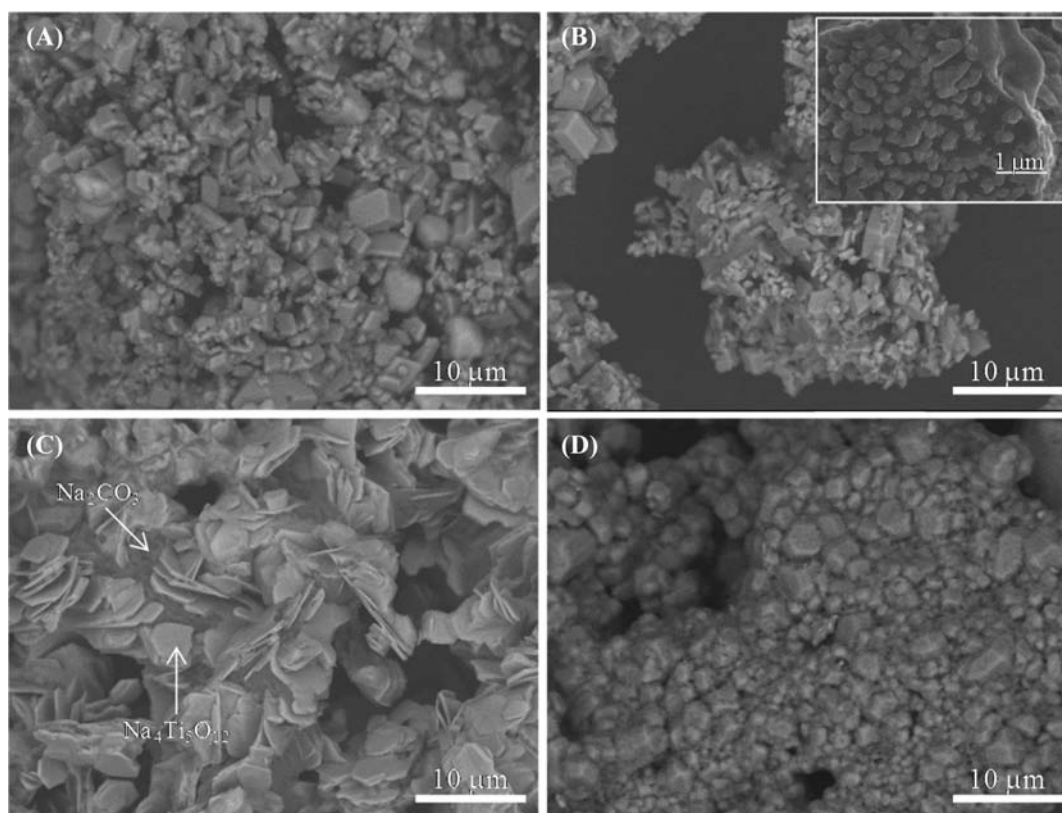
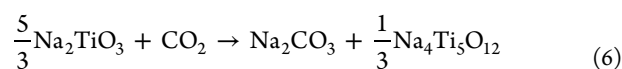


Figure 8. Scanning electron images of pristine Na_2TiO_3 (A) and $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{-CO}_2$ isothermal products obtained at 400 (B), 600 (C), and $750\text{ }^\circ\text{C}$ (D).

$\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. It means that Na_2TiO_3 only reacts partially with CO_2 , in this temperature range ($600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$), according to the following reaction:

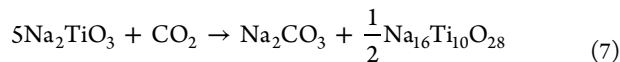


Moreover, two other issues must be pointed out from these XRD patterns. The $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ crystalline phase changes from monoclinic to hexagonal, when temperature is increased from 650 to $675\text{ }^\circ\text{C}$ and Na_2O appears at $675\text{ }^\circ\text{C}$. The $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ phase change can be related to different thermal stabilities. On the contrary, the Na_2O formation may be related to the CO_2 desorption process. However, at these temperatures sodium should not have diffusion problems to regenerate the Na_2TiO_3 phase, as it has been probed for other sodium ceramics, such as Na_2ZrO_3 .⁷² However, the secondary sodium titanate phase ($\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) possesses a denser crystalline structure (2.2 g/cm^3) than Na_2TiO_3 (1.8 g/cm^3), which may inhibit the sodium diffusion and consequently the Na_2TiO_3 regeneration.

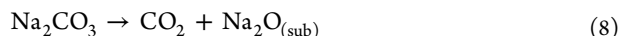
The crystal structures of these sodium titanates are quite different. In Na_2TiO_3 , each Ti is coordinated with six oxygen atoms and each oxygen binds with two Ti atoms to form a TiO_3 plane (Figure 1A). Along the $\langle 100 \rangle$ direction, between $[\text{TiO}_3]$ planes, there are two Na layers interacting with the oxygen atoms of the $[\text{TiO}_3]$ planes. Interestingly, the crystal structure of Na_2TiO_3 is different with Na_2ZrO_3 as shown in Figure 1D. However, in the $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ structure (Figure 1B), each $[\text{TiO}_4]$ tetrahedral chain is surrounded by Na atoms, and in $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ (Figure 1C), each Ti coordinates with five oxygen atoms in which only one binds perpendicular with Ti of $[\text{TiO}_5]$, another two pair of oxygen atoms bind with two Ti of neighboring $[\text{TiO}_5]$ clusters. Obviously, different structures result in different electronic and thermodynamic properties.

