



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $\text{LiNiO}_2$  PARA SU  
EVALUACIÓN EN LOS PROCESOS DE CAPTURA DE  $\text{CO}_2$**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICA**

PRESENTA

**DANIELA GONZÁLEZ VARELA**



MÉXICO, D.F.

AÑO 2016



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Jesús Gracia Mora  
**VOCAL:** José Martín Enrique Carreto Cortés  
**SECRETARIO:** Brenda Cecilia Alcántar Vázquez  
**1er. SUPLENTE:** Alfonso Ramón García Márquez  
**2º SUPLENTE:** Jesús Contreras Tapia

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio E-101 y E-102, Edificio E, Instituto de investigaciones en materiales, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Brenda Cecilia Alcántar Vázquez**

**SUSTENTANTE:**

---

**Daniela González Varela**

El presente trabajo se realizó en los laboratorios L-E-101 y L-E-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de la Dr. Brenda Alcántar Vázquez.

Agradezco el apoyo brindado por el Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo de los proyectos de investigación PAPIIT-UNAM (IN-101916) y SENER (150358). Además, agradezco a CONACYT por el apoyo económico brindado.

Adicionalmente, agradezco el apoyo técnico recibido de Adriana Tejeda Cruz, Josué Romero Ibarra y Damaris Cabrero Palomino en el empleo de las distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

# CONTENIDO

---

---

RESUMEN .....	7
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	10
1.1 Efecto invernadero .....	10
1.1.1 Gases de efecto invernadero .....	11
1.2 Cambio climático .....	14
1.3 Captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub> .....	15
1.4 Captura de CO <sub>2</sub> en sólidos .....	17
1.4.1 Quimisorción y Fisorción .....	19
1.4.2 Captura de CO <sub>2</sub> en cerámicos alcalinos .....	19
1.4.3 Mecanismo de reacción .....	21
1.5 Niquelato de litio (LiNiO <sub>2</sub> ) .....	22
1.5.1 Métodos de síntesis .....	23
1.5.2 Estructura cristalina .....	23
1.6 Planteamiento de trabajo de tesis .....	24
1.7 Hipótesis .....	24
1.8 Objetivos .....	25
1.8.1 Objetivo general .....	25
1.8.2 Objetivos particulares .....	25
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA .....	26
.....	26
2.1 Reacciones en estado sólido .....	26
2.1.1 Síntesis de LiNiO <sub>2</sub> .....	26
2.2 Caracterización estructural y microestructural de los materiales .....	27
2.2.1 Difracción de rayos-X .....	27

2.2.1.1	Principio de rayos X.....	27
2.2.1.2	Ley de Bragg .....	29
2.2.1.3	Técnicas de Difracción .....	30
2.2.1.4	Difracción de rayos X de LiNiO <sub>2</sub> .....	31
2.2.2	Determinación de área superficial por adsorción de N <sub>2</sub> .....	31
2.2.2.1	Teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) .....	31
2.2.2.2	Isotermas de adsorción .....	32
2.2.2.3	Área superficial de LiNiO <sub>2</sub> .....	34
2.2.3	Espectroscopia infrarroja .....	35
2.2.3.1	Caracterización de LiNiO <sub>2</sub> mediante espectroscopia IR .....	36
2.2.4	Microscopía electrónica de barrido .....	36
2.2.4.1	Microscopía electrónica de barrido del LiNiO <sub>2</sub> .....	38
2.3	Evaluación del niquelato de litio para los procesos de captura de CO <sub>2</sub> ...	38
2.3.1	Análisis termogravimétricos (TG).....	38
2.3.2	Evaluación de los procesos de captura de CO <sub>2</sub> .....	39
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....		41
3.1	Síntesis de LiNiO <sub>2</sub> .....	41
3.2	Caracterización estructural y microestructural de LiNiO <sub>2</sub> .....	41
3.2.1	Difracción de rayos-X .....	41
3.2.2	Determinación de área superficial .....	43
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	43
3.3	Evaluación de LiNiO <sub>2</sub> para los procesos de captura de CO <sub>2</sub> .....	45
3.3.1	Análisis termogravimétrico dinámico .....	45
3.3.2	Análisis termogravimétricos isotérmicos .....	47
3.4	Caracterización de los productos de las reacciones isotérmicas .....	50
3.4.1	Difracción de rayos-X .....	50
3.4.1.1	Análisis de las transiciones de fase debido a los procesos de captura de CO <sub>2</sub> .....	59

3.4.2	Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	63
3.4.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	65
3.5	Análisis cinético de las isothermas de la captura de CO <sub>2</sub> .....	68
CAPITULO 4. CONCLUSIONES.....		72
REFERENCIAS.....		74

## RESUMEN

---

El cambio climático es un problema internacional que aqueja al siglo XXI causado principalmente por la intensificación del efecto invernadero debido a las emisiones antropogénicas desmedidas de gases de efecto invernadero (GEI). Entre los GEI, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es el de mayor concentración en la atmósfera, por lo que en los últimos años, los esfuerzos mundiales se han enfocado en reducir las concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera como una medida para contrarrestar el cambio climático. Una de las estrategias para tal objetivo es la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , donde la adsorción en sólidos, sobre todo con materiales de metales alcalinos y alcalinotérreos, se perfila como una alternativa prometedora.

Bajo este contexto, algunos cerámicos alcalinos de litio (por ejemplo,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) y sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaCoO}_2$ ) han sido estudiados como posibles captores de  $\text{CO}_2$ , presentando alta estabilidad química y térmica, adecuados ciclos de quimisorción-desorción y capacidad de captura en diferentes intervalos de temperatura, entre otras. La quimisorción de  $\text{CO}_2$  en estos materiales por lo general involucra dos procesos: captura superficial y captura volumétrica, donde esta última es controlada por diversos procesos de difusión. Los procesos de difusión están influenciados por diversas variables, como temperatura, vacancias, estructura cristalina, etc. Además, se ha reportado que la formación de fases secundarias durante el proceso de captura puede modificar los procesos difusivos de acuerdo al coeficiente de difusión de litio o sodio en la fase formada.

Este trabajo presenta un estudio de la evaluación de los procesos de captura de  $\text{CO}_2$  en el niquelato de litio ( $\text{LiNiO}_2$ ) mediante análisis termogravimétricos. Se espera que la estructura laminar del niquelato de litio y la formación de nuevas fases de  $\text{LiNiO}_2$  favorezcan los procesos de difusión, y por lo tanto, la captura de  $\text{CO}_2$ .

La síntesis del niquelato de litio se llevó a cabo mediante “El método de exceso de litio” (una variante de reacción en estado sólido). El  $\text{LiNiO}_2$  fue caracterizado estructural y microestructuralmente, usando difracción de rayos X por método de



polvos, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarroja y adsorción-desorción de  $N_2$ .

Para evaluar el proceso de captura de  $CO_2$  en el  $LiNiO_2$ , se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos en flujo de  $CO_2$ . Posteriormente, todos los productos de los análisis isotérmicos fueron re-caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y algunos productos isotérmicos representativos fueron caracterizados mediante MEB.

Los análisis termogravimétricos muestran tres procesos de captura: a) quimisorción superficial, b) captura asociada a procesos volumétricos y c) captura debido al cambio de estructura cristalina, donde la captura aumenta de forma importante.

La caracterización por difracción de rayos X de los productos isotérmicos, muestra la formación de tres productos principales como resultado del proceso de captura de  $CO_2$ :  $Li_2CO_3$ ,  $NiO$  y diferentes fases no estequiométricas asociadas a transiciones de fase en el niquelato de litio. Para corroborar la formación de dichas fases y determinar si se deben a los procesos de captura de  $CO_2$  o a un efecto de la temperatura, se realizaron dos análisis simultáneos TGA-DSC (por sus siglas en inglés, Thermal Gravimetric Analysis y Differential Scanning Calorimetry), conocido también como SDT, en atmósfera  $CO_2$  y  $N_2$ .

Los resultados de difracción de rayos X de los productos isotérmicos muestran que el  $LiNiO_2$  presenta la formación de diferentes fases no estequiométricas, donde el contenido de Li disminuye conforme aumenta la temperatura. Dichas fases favorecen los procesos de captura de  $CO_2$ , ya que la difusión de litio a través del material aumenta conforme el contenido de litio en la nueva fase no estequiométrica disminuye. Además, hay una transición en la estructura cristalina del material, de una estructura romboedra a una estructura cúbica, (identificada mediante el análisis SDT), lo cual favorece de manera importante los procesos de captura de  $CO_2$  según lo elucidado en el mecanismo de captura de  $CO_2$  para este material.

Adicionalmente, se realizó un ajuste cinético a primer orden para determinar las constantes de velocidad de los análisis termogravimétricos isotérmicos en el primer

minuto de reacción. Los valores obtenidos para las constantes de velocidad son congruentes con los resultados isotérmicos considerando el comportamiento en tiempos cortos (primer minuto de reacción) y la evolución de la morfología determinada mediante MEB.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Efecto invernadero

El clima de la Tierra depende del funcionamiento de un natural "efecto invernadero"<sup>1</sup> (Figura 1.1), donde el sol irradia energía hacia la Tierra, la tercera parte de la radiación es reflejada hacia el espacio, lo restante es absorbido por la tierra y los océanos, de este manera la Tierra se calienta. Para equilibrar la energía, la Tierra irradia nuevamente esta energía hacia el espacio, pero una parte de esa energía es atrapada por los gases de efecto invernadero (vapor de agua, dióxido de carbono, ozono, metano y óxido nitroso) que se encuentran en la atmósfera, manteniendo la Tierra caliente lo suficiente para mantener la vida.<sup>2</sup> Sin este proceso natural, la temperatura media de la superficie de la Tierra sería alrededor de 15 °C más fría. Sin embargo, las actividades humanas han ido liberando descontroladamente estos gases intensificando el efecto invernadero natural, cambiando así el clima de la Tierra.