At temperatures higher than $650\text{ }^\circ\text{C}$ Na_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, and Na_2O tended to disappear, while $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ appears as a function of temperature. Therefore, XRD patterns and isothermal results show that the $\text{CO}_2\text{-Na}_2\text{TiO}_3$ interaction is weakened if the temperature is increased. In fact, $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ was the only phase detected at $780\text{ }^\circ\text{C}$. The $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$

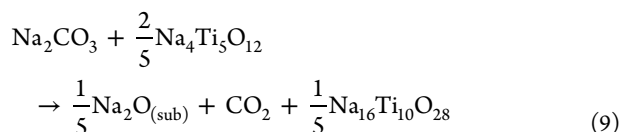
formation could be explained by two different mechanisms. (1) If the quantity of sodium released from Na_2TiO_3 is reduced more than that observed at around 600–650 °C, the following reactions 7 and 8 may be established.



where Na_2CO_3 decomposes immediately, as follows:



(2) On the contrary, if reaction 2 prevails, part of the sodium must sublime as Na_2O during CO_2 desorption, while the other part of the sodium atoms must be reincorporated to the $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ structure (reaction 9). In any case, Na_2O sublimation is proposed (reaction 8) based on the fact that $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ possesses a more similar density (2.05 g/cm³) than does $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, which may have inhibited the Na_2TiO_3 total regeneration. It is confirmed as the final weight decreased more than 100 wt %, on those isotherms.



The morphology evolution of the Na_2TiO_3 – CO_2 system was followed by SEM. Figure 8 shows the backscattered images of the Na_2TiO_3 sample, for comparison purposes, and the Na_2TiO_3 – CO_2 isothermal products obtained at 400, 600, and 750 °C. As it was previously described, the Na_2TiO_3 and the isothermal product of 400 °C presented similar particle sizes and shapes (Figure 8A,B). In fact, the only difference between these two samples was the superficial formation of the Na_2O spherical particles. However, the morphology varied significantly when the isotherm was performed at 600 °C. At this temperature, two different particles can be observed, some being flake-like particles surrounded by a dense matrix (Figure 8C). The presence of two different phases was determined by the particle contrasts observed in the corresponding back scattered electron images (BSEI), and they must correspond to Na_2CO_3 and $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, because they were the Na_2TiO_3 carbonation products detected by XRD. Thus, the contrast differences arise from the differences in mean atomic number (\bar{Z}) of Na_2CO_3 and $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 8.666 and 11.904, respectively. Therefore, the back scattered electron coefficient (η) of these phases increases from 0.0999 to 0.1144 for Na_2CO_3 (dark phase) and $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (light phase), respectively. Finally, the morphology of the 750 °C isothermal product ($\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$) presented very dense agglomerates composed of polyhedral particles of around 0.5–2 μm (Figure 8D). This morphology must have evolved from the original Na_2TiO_3 particles, which partially reacted with CO_2 producing $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$, sublimating Na_2O , but mainly sintering.

Figures 9 and 10 show the calculated thermodynamic properties of CO_2 capture reactions by these sodium titanates. For comparison, the properties of Na_2ZrO_3 capture CO_2 are also presented in the same figures. It can be seen that there is a discrepancy between the Na_2TiO_3 calculated data reported here and the previously reported values fitted from HSC Chemistry database.⁹⁵ The differences arise from the initial structures used in each case. While the HSC reported value was measured with a Na_2O – TiO_2 mixture, the calculations in the present work were performed on the perfect crystal structure (*Immm*). In the

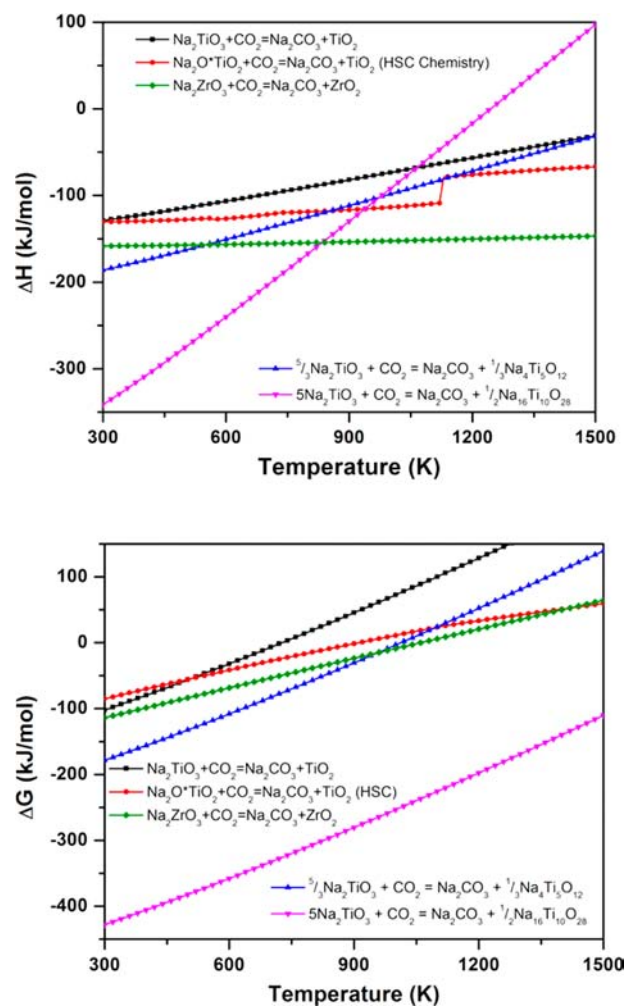


Figure 9. Calculated thermodynamic properties of CO_2 capture reactions by different sodium titanates and sodium zirconate.

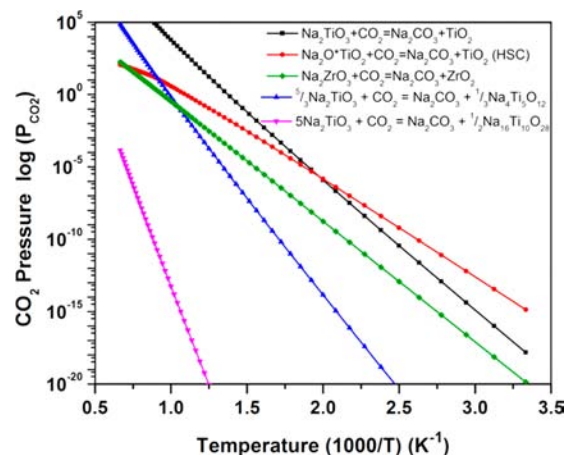


Figure 10. Calculated van't Hoff plots for reactions of sodium titanates and zirconate with CO_2 .

phonon calculations, there are a few soft modes (negative frequency) which may cause some errors in evaluating thermodynamic properties and indicate phase deformation/change. As shown in Figure 9, when Na_2TiO_3 captures CO_2 , producing TiO_2 -rich sodium titanates ($\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$), the corresponding heat of reaction (ΔH) and

Table 2. Theoretical Weight Percentage of CO₂ Capture, The Energy Change (ΔE_{DFT}), and the Thermodynamic Properties (ΔH , ΔG , at $T = 300$ K)^a

reaction	CO ₂ absorbed (wt %)	ΔE_{DFT} (kJ/mol)	ΔH (T = 300 K) (kJ/mol)	ΔG (T = 300 K) (kJ/mol)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	T ₃ (K)
Na ₂ TiO ₃ + CO ₂ = Na ₂ CO ₃ + TiO ₂	31.24	-158.418	-128.917 (-130.367) ^b	-102.385 (-85.359) ^b	680	810	740
5/3Na ₂ TiO ₃ + CO ₂ = Na ₂ CO ₃ + 1/3Na ₄ Ti ₅ O ₁₂	18.74	-234.443	-186.046	-178.411	945	1120	1020
5Na ₂ TiO ₃ + CO ₂ = Na ₂ CO ₃ + 1/2Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈	6.25	-484.413	-341.321	-391.401	hT ^c	hT	hT
Na ₂ O _(sub) + CO ₂ = Na ₂ CO _{3c} ^d	70.99	-284.707	-282.372	-231.900	hT	hT	hT
1/5Na ₂ O _(sub) + CO ₂ + 1/5Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ = Na ₂ CO ₃ + 2/5Na ₄ Ti ₅ O ₁₂	16.22	-418.155	-303.309	-324.274	hT	hT	hT
Na ₂ ZrO ₃ + CO ₂ = Na ₂ CO ₃ + ZrO _{2d} ^e	23.76	-140.684	-158.327	-114.121	925	1275	1065

^aThe turnover temperatures (T₁, T₂, T₃) of these CO₂ capture reactions under the conditions of post-combustion (P_{CO₂} = 0.1 bar), pre-combustion (P_{CO₂} = 20 bar), and P_{CO₂} = 1 bar are also listed. ^bFrom HSC Chemistry database 95. ^chT means the temperature exceeds our temperature range (1500 K). ^dFrom ref 99. ^eFrom ref 98.

Gibbs free (ΔG) energies become more negative, resulting in higher turnover temperatures (Figure 10). However, the theoretical CO₂ capacity is reduced as it is summarized in Table 2.

To further analyze the isothermal curves presented in Figure 5, these data were fitted to a first-order reaction.^{30,65,70} This model was selected as there are several processes involved in this reaction-mechanism, thus it was not possible to fit the data to multiple exponential models. However, during the first moments of the CO₂ chemisorption process, one can assume that a first-order reaction is taking place with respect to Na₂TiO₃ surface particles, as CO₂ was present in excess (60 mL/min). Therefore, the rate law can be assumed as follows:

$$\ln[\text{Na}_2\text{TiO}_3] = -kt \quad (10)$$

in which k is the reaction rate constant, t is the time, and $[\text{Na}_2\text{TiO}_3]$ is the molar concentration of the ceramic. As expected, data trends were linear only over very short intervals (60 s approximately), assuming a superficial Na₂TiO₃ carbonation reaction, and before any diffusion process or Na₂TiO₃ structural change are produced. The corresponding k values are presented in Table 3. k values tend to increase as a