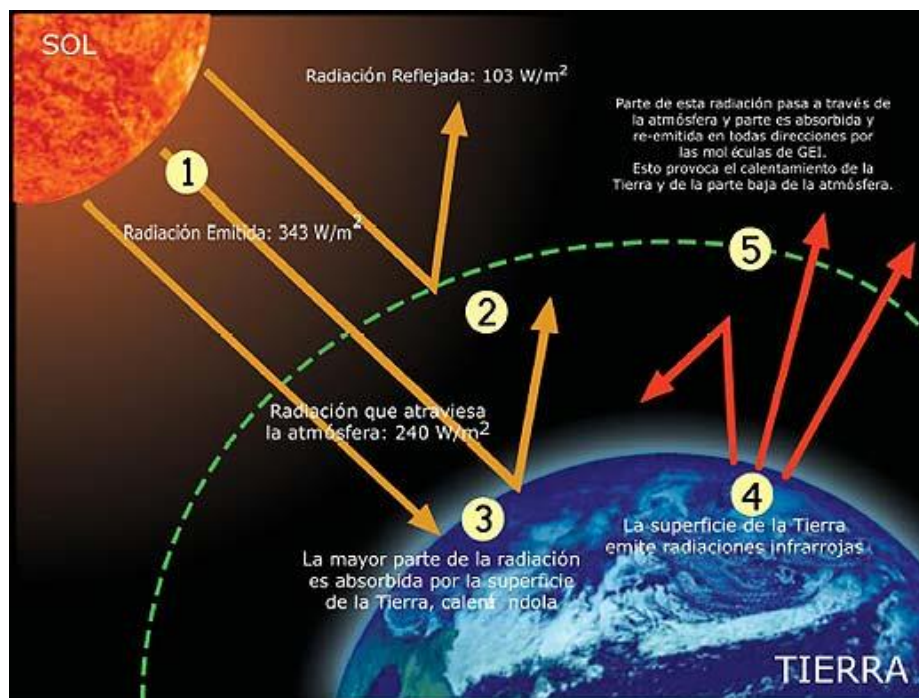


Figura 1.1 Esquema del efecto invernadero<sup>3</sup>

El clima es influenciado por una variedad de factores, humanos y naturales. El incremento en la concentración de CO<sub>2</sub> ha sido el principal factor en el calentamiento en los últimos 50 años. La concentración de CO<sub>2</sub> se ha ido acumulando en la atmósfera de la Tierra desde el inicio de la revolución industrial; debido principalmente a la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) y la tala de bosques. Las actividades humanas también han aumentado las emisiones de otros gases de efecto invernadero, como el metano, el óxido nitroso y halocarbonos<sup>1</sup>.

### 1.1.1 Gases de efecto invernadero

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero han aumentado desde la era preindustrial, en gran medida como resultado del crecimiento económico y demográfico, y actualmente son mayores que nunca. Los gases de efecto invernadero son:

**Vapor de agua:** Es el gas más abundante de efecto invernadero en la atmósfera. Las actividades humanas producen solamente un aumento muy pequeño en vapor de agua a través de procesos de riego y de combustión. Sin embargo, el calentamiento de la superficie causado por el aumento de otros gases de efecto invernadero, conduce a un aumento en vapor de agua atmosférico, ya que un clima más cálido aumenta la evaporación y le permite a la atmósfera retener más humedad, esto crea un "círculo" que conduce a un mayor calentamiento.

**Dióxido de carbono:** Es un gas de menor concentración que el vapor de agua, se libera dióxido de carbono a través de procesos naturales como la respiración y erupciones de volcanes y por medio de las actividades humanas, como la deforestación, los cambios de uso del suelo, y la quema de combustibles fósiles. La concentración en la atmósfera ha aumentado aproximadamente un 35% desde el inicio de la revolución industrial; debido al uso de combustibles fósiles en la generación de electricidad, el transporte, y los usos industriales y domésticos. La deforestación es una fuente de dióxido de carbono ya que reduce la absorción por

los árboles y otras plantas. A nivel mundial, en las últimas décadas, alrededor del 80% de las emisiones de CO<sub>2</sub> provocadas por el hombre provienen de la quema de combustibles fósiles, mientras que, alrededor del 20% son consecuencia de la deforestación y las prácticas agrícolas asociadas.

Una vez que el dióxido de carbono se emite a la atmósfera, parte del CO<sub>2</sub> es absorbido por los océanos y por la vegetación, aunque este almacenamiento puede ser temporal debido al proceso natural del ciclo del carbono, ya que el CO<sub>2</sub> es soluble en agua y una vez en el mar puede reaccionar formando CaCO<sub>3</sub> y sedimentarse, ser parte de la fotosíntesis marina o simplemente regresar a la atmósfera. Alrededor del 45% del dióxido de carbono emitido por las actividades humanas en los últimos 50 años, está ahora almacenado en los océanos y la vegetación; el resto se ha mantenido en el aire. Por tanto, es importante entender no sólo la cantidad de dióxido de carbono que se emite, sino también cuánto ha sido absorbido y cómo estas fuentes y los "pozos" de dióxido de carbono podrían cambiar a medida que el clima continúa calentándose.

**Metano:** La concentración ha ido incrementado como consecuencia principalmente de la agricultura; la cría de ganado (que producen metano en sus tractos digestivos); la minería, el transporte y el uso de determinados combustibles fósiles; de aguas residuales; y la descomposición de la basura. Alrededor del 70 % de las emisiones de metano atmosférico están ahora relacionados con las actividades humanas. El metano es un gas de efecto invernadero mucho más activo que el dióxido de carbono, es decir, debido a su tamaño y geometría esta molécula tiene mayor capacidad de absorber energía infrarroja y por tanto ocasionar un mayor efecto invernadero, esto se traduce en el potencial de calentamiento global (PCG) que se mide con respecto a la capacidad de absorción de energía del CO<sub>2</sub>. La convención marco de las Naciones Unidas sobre cambio climático proyecta que dentro de 20 años el PCG de metano será de 56, esto implica que la emisión de una tonelada de metano tendrá 56 veces el impacto de la emisión de una tonelada de dióxido de carbono<sup>4</sup>. Sin embargo, debido a que este gas es menos abundante en la atmósfera

que el CO<sub>2</sub> (es aproximadamente la cuarta parte de las emisiones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera) su impacto se “minimiza”.

**Óxido nítrico:** Es un potente gas de efecto invernadero producido por las prácticas de cultivo del suelo, especialmente el uso de fertilizantes comerciales y orgánicos, quema de combustibles fósiles, producción de ácido nítrico, y la quema de biomasa.

**Halocarbonos:** Las emisiones provienen de la liberación de ciertas sustancias químicas fabricadas, como los clorofluorocarbonos (CFC), que fueron utilizados ampliamente en la refrigeración y para otros procesos industriales, antes de saber que son responsables del desgaste en la capa de ozono. La abundancia de estos gases en la atmósfera está disminuyendo como resultado de las regulaciones internacionales destinadas a proteger la capa de ozono<sup>1,5</sup>.

Los efectos de las emisiones, así como de otros factores antropogénicos, se han detectado en todo el sistema climático y es sumamente probable que hayan sido la causa dominante del calentamiento observado a partir de la segunda mitad del siglo XX. Alrededor del 40% de las emisiones de CO<sub>2</sub> han permanecido en la atmósfera y el resto fueron removidas de la atmósfera y almacenadas en la tierra (en plantas y suelos) y en el océano. Los océanos han absorbido alrededor del 30% del CO<sub>2</sub> antropogénico emitido, provocando su acidificación. Alrededor de la mitad de las emisiones de CO<sub>2</sub> antropogénicas acumuladas entre 1750 y 2011 se han producido en los últimos 40 años. En la Figura 1.2 se muestran emisiones antropogénicas anuales totales de gases de efecto invernadero (GEI), para el período comprendido entre 1970 y 2010, por gases: CO<sub>2</sub> procedente de la quema de combustibles fósiles y procesos industriales; CO<sub>2</sub> procedente de la silvicultura y otros usos del suelo (FOLU); metano (CH<sub>4</sub>); óxido nítrico (N<sub>2</sub>O); gases fluorados abarcados en el Protocolo de Kyoto, de acuerdo con el más reciente informe del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, por sus siglas en inglés)<sup>6</sup>.

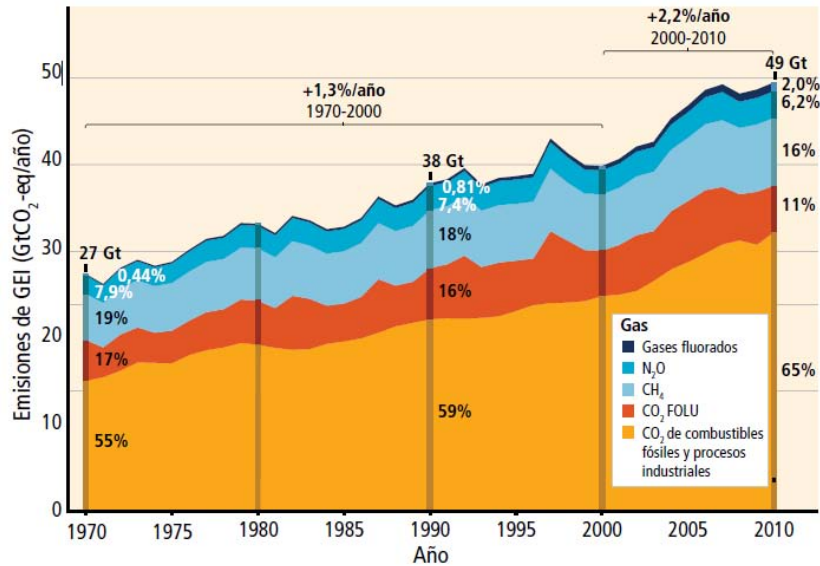


Figura 1.2 Emisiones antropogénicas anuales totales de gases de efecto invernadero (gigatoneladas de CO<sub>2</sub>-equivalente al año, GtCO<sub>2</sub>-eq/año).