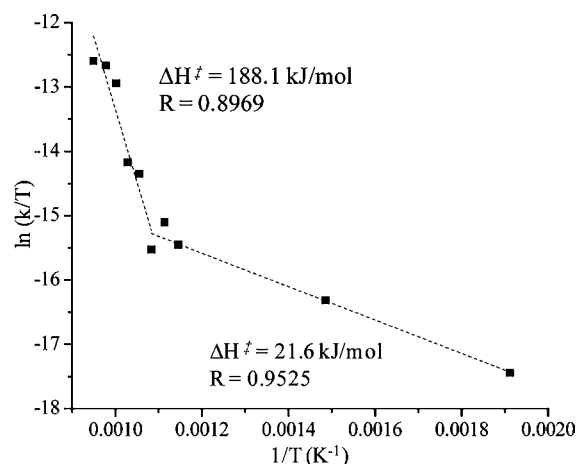
Table 3. First-Order Reaction Rate Constants of the Na₂TiO₃-CO₂ System at Different Temperatures

temperature (°C)	k (seg ⁻¹)
250	1.38×10^{-5}
400	5.53×10^{-5}
600	1.70×10^{-4}
625	2.48×10^{-4}
650	1.67×10^{-4}
675	5.55×10^{-4}
700	6.82×10^{-4}
725	2.40×10^{-3}
750	3.23×10^{-3}
780	3.57×10^{-3}

function of temperature. In addition, if these kinetic data are compared to similar k values, obtained for other alkaline ceramics, it can be seen that these values are lower than those reported for the Li₈SiO₆ and Na₂ZrO₃, among others.^{30,70,74-76} Specifically, Na₂ZrO₃^{70,74-76} reported k values between 1×10^{-3} and 2×10^{-2} s⁻¹ at the optimum temperatures (600–700 °C), while the k values obtained with Na₂TiO₃, between 600 and 650 °C (the optimum temperature range), were around 1.7 and 2.5×10^{-4} s⁻¹. Thus, these results clearly show that CO₂

chemisorption on Na₂TiO₃ is slower than that on Na₂ZrO₃, although both sodium ceramics possess similar crystalline layered structures. This important difference may be related to variations observed on the structural evolution of each ceramic. While Na₂ZrO₃ evolves directly to Na₂CO₃ and ZrO₂, Na₂TiO₃ reacts only partially to produce Na₂CO₃ and different sodium titanates with lower Na:Zr molar ratios. So, sodium reactivity seems to be more limited on sodium titanate.

From Figure 10, a comparison of Na₂TiO₃ with Na₂ZrO₃ shows that, under the same CO₂ pressure, the turnover temperature for Na₂TiO₃ capturing CO₂ is lower than that of Na₂ZrO₃, as the latter reacting with CO₂ has more negative heat of reaction and Gibbs free energy with increasing temperatures. Likewise, if k values are dependent on temperature, the plot of $\ln k/T$ versus $1/T$ should produce a straight line according to Eyring's model, which is used for heterogeneous reactions (Figure 11) and allows a determi-

**Figure 11.** Eyring-type plot of $\ln k/T$ vs $1/T$ for data obtained assuming a first-order reaction of $[\text{Na}_2\text{TiO}_3]$ into a saturated CO₂ flux. Only the data obtained between 600 and 780 °C was considered for this analysis.

nation of the activation enthalpy (ΔH^\ddagger). In the Na₂TiO₃-CO₂ system, two different ΔH^\ddagger trends were determined. Between 200 and 650 °C the ΔH^\ddagger value was 21.6 kJ/mol, while at higher temperatures (650–780 °C), it was equal to 188.1 kJ/mol. These results indicate that the CO₂ chemisorption in Na₂TiO₃ has a higher temperature dependence than those determined from other alkaline ceramics, such as Na₂ZrO₃ (33 kJ/mol).⁷⁵ It

means that CO₂ chemisorption on Na₂TiO₃ is highly dependent on temperature.

From all these results, it can be established that CO₂ chemisorption on Na₂TiO₃ depends on different factors. Although CO₂ reacts with the Na₂TiO₃ particle surfaces as a function of temperature (kinetics results), the Na₂TiO₃ structural evolution seems to control the sodium accessibility and consequently the CO₂ chemisorption–desorption equilibrium. Sodium atoms seem to be partially extracted from the layered Na₂TiO₃ crystalline structure to react with CO₂, producing Na₂CO₃ and Na₄Ti₅O₁₂ or Na₁₆Ti₁₀O₂₈ depending on temperature.

IV. CONCLUSIONS

Na₂TiO₃ was synthesized via a solid state reaction. The sample structure and microstructure were analyzed using XRD, SEM, TEM, and N₂ adsorption. The CO₂ chemisorption capacity on Na₂TiO₃ was evaluated both dynamically and isothermally thermogravimetrically, in which the isothermal products were recharacterized using XRD, SEM, and TEM. Between 250 and 400 °C, CO₂ is initially chemisorbed on Na₂TiO₃, which must produce Na₂CO₃. However, CO₂ is desorbed after some minutes, leaving the sodium atoms as Na₂O (determined by XRD and TEM) over the Na₂TiO₃ particle surfaces. As the temperature is not very high, sodium seems not to be kinetically able to be reincorporated into the Na₂TiO₃ structure. Then, at higher temperatures (600–650 °C), the CO₂ chemisorption evolved to form different phases, Na₂CO₃ (produced due to the CO₂ chemisorption) and Na₄Ti₅O₁₂, in addition to Na₂O. Thus, the Na₂O formation may be related to a partial CO₂ desorption process. However, at $T \geq 650$ °C Na₂CO₃, Na₄Ti₅O₁₂, and Na₂O tended to disappear, while Na₁₆Ti₁₀O₂₈ is formed. In fact, Na₁₆Ti₁₀O₂₈ was the only phase detected at 780 °C.