## 1.2 Cambio climático

La tendencia al calentamiento actual es de particular importancia, crece a una velocidad que no tiene precedentes en los últimos 1.300 años. Los satélites que orbitan la Tierra y otros avances tecnológicos han permitido a los científicos ver el panorama, recogiendo muchos tipos diferentes de información sobre nuestro planeta y su clima a escala global. Este conjunto de datos, recogidos a lo largo de muchos años, revela las señales de cambio climático. A mitad del siglo XIX se demostró que el incremento en la concentración del dióxido de carbono y otros gases pueden afectar a la transferencia de energía infrarroja a través de la atmósfera. No hay duda de que el aumento de los niveles de gases de efecto invernadero provocan que la Tierra se caliente<sup>1</sup>. La variación de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI), aerosoles en la atmósfera y las variaciones de la cubierta terrestre y de la radiación solar, alteran el equilibrio energético del sistema climático, el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es el GEI antropogénico más importante<sup>7</sup>.

Las consecuencias del cambio climático son difíciles de predecir, pero ciertos efectos parecen probables<sup>1</sup>:

- En promedio, la Tierra se calentará. Algunas regiones pueden dar la bienvenida a las temperaturas más cálidas, pero otros no.
- Las condiciones más cálidas probablemente conducirán a una mayor evaporación y la precipitación en general, pero las regiones individuales pueden variar, algunos convirtiéndose más húmedo y otros más secos.
- Un efecto invernadero más fuerte es que se calentarán los océanos y el derretimiento de los glaciares, lo que aumenta el nivel del mar. El agua del océano también aumentará si se calienta, lo que contribuye al aumento del nivel del mar.
- Mientras tanto, algunos cultivos y otras plantas pueden responder favorablemente a un aumento de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, creciendo con más fuerza. Al mismo tiempo, el aumento de las temperaturas y los cambios en los patrones climáticos pueden cambiar las zonas donde los cultivos crecen mejor y afectan a la composición de las comunidades vegetales naturales.

### 1.3 Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>

La urgente necesidad de estrategias para reducir las concentraciones atmosféricas globales de gases de efecto invernadero ha llevado a la acción de los gobiernos y las industrias nacionales e internacionales dando como resultado programas de colaboración como: the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), the United Nations Framework Commission on Climate Change, and the Global Climate Change Initiative.

La captura y almacenamiento de dióxido de carbono (gas predominante del efecto invernadero) es el principal objetivo de estas iniciativas, ya que ofrece la oportunidad de satisfacer la creciente demanda de energía de combustibles fósiles a corto y mediano plazo, y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC) son un grupo de tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub> en las centrales eléctricas, seguido de compresión, transporte y



almacenamiento permanente. CAC complementará otras estrategias cruciales, tales como la mejora de la eficiencia energética, el cambio a combustibles con menor cantidad de carbono como el gas natural y la eliminación gradual de carbono en el uso de los recursos energéticos renovables (por ejemplo, la energía solar, eólica y biomasa)<sup>8</sup>. En este caso, la entrada de energía para la regeneración es uno de los factores clave en la determinación de la eficiencia y el costo<sup>9</sup>. Existen diferentes tipos de sistemas de captura de CO<sub>2</sub>: post-combustión, pre-combustión y combustión de oxígeno-gas<sup>8</sup>. El sistema más convencional es la captura postcombustión, la captura pre-combustión y procesos de oxígeno-gas (oxy-combustión), se proyectan para alcanzar mayores eficiencias para la separación de CO<sub>2</sub> y de captura, que compensará sus grandes inversiones de capital a largo plazo. Los métodos de pre-combustión se emplean en las plantas de gas natural donde se produce la captura de CO<sub>2</sub> a presiones parciales elevadas.

En general, hay cuatro principales métodos para la separación de CO<sub>2</sub> de otros gases ligeros: destilación criogénica, membranas de purificación, absorción con líquidos, y adsorción en sólidos. La destilación criogénica no es considerada como un medio práctico para separar CO<sub>2</sub>, debido a los altos gastos de energía implicados. Las membranas han sido estudiadas para la separación CO<sub>2</sub> de fuentes relativamente concentradas, como depósitos de gas natural y suelen ser sumamente eficientes. La absorción con líquidos por lo general implica el uso de aminas u otros fluidos con el carácter básico, como el amoníaco enfriado, esto químicamente absorbe los gases ácidos. La adsorción en sólidos puede funcionar vía procesos de fisisorción débiles o interacciones de quimisorción fuertes<sup>10</sup>. Existe una amplia gama de nuevos materiales prometedores para la captura de CO<sub>2</sub> de los procesos de post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión. Los esfuerzos de investigación se han dirigido, en particular, hacia la superación de la energía en cuestiones de la etapa de regeneración y problemas de degradación química que son característicos de los absorbentes de disolventes convencionales en separaciones de gases de combustión post-combustión.

Tenemos que tomar en cuenta dos puntos a considerar para el desarrollo de materiales captadores de CO<sub>2</sub>: En primer lugar, cualquier producto químico empleado para capturar CO<sub>2</sub> agotará rápidamente sus suministros mundiales si se utiliza de manera continua. Después, cualquier producto químico producido a partir de CO<sub>2</sub> como reactivo saturará rápidamente los mercados mundiales de ese producto químico. Estas consideraciones ponen de manifiesto la necesidad de que los materiales de captura deben ser regenerables<sup>9</sup>.

#### 1.4 Captura de CO<sub>2</sub> en sólidos

Una variedad de adsorbentes físicos sólidos han sido considerados para la captura de CO<sub>2</sub> incluyendo materiales microporosos y mesoporosos (sorbentes a base de carbono tales como carbón activado y tamices moleculares de carbono, zeolitas, y materiales mesoporosos modificados químicamente), óxidos metálicos, y compuestos similares a la hidrotalcita, entre otros materiales<sup>10</sup> (Figura 1.3). Estos diversos materiales presentan diferentes propiedades de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a diferentes intervalos de temperatura, por ejemplo las zeolitas, carbonos activados y materiales orgánicos capturan en un limitado intervalo de temperaturas, entre 200 y 400 K, sin embargo, presentan buena capacidad de captura. Las hidrotalcitas, aunque capturan CO<sub>2</sub> en amplio intervalo de temperaturas (500 a 800 K), presentan una limitada capacidad de captura. Los óxidos metálicos (como CaO y MgO) son materiales de captura prometedores dado sus altas capacidades de adsorción a temperaturas superiores a 300°C. El funcionamiento de los materiales puede ser definido por un ciclo de carbonatación-calcinación: la reacción de carbonatación de CO<sub>2</sub> con CaO a 600-650° C forma carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), mientras que la reacción de calcinación inversa regenera el óxido a 800-850 °C. En el lado negativo, la degradación del adsorbente se ha observado después de varios ciclos. Algunos óxidos metálicos mejorados como son las cerámicas alcalinas han atraído la atención por su alta captura de CO<sub>2</sub> comparable con la que presenta el óxido de calcio, en un amplio intervalo de temperatura.

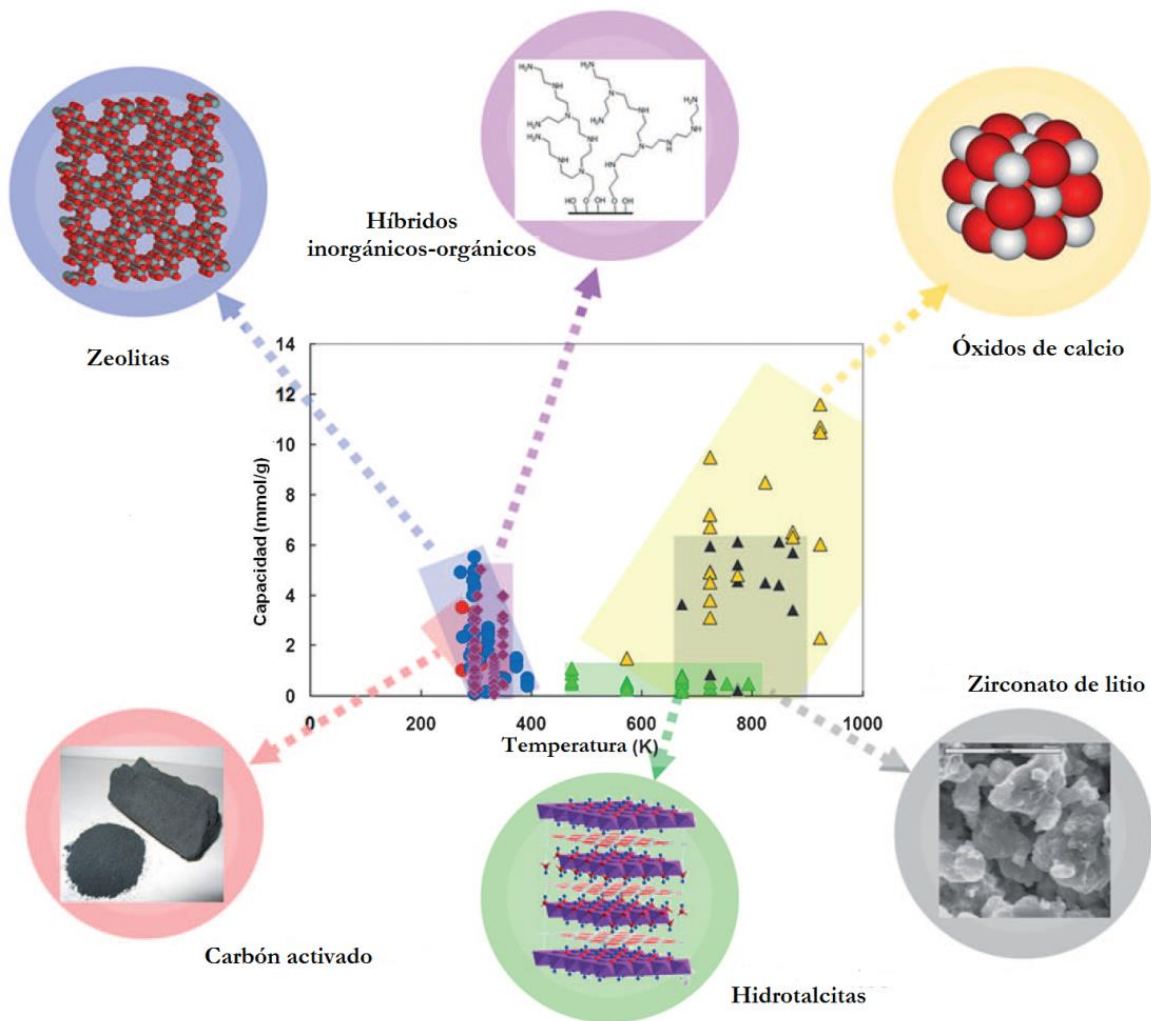


Figura 1.3 Esquema de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en los diferentes materiales sólidos<sup>10</sup>.