The kinetic parameter values (k) obtained for the Na₂TiO₃–CO₂ reaction mechanism tend to increase as a function of temperature. In addition, the ΔH^\ddagger value is 140.9 kJ/mol between 600 and 780 °C. It means that CO₂ chemisorption on Na₂TiO₃ is highly dependent on temperature.

These results revealed that CO₂ chemisorption on Na₂TiO₃ depends on different factors. The Na₂TiO₃ structural evolution seems to be controlled by the sodium accessibility and consequently by the CO₂ chemisorption–desorption equilibrium. In fact at low temperatures Na₂O is produced due to an incomplete CO₂ chemisorption process. Later at higher temperatures Na₂TiO₃ reacts with CO₂ to produce Na₂CO₃ and Na₄Ti₅O₁₂ or Na₁₆Ti₁₀O₂₈ depending on the temperature range.

Additionally, all previous results were corroborated based on the theoretical thermodynamic data for the Na₂TiO₃–CO₂ reaction system, where different reaction products were estimated (TiO₂, Na₄Ti₅O₁₂, or Na₁₆Ti₁₀O₂₈). ΔE_{DFT} , ΔH , and ΔG values clearly showed the different thermal stability of each reaction process at different temperature ranges.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +52(55)56224627. Fax: +52(55)56161371. E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the project SENER-CONACYT 150358. P. Sanchez-Camacho thanks CONACYT for financial support. The authors thank to Adriana Tejada, Omar Novelo and Carlos Flores for technical help.

REFERENCES

- (1) Zhao, Y.; Liu, X.; Yao, K. X.; Zho, L.; Han, Y. Superior Capture of CO₂ Achieved by Introducing Extra-framework Cations into N-doped Microporous Carbon. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4725–4734.
- (2) MacDowell, N.; Forin, N.; Buchard, A.; Hallett, J.; Galindo, A.; Jackson, G.; Adjiman, C. S.; Williams, C. K.; Shah, N.; Fennell, P. An Overview of CO₂ Capture Technologies. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1645–1669.
- (3) Park, Y.; Decatur, J.; Lin, K. Y. A.; Park, A. H. Investigation of CO₂ Capture Mechanisms of Liquid-like Nanoparticle Organic Hybrid Materials via Structural Characterization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18115–18122.
- (4) Yazadin, A. O.; Benin, A. I.; Faheem, S. A.; Jakubczak, P.; Low, J. J.; Willis, R. R.; Snurr, R. Q. Enhanced CO₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1425–1430.
- (5) Choi, S.; Dresse, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796–854.
- (6) Venegas, M. J.; Fregoso, E.; Escamilla, R.; Pfeiffer, H. Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2407–2412.
- (7) Qi, Z.; Daying, H.; Yang, L.; Quian, Y.; Zibin, Z. Analysis of CO₂ Sorption/Desorption Kinetic Behaviors and Reaction Mechanisms on Li₄SiO₄. *AIChE J.* **2013**, *59*, 901–911.
- (8) Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. Textural, Structural, and CO₂ Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium (Li_{4-x}Na_xSiO₄). *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7171–7176.
- (9) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. Thermokinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption on Li₄SiO₄ by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *104*, 4535–4541.
- (10) Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S. High-Temperature and Low Concentration CO₂ Sorption on Li₄SiO₄ Based Sorbents: Study of the Used Silica and Doping Method Effects. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 741–748.
- (11) Olivares-Marín, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valer, M. M. Novel Lithium-Based Sorbents from Fly Ashes for CO₂ Capture at High Temperatures. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2010**, *4*, 623–629.
- (12) Pacciani, R.; Torres, J.; Solsona, P.; Coe, C.; Quinn, R.; Hufton, J.; Golden, T.; Vega, L. F. Influence of the Concentration of CO₂ and SO₂ on the Absorption of CO₂ by a Lithium Orthosilicate-Based Adsorbent. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7083–7088.
- (13) Duan, Y.; Parlinski, K. Density Functional Theory Study of the Structural, Electronic, Lattice Dynamical, and Thermodynamic Properties of Li₄SiO₄ and Its Capability for CO₂ Capture. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 104113–1–104113–10.
- (14) Ortiz-Landeros, J.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. Surfactant-Assisted Hydrothermal Crystallization of Nanostructured Lithium Metasilicate (Li₂SiO₃) Hollow Spheres: II-Textural Analysis and CO₂-H₂O Sorption Evaluation. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2257–2262.
- (15) Quinn, R.; Kitzhoffer, R. J.; Hufton, J. R.; Golden, T. C. A High Temperature Lithium Orthosilicate-Based Solid Adsorbent for Post Combustion CO₂ Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 9320–9327.
- (16) Shan, S. Y.; Jia, Q. M.; Jiang, L. H.; Li, Q. C. Novel Li₄SiO₄-based Sorbents from Diatomite for High Temperature CO₂ Capture. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 5437–5441.
- (17) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh, V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 511–541.

- (18) Lee, S. J.; Yu, I. K.; Cho, S. Synthesis and Sintering Behavior of Li_4SiO_4 Fabricated by a PVA Polymer Solution Route. *J. Ceram. Proc. Res.* **2011**, *12*, 183–186.
- (19) Xu, H.; Cheng, W.; Jin, X.; Wang, G.; Lu, H.; Wang, H.; Chen, D.; Fan, B.; Hou, T.; Zhang, R. Effect of the Particle Size of Quartz Powder on the Synthesis and CO_2 Absorption Properties of Li_4SiO_4 at High Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1886–1891.
- (20) Wang, K.; Zhao, P.; Guo, X.; Han, D.; Chao, Y. High Temperature Capture of CO_2 on Li_4SiO_4 -Based Sorbents from Biomass Ashes. *Environ. Prog. Sust. Ener.* DOI 10.1002/ep.11986.
- (21) Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S. Alkali-Promoted Lithium Orthosilicate for CO_2 Capture at High Temperature and Low Concentration. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *17*, 25–31.
- (22) Wang, K.; Zhao, P.; Guo, X.; Li, Y.; Han, D.; Chao, Y. Enhancement of Reactivity in Li_4SiO_4 -Based Sorbents from the Nano-sized Rice Husk Ash for High-Temperature CO_2 Capture. *Energy Convers. Manage.* **2014**, *81*, 447–454.
- (23) Shan, S.; Jia, Q.; Jiang, L.; Wang, Y. Effect of Different Silicon Sources on CO_2 Absorption Properties of Li_4SiO_4 at High Temperature. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *213*, 515–518.
- (24) Nakagaki, T. Enhanced Hydrogen Production Process from Coal Integrated with CO_2 Separation Using Dual Chemical Looping. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 324–332.
- (25) Yamaguchi, T.; Nitsuma, T.; Nair, B. N.; Nakagawa, K. Lithium Silicate Based Membranes for High Temperature CO_2 Separation. *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 16–21.
- (26) Wang, K.; Guo, X.; Zhao, P.; Wang, F.; Zheng, C. High Temperature Capture of CO_2 on Lithium-Based Sorbents from Rice Husk Ash. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189*, 301–307.
- (27) Romero-Ibarra, I. C.; Durán-Muñoz, F.; Pfeiffer, H. Influence of the K-, Na- and K-Na-carbonate Additions during the CO_2 Chemisorption on Lithium Oxosilicate (Li_8SiO_6). *Greenhouse Gases: Sci. Technol.* **2014**, *4*, 145–154.
- (28) Romero-Ibarra, I. C.; Ortiz-Landeros, J.; Pfeiffer, H. Microstructural and CO_2 Chemisorption Analyses of Li_4SiO_4 : Effect of Surface Modification by the Ball Milling Process. *Thermochim. Acta* **2013**, *567*, 118–124.
- (29) Duan, Y.; Pfeiffer, H.; Li, B.; Romero-Ibarra, I. C.; Sorescu, D. C.; Luebke, D. R.; Halley, J. W. CO_2 Capture Properties of Lithium Silicates with Different Ratios of $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: An *ab initio* Thermodynamic and Experimental Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13538–13558.
- (30) Durán-Muñoz, F.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. Analysis of the CO_2 Chemisorption Reaction Mechanism in Lithium Oxosilicate (Li_8SiO_6): A New Option for High-Temperature CO_2 Capture. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3919–3925.
- (31) Ortiz-Landeros, J.; Romero-Ibarra, I. C.; Gómez-Yáñez, C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ Solid Solution Mechanosynthesis and Kinetic Analysis of the CO_2 Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6303–6311.
- (32) Chowdhury, M. B. I.; Quddus, M. R.; deLasa, H. I. CO_2 Capture with a Novel Solid Fluidizable Sorbent: Thermodynamics and Temperature Programmed Carbonation–Decarbonation. *Chem. Eng. J.* **2013**, *232*, 139–148.
- (33) Shan, S. Y.; Jia, Q. M.; Jiang, L. H.; Li, Q. C.; Wang, Y. M.; Peng, J. H. Preparation and Kinetic Analysis of Li_4SiO_4 Sorbents with Different Silicon Sources for High Temperature CO_2 Capture. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*, 2475–2479.
- (34) Shan, S. Y.; Li, S. M.; Jia, Q. M.; Jiang, L. H.; Wang, Y. M.; Peng, J. H. Impregnation Precipitation Preparation and Kinetic Analysis of Li_4SiO_4 -Based Sorbents with Fast CO_2 Adsorption Rate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 6941–6945.
- (35) Nakagawa, K.; Ohashi, T. A Novel Method of CO_2 Capture from High Temperature Gases. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1344–1346.
- (36) Pfeiffer, H.; Bosch, P. Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$). *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1704–1710.
- (37) Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. Synthesis and CO_2 Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate. *Separ. Purif. Technol.* **2004**, *36*, 41–51.