Para que un material sea considerado como un posible captor de CO<sub>2</sub> debe exhibir ciertas características:<sup>11</sup>

- Alta selectividad y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas.
- Cinética adecuada para la sorción-desorción de CO<sub>2</sub>.
- Buena ciclabilidad para el proceso de sorción-desorción.
- Estabilidad en diversas condiciones de presión, temperatura y humedad.

### 1.4.1 Quimisorción y Fisorción

En la adsorción física o **fisorción** las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de interacciones débiles (como fuerzas de Van der Waals), la molécula fisorbida mantiene su identidad, ya que la energía que implica este tipo de interacción no es suficiente para romper el enlace, no hay una selectividad marcada entre el adsorbato y el adsorbente, este tipo de interacción se presenta en multicapas.

La adsorción química o **quimisorción**, fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso, las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte, por lo que es una interacción más fuerte que la fisorción, este tipo de interacción es específica. Dado que este proceso implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera<sup>12</sup>.

### 1.4.2 Captura de CO<sub>2</sub> en cerámicos alcalinos

Los cerámicos alcalinos son óxidos binarios metálicos que contienen al menos un elemento alcalino. En los últimos 15 años se han investigado diversos materiales como posibles captadores de CO<sub>2</sub>, entre los que destacan diversos cerámicos de litio y sodio como son: zirconatos (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), aluminatos ( $\alpha$  y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>), cupratos (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>), ferrita (LiFeO<sub>2</sub>), titanatos (Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) y silicatos (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sup>11,13-22</sup>. Sin embargo, estos cerámicos presentan algunos inconvenientes como son: la dificultad en la regeneración del material, alta reactividad e inestabilidad en algunos materiales. En general, los cerámicos alcalinos presentan una amplia gama de propiedades de adsorción, esto implica reacciones químicas entre CO<sub>2</sub> ácido y la cerámica básica. El funcionamiento de adsorción es influenciado por muchos factores incluyendo la temperatura, la presión, la concentración de CO<sub>2</sub>, el tamaño de partícula, la estructura cristalina, y transiciones de fase estructurales durante la síntesis del cerámico<sup>22</sup>. En la tabla 1.1

se presentan datos de los diversos materiales que se han estudiado como captoreadores de CO<sub>2</sub>.

Tabla 1.1 Capacidad de captura en diversos cerámicos alcalinos reportados en la literatura <sup>22</sup>

Cerámico	Temperatura de calcinación (°C)	Temperatura de adsorción (°C)	Capacidad de captura (%m)
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	900	580	27.0
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> <sup>b</sup>	600	600	22.0
Nano Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	600	575	27.0
k- Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	---	550	22.0
y- Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	700	500	29.9
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (de hoja de arroz)	700	680	30.5
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (de diatomita)	---	700	28.6
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	---	650	13.6
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	1000	875	40.2
α-LiFeO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	500	500	23.2
Li <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	---	900	27.0
Li <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub>	600-1000	856	42.0
Li <sub>8</sub> SiO <sub>6</sub>	800	550	42.0
Li <sub>8</sub> SiO <sub>6</sub>	800	650	52.1
α-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	500	510	53.1
β-Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	900	510	67.2
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> <sup>d</sup>	850	70	47.5
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	850	550	23.8
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	700	50	37.4
Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	850	610	12.0

<sup>a</sup> 4% CO<sub>2</sub>, <sup>b</sup> 5 bar, <sup>c</sup> Mezcla de CO<sub>2</sub> y Ar, <sup>d</sup> Adición de vapor de agua.

Todos los demás datos son al 100% CO<sub>2</sub> y 1 bar de presión.

De acuerdo con los datos de la tabla 1.1, los aluminatos de litio ( $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) presentan la mayor captura de  $\text{CO}_2$ , estos materiales se perfilan como fuertes captadores de  $\text{CO}_2$ . A temperaturas altas (Después de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) los mejores materiales captadores de  $\text{CO}_2$  son  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , a temperaturas bajas menores de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  los cerámicos de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) presentan buena capacidad de captura, mientras que en temperaturas moderadas ( $550$ - $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) el  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$  resulta ser un excelente captador de  $\text{CO}_2$ .

### 1.4.3 Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción general para los diversos cerámicos alcalinos que se ha propuesto tiene pasos bien establecidos. Utilizando como ejemplo los zirconatos de litio y sodio, al principio, el  $\text{CO}_2$  reacciona sobre la superficie de las partículas de cerámico, produciendo una capa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  y la formación del correspondiente óxido o de la fase secundaria de litio. Entonces, para seguir la quimisorción de  $\text{CO}_2$ , los átomos de Li/Na tienen que difundirse hacia la superficie para completar la reacción. En este punto, los procesos de difusión en el bulto controlan la quimisorción  $\text{CO}_2$ , siendo este el paso limitante en el mecanismo de reacción<sup>11</sup>. Para la mayoría de los cerámicos de litio, la fase secundaria de litio depende de la composición inicial del material, esta fase secundaria también es formada sobre la superficie. La presencia de estas fases secundarias pueden modificar (mejorar o reducir) los procesos de difusión descritos<sup>22</sup>.

En 2012 Ortiz Landeros y colaboradores<sup>18</sup>, proponen un esquema donde explica la importancia de la capa externa de Li para la quimisorción  $\text{CO}_2$ . El esquema es reproducido en la Figura 1.4, cuando la capa externa es compuesta por  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y óxidos metálicos, se reduce la quimisorción de  $\text{CO}_2$  debido a la presencia de óxidos metálicos. Si la capa externa de litio es compuesta de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y otra fase de litio, el proceso de quimisorción  $\text{CO}_2$  puede aumentar o disminuir dependiendo de si las fases secundarias de litio tienen mejores propiedades de difusión de litio que  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  o no.

Además, otro factor importante que favorece la difusión de los metales alcalinos es la estructura cristalina, por ejemplo el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  muestra mejor actividad que  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tiene una estructura laminar, donde los átomos de sodio son localizados entre las capas de  $(\text{ZrO}_3)^{2-}$ , por consiguiente mejora la movilidad de sodio. En cambio,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  tiene una estructura más empacada que limita la difusión de litio.

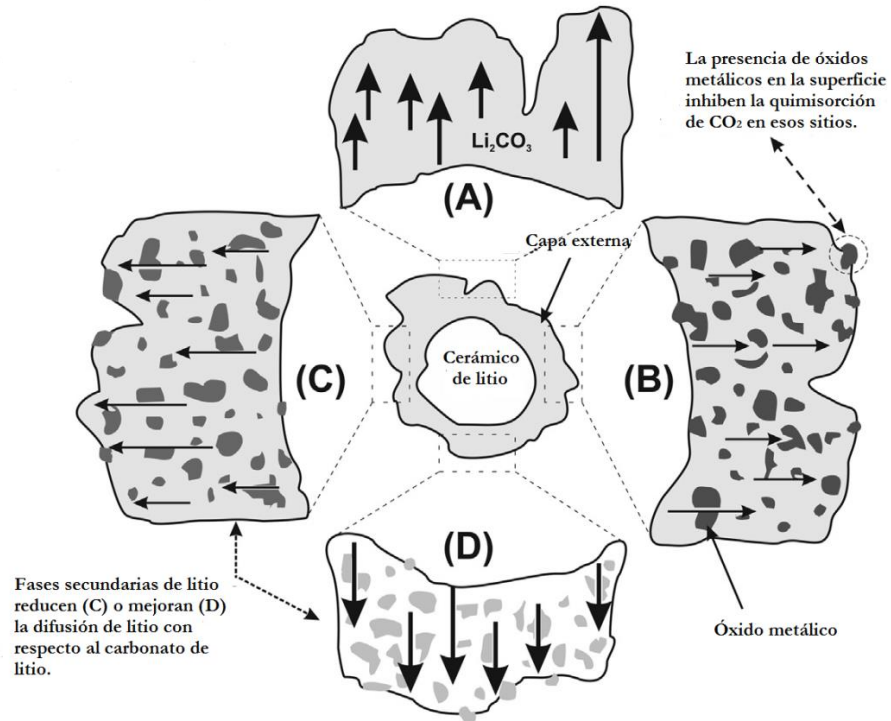


Figura 1.4 Esquema del proceso de difusión de litio controlado por la composición de la capa externa<sup>18</sup>

## 1.5 Niquelato de litio ( $\text{LiNiO}_2$ )

El niquelato de litio ha sido ampliamente estudiado, su origen se remonta 1954, el especial interés en este material se debe a que se consideraba como un potencial electrodo en pilas recargables de litio, de ahí que han surgido diversas publicaciones sobre la síntesis de este material, su comportamiento electroquímico y los problemas asociados con este compuesto, así como la relación entre la estructura del compuesto y sus propiedades electroquímicas.

Además se ha reportado que cerámicas alcalinas con metales de transición como Cu, Co, Ni, Fe, Mn, pueden ser utilizados como catalizadores en procesos de reformado catalítico de metano y oxidación selectiva de CO donde además se conservan las propiedades de captura de CO<sub>2</sub><sup>23-26</sup>.

### 1.5.1 Métodos de síntesis

Se han reportado diversos métodos de síntesis para este material: reacción en estado sólido, método pechini, asistido por microondas, sol-gel, combustión<sup>27</sup>, algunos son en atmósfera de O<sub>2</sub> y otros métodos plantean exceso de litio como reactivo<sup>28</sup>. La dificultad en la síntesis surge debido a que es difícil obtener la fase estequiométrica de LiNiO<sub>2</sub>, muchos de estos métodos dan como resultado fases no estequiométricas, la razón principal de la formación de estas fases no estequiométricas es la pérdida de litio durante el tratamiento térmico ya que el litio tiene una alta presión de vapor, esto genera vacancias en la estructura, por lo que para mantener la estabilidad en la estructura, iones Ni<sup>3+</sup> (que además se vuelven inestables en el tratamiento térmico) migran hacia los sitios de litio. Considerando factores estéricos y los radios iónicos para coordinación octaédrica Ni<sup>3+</sup> r=0.50 Å, Ni<sup>2+</sup> r=0.69 Å, Li<sup>+</sup> r=0.76 Å, se asume que una vez que los iones Ni<sup>3+</sup> migran ocurre una reducción a Ni<sup>2+</sup> ya que este ion tiene un radio iónico más cercano al valor de Li<sup>+</sup> haciendo la estructura de LiNiO<sub>2</sub> más estable<sup>27,28</sup>. De ahí, las complicaciones relacionadas con la síntesis de LiNiO<sub>2</sub> pueden ser resumidas así:

- Dificultades en estabilización Ni<sup>3+</sup> (desviación de estructura romboédrica)
- Condiciones de síntesis rigurosas (requiere atmósfera O<sub>2</sub>)
- Presencia de fases no estequiométricas y mezcla de cationes Ni<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup>

### 1.5.2 Estructura cristalina

El niquelato de litio tiene una estructura romboedral, pertenece al grupo espacial R-3m, con parámetros de red a=2.8762 Å y c=14.19 Å. El arreglo entre los cationes Li<sup>1+</sup> y Ni<sup>3+</sup> forman una estructura laminar, que consiste en oxígenos y cationes Li y Ni alternados en el plano (111) (Figura 1.5) Donde ambos cationes tienen coordinación octaédrica<sup>27</sup>.



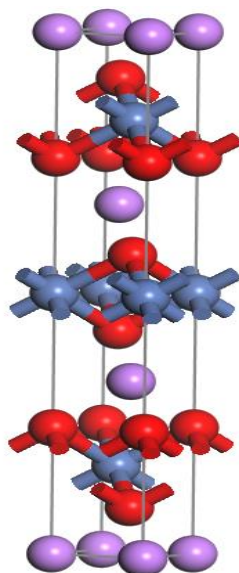


Figura 1.5 Estructura cristalina del  $\text{LiNiO}_2$  (esferas rojas=oxígeno, moradas=Li y grises=Ni).

## 1.6 Planteamiento de trabajo de tesis

Debido al inminente cambio climático y los constantes esfuerzos por la reducción de las emisiones  $\text{CO}_2$ , así como las acciones para su captura y almacenamiento, aunado a los recientes resultados prometedores de los cerámicos de litio como captadores de  $\text{CO}_2$  se propone al  $\text{LiNiO}_2$  como un posible captador de  $\text{CO}_2$ . Este material no ha sido estudiado para captura de  $\text{CO}_2$ , sin embargo, su estructura y alcalinidad, similares a otros cerámicos alcalinos, pueden favorecer los procesos de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Además debido a la relación Li/Ni en el material, este puede ser utilizado como catalizador y adsorbente de  $\text{CO}_2$  en procesos de reformado catalítico de  $\text{CH}_4$  y oxidación-captura de CO.

## 1.7 Hipótesis

El niquelato de litio al ser un cerámico alcalino será capaz de capturar  $\text{CO}_2$ . Además, la estructura laminar de  $\text{LiNiO}_2$  favorecerá los procesos de difusión de los átomos de litio en el material y con ello la quimisorción de  $\text{CO}_2$ .

## 1.8 Objetivos

### 1.8.1 Objetivo general

Estudiar los procesos de captura de CO<sub>2</sub> en el cerámico niquelato de litio en el intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 800°C. Adicionalmente, estudiar la formación de fases no estequiométricas de litio durante el proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

### 1.8.2 Objetivos particulares

- Sintetizar niquelato de litio (LiNiO<sub>2</sub>) por el método de exceso de litio.
- Caracterización estructural y microestructural del material empleando diferentes técnicas como son:
  - Difracción de rayos X por método de polvos
  - Espectroscopía infrarroja
  - Adsorción-desorción de nitrógeno
  - Microscopía electrónica de barrido
- Evaluar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en el LiNiO<sub>2</sub> empleando análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos.
- Realizar la caracterización estructural de los productos de captura mediante difracción de rayos X por método de polvos, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido.

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

---

### 2.1 Reacciones en estado sólido

El método más usado para la preparación de materiales sólidos consiste en mezclar los reactivos sólidos pulverizados en cantidades molares de acuerdo a la estequiometría y después someter la mezcla a algún tratamiento térmico, por lo general en periodos largos de tiempo (3-24 horas). Este método no es sofisticado, es sencillo y muy efectivo, una gran cantidad de materiales han sido preparados usando reacciones en estado sólido<sup>29</sup>.

Los métodos cerámicos son muy lentos debido a que la reacción está limitada por la difusión de los puntos de contacto de la mezcla, si bien los reactivos están mezclados, sólo lo están a un nivel de partícula y no aún nivel atómico. La mezcla de reacción consiste en un conjunto de partículas y huecos provocando la difusión, los iones migran a través de los puntos de contacto y forman la nueva estructura en el límite de fase. Como se forma más de la nueva fase, los iones tienen que migrar más lejos a través del producto para formar la nueva fase. Por lo tanto, la reacción se hace más lenta ya que el camino de la difusión se hace más largo<sup>30</sup>.

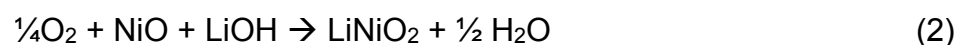
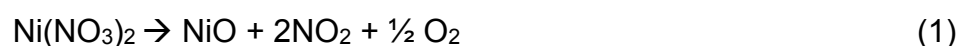
La reacción sucede en la interface entre los cristales que se encuentran en contacto. Primero se reorganizan los sólidos en la interface para formar el nuevo sólido (nucleación). El proceso continua con el crecimiento debido a la reacción en las dos nuevas interfaces que se formaron.

#### 2.1.1 Síntesis de $\text{LiNiO}_2$

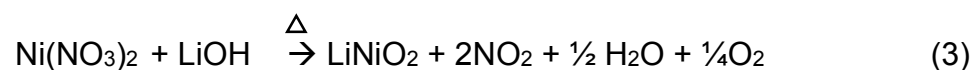
La síntesis del niquelato de litio se llevó a cabo mediante “El método de exceso de litio”<sup>28</sup>. Este método es una variación de una reacción en estado sólido, consiste en mezclar en agua los reactivos hidróxido de litio ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , grado reactivo, Caledon, 98.0%) y nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , grado reactivo, Meyer, 98.0%), con la finalidad de tener mayor homogeneidad en la mezcla de reacción. Los reactivos se

mezclaron en relación molar Li/Ni 4:1, este exceso es para compensar la pérdida de litio ocasionada por el tratamiento térmico ya que el litio presenta una elevada presión de vapor, dando como resultado fases no estequiométricas de niquelato de litio<sup>31</sup>. El exceso de litio también favorece el mecanismo de cristalización del litio, ya que permite conseguir una litiación más efectiva para permear la red compacta de NiO y favorecer que una mayor cantidad de litio se intercale en esta red<sup>27</sup>.

La mezcla se dejó en agitación por aproximadamente 30 minutos y después se evaporó el disolvente a 80°C durante 20 horas. Finalmente, los polvos fueron mezclados mecánicamente y tratados térmicamente a 700°C durante 5 horas en una mufla Thermolyne 48000 Furnace ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ), en atmósfera de aire. El mecanismo de reacción es el siguiente:



Sumando las semireacciones:



## 2.2 Caracterización estructural y microestructural de los materiales

### 2.2.1 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos X ha sido usada durante más de un siglo en dos áreas principales: para la identificación de “huella digital” de materiales cristalinos y para la determinación de su estructura. Es la principal técnica de caracterización en la química del estado sólido.

#### 2.2.1.1 Principio de rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética, en un intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 0.01 nm y 10 nm, estos se producen cuando partículas cargadas con gran energía chocan con la materia, por ejemplo, electrones son acelerados a través de un potencial de 30 000 V. Los espectros de rayos X resultantes generalmente tienen dos componentes, una de amplio espectro de longitudes de onda conocida

como radiación blanca y otra de un número de longitudes de onda fija, o monocromáticas. La radiación blanca surge cuando los electrones se vuelven lentos o se detienen por la colisión y parte de su energía perdida se convierte en radiación electromagnética. La radiación blanca tiene longitudes de onda que van creciendo a partir de un cierto valor límite inferior. Este límite de longitud de onda inferior corresponde a los rayos X de alta energía y se produce cuando toda la energía cinética de los electrones incidentes se convierte en rayos X.

Los rayos X que se utilizan en experimentos de difracción de laboratorio se producen cuando un haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial de 30 kV y se le permite alcanzar un blanco de metal, los más comunes son de Cu y Co. Los electrones incidentes tienen suficiente energía para ionizar algunos de los electrones 1s del Cu. Un electrón en un orbital exterior (2p o 3p) inmediatamente desciende a ocupar el nivel 1s vacante y la energía liberada en la transición aparece como radiación X.

Los rayos X interactúan con la materia, cuando un haz de rayos X se incide sobre un material la energía se dispersa en varias direcciones por las nubes de electrones de los átomos. Si la longitud de onda de los rayos X es comparable a la separación entre los átomos, puede ocurrir interferencia. Cuando al incidir dos rayos X las amplitudes de las ondas difractadas ( $1'$  y  $2'$ ) (Figura 2.1) dan un valor diferente de cero ocurren interferencias constructivas, pero cuando esta interacción con la materia da un resultado tal que al sumar las amplitudes de ondas dan un valor igual a cero, se trata de interferencias destructivas. Para una matriz ordenada de centros de dispersión (tales como átomos o iones en un sólido cristalino), puede dar lugar a máximos y mínimos de interferencia.

Por analogía con la difracción de la luz por una rejilla óptica, los cristales con estructuras que se repiten con regularidad, pueden ser capaces de difractar la radiación que tiene una longitud de onda similar a separaciones interatómicas (~2-3 Å). La longitud de onda usada es dependiente del elemento usado en el ánodo fuente de rayos X, comúnmente se emplea cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) con una longitud de onda de  $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$ <sup>32</sup>. Cuando los cristales difractan los rayos X, los átomos o iones

actúan como fuentes puntuales secundarias y dispersan los rayos X; en la rejilla óptica, las líneas de la rejilla causan la dispersión de la superficie de cristal<sup>29</sup>.