- (38) Iwan, I.; Stephenson, H.; Ketchie, W. C.; Lapkin, A. High Temperature Sequestration of CO_2 Using Lithium Zirconates. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 249–258.
- (39) Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO_2 Using Lithium Zirconate Based Sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 6696–6706.
- (40) Ochoa-Fernández, E.; Rusten, H. K.; Jakobsen, H. A.; Rønning, M.; Holmen, A.; Chen, D. Sorption Enhanced Hydrogen Production by Steam Methane Reforming Using Li_2ZrO_3 as Sorbent: Sorption Kinetics and Reactor Simulation. *Catal. Today* **2005**, *106*, 41–46.
- (41) Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; Chen, D. Nanocrystalline Lithium Zirconate with Improved Kinetics for High-Temperature CO_2 Capture. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1383–1385.
- (42) Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Yu, X.; Grande, T.; Chen, D. Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO_2 Capture Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 434–442.
- (43) Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y. S. Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-Doped Lithium Zirconate. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4377–4385.
- (44) Xiao, Q.; Tang, X.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. Citrate Route to Prepare K-Doped Li_2ZrO_3 Sorbents with Excellent CO_2 Capture Properties. *Chem. Eng. J.* **2011**, *174*, 231–235.
- (45) Xiao, Q.; Tang, X.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. Comparison Study on Strategies to Prepare Nanocrystalline Li_2ZrO_3 -Based Absorbents for CO_2 Capture at High Temperature. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2013**, *7*, 297–302.
- (46) Yin, X. S.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. Three-Step Calcination Synthesis of High-Purity Li_8ZrO_6 with CO_2 Absorption Properties. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2844–2850.
- (47) Yin, X. S.; Song, M.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. High-Temperature CO_2 Capture on $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$: Experimental and Modeling Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6593–6598.
- (48) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Toward Understanding the Effect of Water Sorption on Lithium Zirconate (Li_2ZrO_3) during Its Carbonation Process at Low Temperatures. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9453–9458.
- (49) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Effect of Oxygen Addition on the Thermokinetic Properties of CO_2 Chemisorption on Li_2ZrO_3 . *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9038–9042.
- (50) Radfarnia, H. R.; Iliuta, M. C. Surfactant-Template/Ultrasound-Assisted Method for the Preparation of Porous Nanoparticle Lithium Zirconate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 9295–9305.
- (51) Yin, X. S.; Li, S. P.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. Synthesis and CO_2 Adsorption Characteristics of Lithium Zirconates with High Lithia Content. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2837–2842.
- (52) Xiao, Q.; Tang, X.; Zhang, Y.; Zhu, W. A Facile Starch-Assisted Sol–Gel Method to Synthesize K-Doped Li_2ZrO_3 Sorbents with Excellent CO_2 Capture Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95*, 1544–1548.
- (53) Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. A Citrate Sol–Gel Method to Synthesize Li_2ZrO_3 Nanocrystals with Improved CO_2 Capture Properties. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3838–3842.
- (54) Wang, S.; An, C.; Zhang, Q. Syntheses and Structures of Lithium Zirconates for High-Temperature CO_2 Absorption. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3540–3550.
- (55) Khokhani, M.; Khomane, R. B.; Kulkarni, B. D. Sodium-Doped Lithium Zirconate Nano Squares: Synthesis, Characterization and Applications for CO_2 Sequestration. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61*, 316–320.
- (56) Kang, S. Z.; Wu, T.; Li, X.; Mu, J. Low Temperature Biomimetic Synthesis of the Li_2ZrO_3 Nanoparticles Containing $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ and High Temperature CO_2 Capture. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1404–1406.
- (57) Duan, Y. Structural and Electronic Properties of Li_6ZrO_6 and its CO_2 Capture Capabilities: An *ab initio* Thermodynamic Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9752–9760.