### 2.2.1.2 Ley de Bragg

El enfoque de Bragg a la difracción es considerar a los cristales formados en capas o planos de tal manera que cada uno actúa como un espejo semi-transparente. Algunos de los rayos X se reflejan con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia<sup>29</sup>.

La Figura 2.1 ilustra la condición de Bragg para la reflexión de rayos X por un cristal. El arreglo representa al cristal desde planos paralelos A y B con índices de Miller  $hkl$  y con distancia interplanar  $d$ . Se tiene un haz paralelo de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  que incide en estos dos planos formando un ángulo  $\theta$ , lo que se busca es saber bajo qué condiciones se generan los rayos difractados  $1'$  y  $2'$ . Los rayos  $22'$  tienen que viajar una distancia extra  $xy$ , comparado con los rayos  $11'$ ; para  $1'$  y  $2'$ , la distancia  $xy$  debe ser igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda. La distancia interplanar  $d$ , y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg  $\theta$ , son relacionados con la distancia  $xy$  por:

$$xy = yz = d \sin \theta$$

De ahí:  $xyz = 2d \sin \theta$

Entonces:  $xyz = n\lambda$

Finalmente:  $2d \sin \theta = n\lambda$

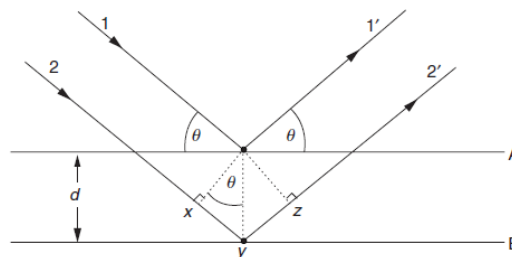


Figura 2.1. Esquema representativo de la derivación de la Ley de Bragg

### 2.2.1.3 Técnicas de Difracción

Una técnica de difracción comúnmente emplea una muestra pulverizada que consiste en muchas partículas orientadas al azar que son expuestas a rayos X monocromáticos. Cada partícula de polvo (o el grano) es un cristal, y teniendo un número grande de ellos con orientaciones arbitrarias asegura que algunas partículas son orientadas correctamente tal que cada familia de planos cristalográficos se difractará.

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<sup>33</sup>. Un difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales ocurre la difracción en la muestra pulverizada (Figura 2.2). Una muestra *S* se coloca sobre el eje *O*, que es perpendicular a los planos, el rayo monocromático es generado desde el punto *T*, y las intensidades de los rayos difractados son detectados por un detector *C*. La muestra, la fuente de rayos X y el detector son coplanares. Mediante una computadora se traza automáticamente la intensidad de haz difractado en función de  $2\theta$ , este es el ángulo de difracción y se mide experimentalmente<sup>34</sup>.

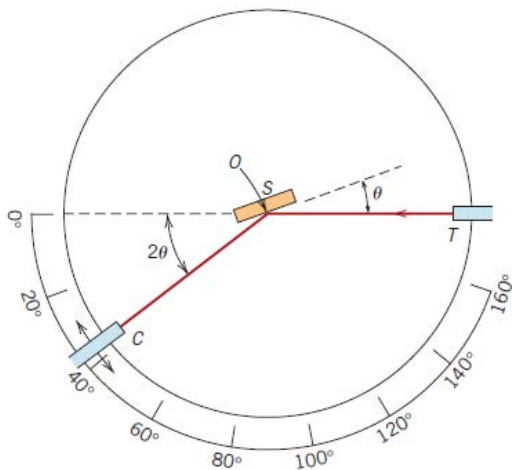


Figura 2.2. Diagrama esquemático de un difractómetro, donde *T* es la fuente de rayos X, *S* es la muestra, *C* el detector y *O* es el eje alrededor del cual la muestra y el detector rotan.

Uno de los principales usos de difracción de rayos X es la determinación de la estructura cristalina. El tamaño de la celda unidad y la geometría se pueden determinar a partir de las posiciones angulares de los picos de difracción, mientras

que la disposición de los átomos dentro de la celda unidad está asociada con las intensidades relativas de estos picos.

#### *2.2.1.4 Difracción de rayos X de LiNiO<sub>2</sub>*

Para la identificación del niquelato de litio se realizó difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS D8 Advance con un tubo de rayos X de ánodo de cobre. La muestra se analizó en un intervalo de  $2\theta$  de 10 a 80°, con un ángulo de paso de 0.017° y las fases cristalinas presentes fueron identificadas empleando la base de datos Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

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

El método volumétrico<sup>35</sup> es uno de los más utilizados para determinar área superficial por fisisorción. El objetivo principal es medir la cantidad de un gas (N<sub>2</sub>) que se adsorbe en la superficie en función de la presión de este gas, de estas mediciones se extraen algunos parámetros físicos como: el valor que se asocia con el área de superficie, la porosidad en términos de tamaño y volumen de poro.

El adsorbente se mantiene a temperatura constante, por lo general cerca o en el punto de ebullición del adsorbente. La presión de adsorción se incrementa por etapas y se mantiene constante durante un período de tiempo para permitir que ocurra adsorción y para que la temperatura del adsorbente se re-equilibre.

La cantidad adsorbida es cuantificada a través de la medición del cambio de presión y se compara con el cambio de presión esperado si el adsorbente estuviera ausente. Estas mediciones dan como resultado una isoterma de adsorción que se analiza posteriormente para conocer los parámetros físicos de interés<sup>35</sup>.

##### *2.2.2.1 Teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET)*

Durante el proceso de adsorción física, a presión relativamente baja, los primeros sitios que son ocupados son los más energéticos. Estos sitios con alta energía sobre una superficie químicamente pura residen dentro de poros estrechos donde las paredes de poro proporcionan una superposición de potenciales. Otros sitios de



gran energía están entre los bordes horizontales y verticales de la superficie, donde el adsorbato puede interactuar con la superficie de los átomos en dos planos. En general, siempre que el adsorbato tenga la oportunidad de interactuar con la superposición de potenciales, o haya un aumento del número de átomos de la superficie, habrá un sitio de energía más alto.

Los sitios más energéticos son ocupados conforme aumente la presión, esto no implica que no se produce la adsorción en los sitios de potencial más bajo. Más bien, implica que el tiempo de residencia promedio de una molécula adsorbida físicamente es más largo en los sitios de energía más altos.

En consecuencia, como la presión del adsorbato aumenta, la superficie llega a ser progresivamente cubierta y aumenta la probabilidad de que una molécula de gas falle y sea adsorbida en una molécula previamente adsorbida. Antes de completar la cobertura de la superficie, comenzará la formación de segundas capas, no existe ninguna presión a la que la superficie sea cubierta por una monocapa completa.

Una determinación experimental permite conocer el número de moléculas necesarias para formar una monocapa a pesar de que esta nunca se forme.

Brunauer, Emmett y Teller en 1938, extendieron la teoría de Langmuir para adsorción en multicapas. La teoría de BET asume que las moléculas más altas adsorbidas están en un equilibrio con el vapor. Esto significa que donde la superficie está cubierta solo con una capa de adsorbato, el equilibrio existe entre esa capa y el vapor, donde dos capas son adsorbidas, la capa más alta estará en un equilibrio con el vapor y así sucesivamente. Ya que el equilibrio es dinámico, la superficie puede estar cubierta por una, dos o más capas pero el número de moléculas en cada capa permanece constante. La aplicación de la teoría de BET, es para la determinación del área específica superficial<sup>36</sup>.

#### *2.2.2.2 Isotermas de adsorción*

En la literatura podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de

estas isothermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 2.3).

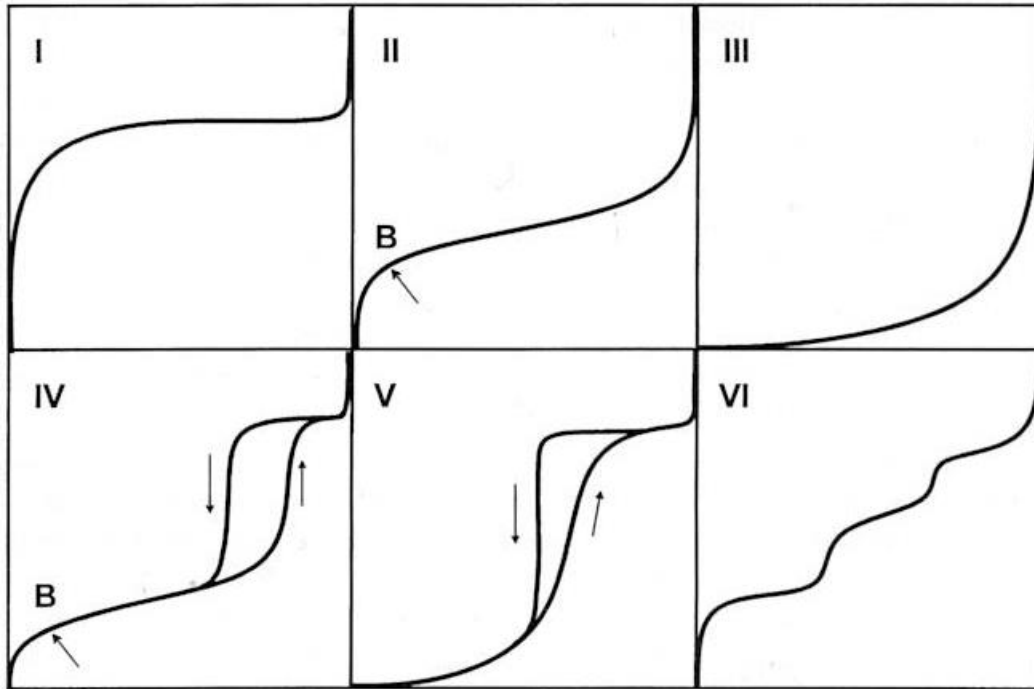


Figura 2.3 Tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

La isoterma tipo I es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza una meseta de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce la meseta.