- (58) Olivares-Marín, M.; Castro-Díaz, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valer, M. M. Use of Small-Amplitude Oscillatory Shear Rheometry To Study the Flow Properties of Pure and Potassium-Doped Li_2ZrO_3 Sorbents During the Sorption of CO_2 at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *73*, 415–420.
- (59) Raskar, R.; Rane, V.; Gaikwad, A. The Applications of Lithium Zirconium Silicate at High Temperature for the Carbon Dioxide Sorption and Conversion to Syn-gas. *Water Air Soil Pollut.* **2013**, *224*, 1569–1583.
- (60) Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO_2 and Li_3AlO_4): A New Option for the CO_2 Absorption. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6919–6923.
- (61) Ávalos-Rendón, T.; Lara, V. H.; Pfeiffer, H. CO_2 Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs (α - and β - Li_3AlO_4). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 2622–2630.
- (62) Ávalos-Rendón, T.; Pfeiffer, H. High CO_2 Chemisorption in α - Li_3AlO_4 at Low Temperatures (30–80 °C): Effect of the Water Vapor Addition. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 3110–3114.
- (63) Tilekar, G.; Shinde, K.; Kale, K.; Raskar, R.; Gaikwad, A. The Capture of Carbon Dioxide by Transition Metal Aluminates, Calcium Aluminate, Calcium Zirconate, Calcium Silicate and Lithium Zirconate. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2011**, *5*, 477–491.
- (64) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. High CO_2 Capture in Sodium Metasilicate (Na_2SiO_3) at Low Temperatures (30–60 °C) through the CO_2 - H_2O Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13452–13461.
- (65) Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural Analysis and CO_2 Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates ($\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$). *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 193–198.
- (66) Palacios-Romero, L. M.; Pfeiffer, H. Lithium Cuprate (Li_2CuO_2): A New Possible Ceramic Material for CO_2 Chemisorption. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 862–863.
- (67) Matsukura, Y.; Okumura, T.; Kobayashi, R.; Oh-ishi, K. Synthesis and CO_2 Absorption Properties of Single-phase Li_2CuO_2 as a CO_2 Absorbent. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 966–967.
- (68) Oh-ishi, K.; Matzukura, Y.; Okumura, T.; Matsunaga, Y.; Kabayashi, R. Fundamental Research on Gas–Solid Reaction between CO_2 and Li_2CuO_2 Linking Application for Solid CO_2 Absorbent. *J. Solid State Chem.* **2014**, *211*, 162–169.
- (69) Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Chen, D. Preparation and High-Temperature CO_2 Capture Properties of Nanocrystalline Na_2ZrO_3 . *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3294–3301.
- (70) Alcérrec-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. CO_2 Absorption on Na_2ZrO_3 : A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6520–6525.
- (71) Pfeiffer, H.; Vazquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. Thermal Behavior and CO_2 Absorption of $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$ Solid Solutions. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 922–926.
- (72) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Microstructural Thermal Evolution of the Na_2CO_3 Phase Produced during a Na_2ZrO_3 - CO_2 Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9675–9680.
- (73) Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Yu, X.; Grande, T.; Chen, D. Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO_2 Capture Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 434–442.
- (74) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Cyclic CO_2 Chemisorption–Desorption Behavior of Na_2ZrO_3 : Structural, Microstructural and Kinetic Variations Produced as a Function of Temperature. *J. Solid State Chem.* **2013**, *204*, 298–304.
- (75) Alcántar-Vázquez, B.; Diaz, C.; Romero-Ibarra, I. C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Formation of Sodium Titanate Nanotube Films by Hydrothermal Transcription. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16483–16491.
- (76) Sánchez-Camacho, P.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. Thermokinetic and Microstructural Analyses of the CO_2 Chemisorption on K_2CO_3 - Na_2ZrO_3 . *J. CO₂ Util.* **2013**, *3–4*, 14–20.
- (77) Zhao, T.; Rønning, M.; Chen, D. Preparation of Nanocrystalline Na_2ZrO_3 for High-Temperature CO_2 Acceptors: Chemistry and Mechanism. *J. Energy Chem.* **2013**, *22*, 387–393.
- (78) Radfarnia, H. R.; Iliuta, M. C. Application of Surfactant-Template Technique for Preparation of Sodium Zirconate as High Temperature CO_2 Sorbent. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *93*, 98–106.
- (79) López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes-Rojas, A.; Lardizabal-Gutierrez, D. Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides. *Sep. Sci. Technol.* **2004**, *39*, 3559–3572.
- (80) Ortiz-Landeros, J.; Ávalos-Rendón, T.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. Analysis and Perspectives Concerning CO_2 Chemisorption on Lithium Ceramics Using Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108*, 647–655.
- (81) Meng, X. D.; Wang, D. Z.; Liu, J. H.; Zhang, S. Y. Preparation and Characterization of Sodium Titanate Nanowires from Brookite Nanocrystallites. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 2163–2170.
- (82) Yada, M.; Inoue, Y.; Uota, M.; Torikai, T.; Watari, T.; Noda, I.; Hotokebuchi, T. Formation of Sodium Titanate Nanotube Films by Hydrothermal Transcription. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 364–366.
- (83) Mao, S. Y.; Ren, X. X.; Zhou, Z. H. Synthesis and Crystal Structure of Na_2TiO_3 . *Chin. J. Struct. Chem.* **2008**, *27*, 553.
- (84) Kaneko, H.; Hosokawa, Y.; Kojima, N.; Gokon, N.; Haegawa, N.; Kitamura, M.; Tamaura, Y. Studies on Metal Oxides Suitable for Enhancement of the O_2 -Releasing Step in Water Splitting by the MnFe_2O_4 - Na_2CO_3 . *Energy* **2001**, *26*, 919–929.
- (85) Marciniuk, L. L.; Hammer, P.; Pastore, H. O.; Schuchardt, U.; Cardoso, D. Sodium Titanate as Basic Catalyst in Transesterification Reactions. *Fuel* **2014**, *118*, 48–54.
- (86) Liu, Y. H.; Zhao, W.; Wang, W. J.; Yang, X.; Chu, J. L.; Xue, T. Y.; Qi, T.; Wu, J. Y.; Wang, C. R. Study on the Transformation from NaCl-type Na_2TiO_3 to Layered Titanate. *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 402–406.
- (87) Duan, Y.; Sorescu, D. C. Density Functional Theory Studies of the Structural, Electronic, and Phonon Properties of Li_2O and Li_2CO_3 : Application to CO_2 Capture Reaction. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 014301.
- (88) Duan, Y.; Sorescu, D. C. CO_2 Capture Properties of Alkaline Earth Metal Oxides and Hydroxides: A Combined Density Functional Theory and Lattice Phonon Dynamics Study. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 074508.
- (89) Zhang, B.; Duan, Y.; Johnson, J. K. Density Functional Theory Study of CO_2 Capture with Transition Metal Oxides and Hydroxides. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 064516.
- (90) Chase, M. W. J. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph **1998**, *9*, 1–1951.
- (91) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *J. Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- (92) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (93) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- (94) Parlinski, K. *PHONON*; Computing for Materials: Krakow, Poland, 2006
- (95) *HSC Chemistry*, version 6.1; Outotec Research Oy: Pori, Finland, 2006; www.outotec.com/hsc.
- (96) Avdeev, M.; Kholkin, A. Low-Temperature $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from X-ray and Neutron Powder Diffraction Data. *Acta Crystall. C* **2000**, *56*, E539–E540.
- (97) Mayer, M.; Perez, G. *Rev. Chim. Miner.* **1976**, *13*, 237.
- (98) Duan, Y. A First-Principles Density Functional Theory Study of the Electronic Structural and Thermodynamic Properties of M_2ZrO_3 and M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) and their Capabilities for CO_2 Capture. *J. Renew. Sustain. Energy* **2012**, *4*, 013109.
- (99) Duan, Y.; Zhang, B.; Sorescu, D. C.; Johnson, J. K. CO_2 Capture Properties of $\text{M}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) Systems: A Combined Density Functional Theory and Lattice Phonon Dynamics Study. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 304–311.