La isoterma tipo II a bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la

sección cuasi-lineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa y empieza la formación de multicapas. La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir, por unidad de masa, la superficie del sólido con una monocapa monomolecular (capacidad de la monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

La isoterma tipo III es convexa respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas.

La isoterma tipo IV a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

La isoterma tipo V del mismo modo que las de Tipo III, se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

La isoterma tipo VI o isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema <sup>35,37</sup>.

### *2.2.2.3 Área superficial de $\text{LiNiO}_2$*

Para determinar el área superficial del niquelato de litio se realizaron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, en un equipo Bel-Japan Minisorp II a 77 K

utilizando una técnica multipunto. La muestra fue previamente desgasificada durante 24 horas en vacío a temperatura ambiente con la finalidad de limpiar la superficie de la muestra. Posteriormente, el área superficial fue determinada empleando el modelo BET.

### 2.2.3 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización ampliamente usada, principalmente en química orgánica para la identificación de grupos funcionales presentes en moléculas orgánicas. En sólidos inorgánicos permite conocer algunas vibraciones de los enlaces covalentes. Además es una técnica muy sensible, por lo que podemos identificar la presencia de algunos compuestos al nivel de trazas.

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético comprende radiación con número de onda que varía entre  $12\ 800$  y  $10\ \text{cm}^{-1}$  o longitudes de onda de  $0.78$  a  $1000\ \mu\text{m}$ . Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar si se supone que todos son resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros. Los átomos en los sólidos vibran a frecuencias de  $1.012$  a  $1.013\ \text{Hz}$ .

De manera general esta técnica consiste en irradiar con energía infrarroja una molécula, esta es excitada y alcanza un estado vibracional de mayor energía que el estado vibracional basal, generando una diferencia de energía, esta energía es detectada y mediante la transformada de Fourier, es interpretada en forma gráfica, dando lugar a los espectros IR<sup>38</sup>.

Los modos vibracionales son las vibraciones básicas que tienen los enlaces de las moléculas, estos pueden ser excitados a mayores estados de energía por absorción de la radiación. Hay diferentes tipos de modos de vibración, podemos clasificarlos en: Vibraciones de tensión o vibraciones de flexión. Dentro de los de tensión tenemos: simétrico y asimétrico, y para los modos de flexión se encuentran: balanceo en el plano, de tijera en el plano, aleteo y torsión. Es necesario que las moléculas presenten un cambio en el momento dipolar después de ser irradiada ya

que de lo contrario la molécula no podrá ser identificada mediante la espectroscopia infrarroja.

Los espectros de IR son gráficos de intensidad de absorción (IR) como una función de la frecuencia o número de onda. Estos suelen ser muy complejos, ya que hay una gran cantidad de bandas asociadas cada una a diferentes modos de vibración.

Aunque estas técnicas están en creciente aplicación para la caracterización de los sólidos no moleculares, se han desarrollado y utilizado principalmente para el estudio de sustancias moleculares mediante la medición de las frecuencias resonantes de vibración de enlaces en grupos funcionales específicos. En la técnica de IR, la frecuencia de la radiación incidente es variada y se obtiene la radiación absorbida o transmitida por la muestra. El proceso es básicamente simple ya que el grupo o enlace covalente funcional local responsable de la absorción es promovido a un nivel de vibración más alta por la cantidad de energía absorbida<sup>29</sup>.

#### *2.2.3.1 Caracterización de LiNiO<sub>2</sub> mediante espectroscopia IR*

La muestra de LiNiO<sub>2</sub> fue analizada por espectroscopia infrarroja, en un equipo FTIR Alpha Platinum (Bruker) conectado a un módulo de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) de diamante. Se realizaron 32 escaneos por muestra.

#### *2.2.4 Microscopía electrónica de barrido*

La microscopía electrónica se ha convertido en una herramienta muy importante para la determinación de la estructura en materiales, dando información de la morfología y estructura superficial principalmente. Esta técnica usa un haz de electrones, las longitudes de onda corta permiten la resolución mucho más alta que con un microscopio estándar óptico. Hay varios tipos de microscopio de electrones que permiten resoluciones de imágenes diferentes. Los microscopios funcionan de dos maneras, con modo de transmisión (los electrones pasan a través de la muestra) o de reflexión (los electrones son reflejados desde la superficie)<sup>30</sup>.

Al considerar las interacciones de un haz de electrones con un sólido, las interacciones pueden ser elásticas o inelásticas (Figura 2.4)<sup>29</sup>. En colisiones

elásticas, hay muy poca pérdida de energía del electrón durante la colisión y sus características de onda permanecen con el haz incidente; los electrones dispersados interfieren dando lugar a patrones de difracción medibles, como en DRX. En la dispersión inelástica, los electrones incidentes pierden gran parte de su energía mediante transferencia de energía al sólido. El objetivo puede responder de diferentes maneras: mediante la re-emisión de electrones secundarios (o ionizados), mediante la emisión de fotones de energía que se extienden a la parte visible y de rayos X del espectro electromagnético, por la excitación de vibraciones de la red y de calentamiento asociado de la muestra o por cambios estructurales conocidos como el daño por radiación. Los diversos electrones emitidos y la radiación forman la base de una serie de técnicas de formación de imágenes, difracción y técnicas analíticas y espectroscópicas.

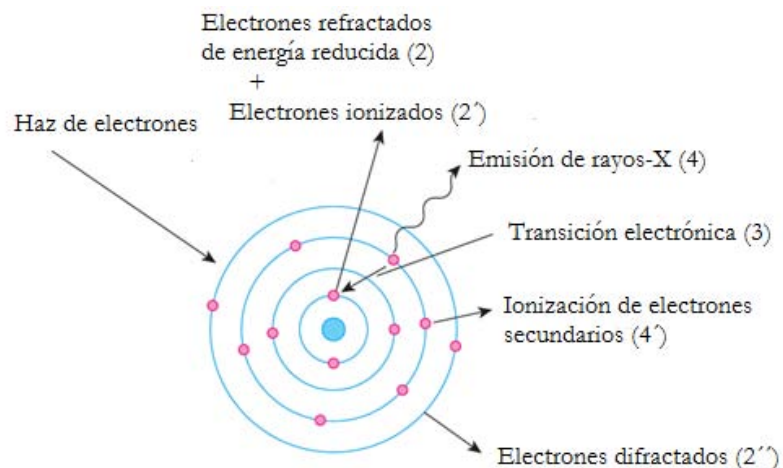


Figura 2.4. Procesos que ocurren en el bombardeo de una muestra con electrones y mecanismos de ionización.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: scanning electron microscope) usa electrones refractados desde la superficie del muestra para formar la imagen. La sonda produce una alta intensidad en el haz de electrones, este haz se produce acelerando los electrones a través de un potencial de 5 a 50 keV, después enfoca la superficie y escanea la muestra y esta es medida

continuamente con los movimientos de microscopio. En una muestra no conductora, la superficie es cubierta con oro o grafito para prevenir el desarrollo de carga superficial. SEM puede ser usado para obtener una imagen con una amplificación muy grande a partir de las 1  $\mu\text{m}$  (100  $\text{\AA}$ ) a 100  $\mu\text{m}$ , permitiendo el estudio de morfología y tamaño de partícula, textura superficial y defectos <sup>29</sup>.

#### 2.2.4.1 *Microscopía electrónica de barrido del LiNiO<sub>2</sub>*

La morfología del niquelato de litio fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio JEOL JMS-7600F. Para su análisis, las muestras se depositaron en una película de grafito y se utilizó una diferencia de potencial de 10kV.

## 2.3 Evaluación del niquelato de litio para los procesos de captura de CO<sub>2</sub>

### 2.3.1 Análisis termogravimétricos (TG)

Un análisis termogravimétrico mide el cambio en la masa de una sustancia en función de la temperatura o del tiempo, de manera que es posible realizar análisis dinámicos e isotérmicos. Los resultados usualmente aparecen en un gráfico como una línea continua llamado termograma. La muestra es calentada a velocidad y masa constantes hasta la temperatura de análisis, donde las variables de masa, tiempo y temperatura son monitoreadas durante del análisis. Las balanzas que se utilizan son altamente sensibles, con resoluciones de micro gramos. Estos instrumentos pueden ser usados para una variedad de investigaciones.

En la figura 2.5<sup>39</sup>, se puede observar el esquema general de un TG, la muestra pulverizada se coloca en un crisol (porcelana o platino). El crisol está suspendido en la zona del horno, mediante una balanza de alta precisión. Hay un termopar cerca de la muestra, pero no está en contacto, así que no interfiere con la balanza<sup>19</sup>.

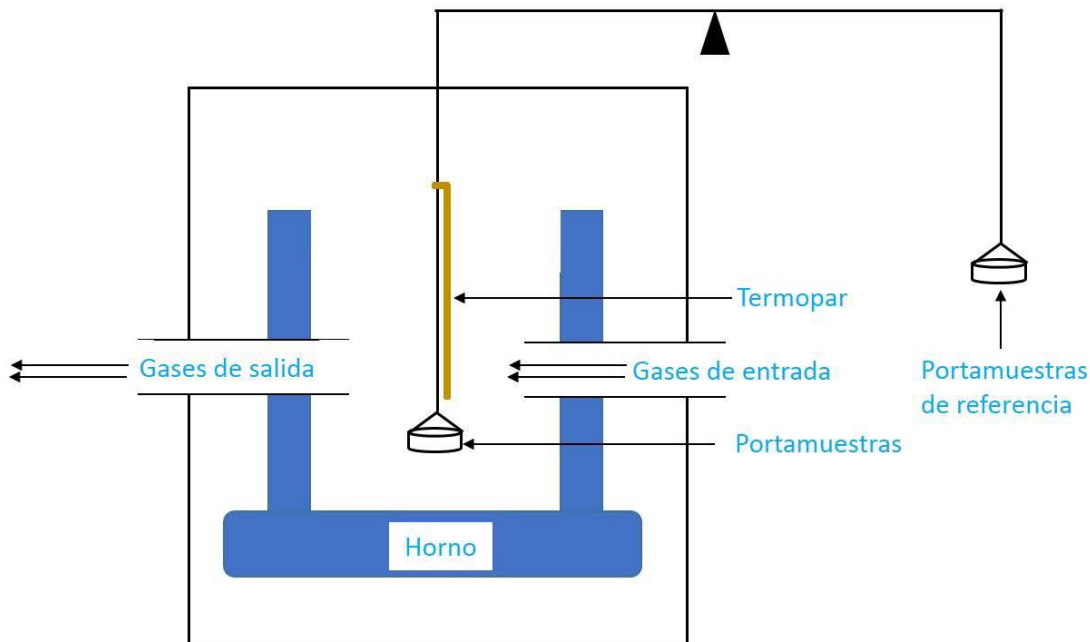


Figura 2.5 Esquema de una termobalanza<sup>39</sup>.

### 2.3.2 Evaluación de los procesos de captura de CO<sub>2</sub>

Para analizar el proceso de captura de CO<sub>2</sub> en el niquelato de litio, se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos. El análisis dinámico, nos dará una visión general del comportamiento del niquelato de litio como captor con respecto de la temperatura. Además, los análisis isotérmicos nos permitirán conocer el comportamiento a diferentes temperaturas y largos tiempos, para posteriormente poder elucidar el mecanismo de captura de este material así como obtener información de la cinética de captura.

Para realizar estos análisis se utilizó una termobalanza Q500HR (TA Instruments). El análisis dinámico se realizó calentando de 30 a 850 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min utilizando un flujo de 60 mL/min de CO<sub>2</sub> (Praxair, grado 3.0). Este flujo garantiza una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>, de tal manera que con este estudio el material mostrará su capacidad máxima de captura.

Los análisis isotérmicos se realizaron a temperaturas entre 400 y 800 °C, durante un tiempo de análisis de 180 minutos. Las muestras se calentaron inicialmente hasta



llegar a la temperatura correspondiente en un flujo de 60 mL/min de N<sub>2</sub> (Praxair, grado 4.8), al llegar a la temperatura de estudio se cambió el flujo de N<sub>2</sub> a uno de 60 mL/min de CO<sub>2</sub> (Praxair, grado 3.0).

Adicionalmente, todos los productos de los análisis isotérmicos fueron re-caracterizados por difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Se tomaron algunos productos isotérmicos representativos (de las isothermas de 400, 500, 600, 700 y 750 °C) para caracterizarlos mediante MEB, bajo las mismas condiciones en las que se analiza la muestra original de LiNiO<sub>2</sub>.

Además, se realizaron dos análisis térmicos adicionales con el objetivo de identificar transiciones de fase durante los procesos de captura de CO<sub>2</sub>. Se realizaron dos análisis simultáneos TGA-DSC (por sus siglas en inglés, Thermal Gravimetric Analysis y Differential Scanning Calorimetry), conocido también como SDT. Se realizaron dos SDT, en flujo de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, para verificar si las transiciones se deben a la captura de CO<sub>2</sub> o son un efecto de la temperatura. Para estos experimentos se utilizó una termobalanza SDT Q600 (TA Instruments). Los análisis se realizaron calentando de 30 a 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min utilizando un flujo de 60 mL/min de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, (Praxair, grado 3.0), respectivamente para cada experimento.

## CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 3.1 Síntesis de $\text{LiNiO}_2$

En diversas publicaciones se ha mencionado lo difícil que es obtener esta fase estequiométrica<sup>27,28,31,40,41</sup>. La dificultad de la síntesis se atribuye a las vacancias de litio ocasionadas por la sublimación y el mecanismo de cristalización del mismo. De manera general, el mecanismo de cristalización de  $\text{LiNiO}_2$  consiste en que los iones  $\text{Li}^+$  se intercalen en la estructura cristalina de  $\text{NiO}$  (litiación), esta estructura tiene un empaquetamiento compacto y de gran estabilidad<sup>27</sup>, por lo que la inserción de litios en la red resulta un proceso complicado, de tal manera que se necesita un exceso importante para contrarrestar estos factores y lograr una síntesis efectiva. En el presente trabajo, con el exceso agregado (4:1 Li/Ni), se logró compensar la pérdida ocasionada por la sublimación, así como favorecer la litiación en la estructura compacta de  $\text{NiO}$ . Por lo que el “método de exceso de litio” resultó efectivo para obtener la fase estequiométrica de  $\text{LiNiO}_2$ .

### 3.2 Caracterización estructural y microestructural de $\text{LiNiO}_2$

#### 3.2.1 Difracción de rayos-X

El difractograma obtenido se muestra en la Figura 3.1, la fase de niquelato de litio fue identificada mediante la ficha 00-089-3601 de la base JCPDS (Joint Compounds Powder Diffraction Standards, por sus siglas en inglés). También se observa la formación de una fase secundaria que corresponde a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Ficha 00-022-1141), esto se debe al exceso de litio con el que fue sintetizado el material. Para continuar con la caracterización, se realizó la descomposición del material en atmósfera de  $\text{N}_2$  con un análisis simultáneo de TG y DSC (Figura 3.2), La deshidratación del material se observa a  $90^\circ\text{C}$ , posteriormente, en aproximadamente  $575^\circ\text{C}$  hay un pico endotérmico y un decremento en la masa hasta  $900^\circ\text{C}$  asociados con el proceso de descarbonatación (10 %). La presencia de carbonato de litio se debe al método de síntesis empleado y a la carbonatación ambiental debido a la manipulación de la muestra. Por cuestiones de estabilidad de  $\text{LiNiO}_2$  no se realizó la separación de las fases.

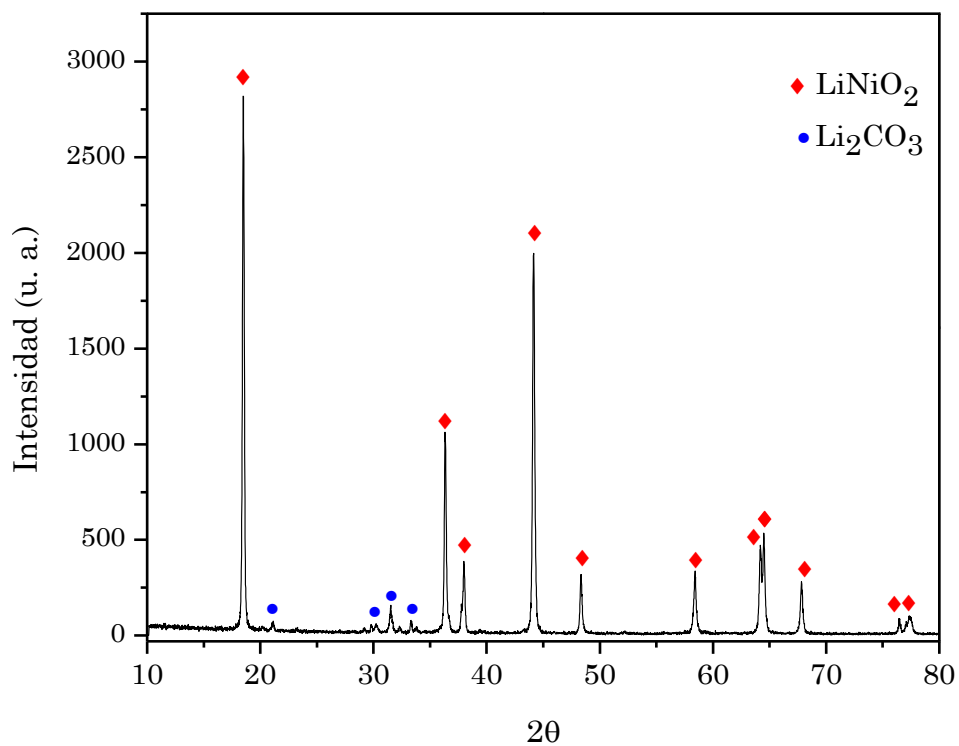


Figura 3.1 Difractograma obtenido para la muestra de  $\text{LiNiO}_2$

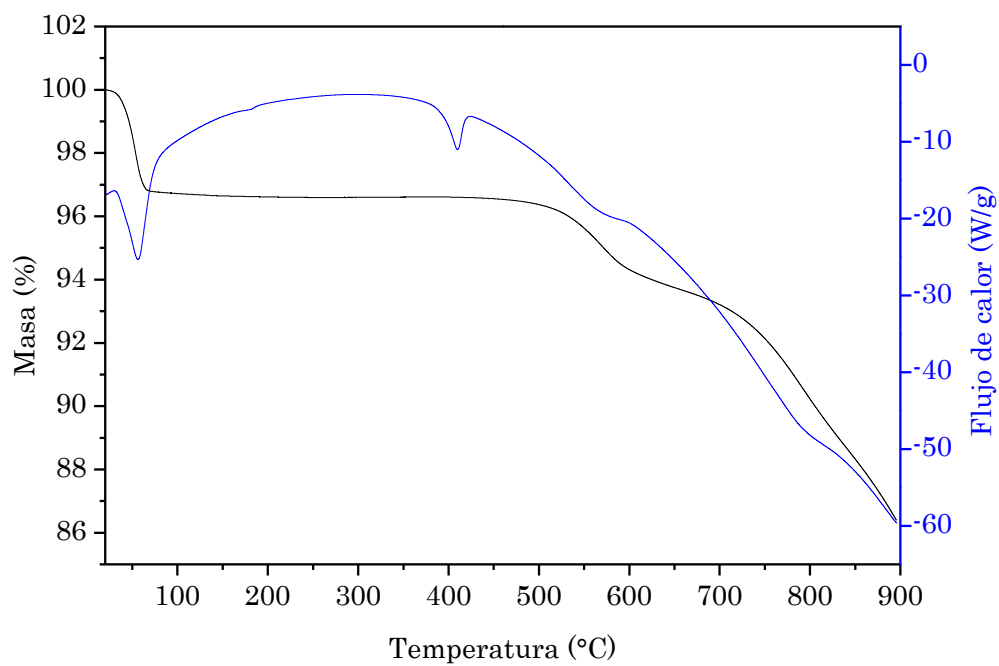


Figura 3.2 Termograma de SDT en flujo de  $\text{N}_2$

### 3.2.2 Determinación de área superficial

La isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para el material sintetizado, se muestra en la figura 3.3, de acuerdo con la clasificación IUPAC<sup>36</sup> ésta corresponde a una isoterma tipo II, típica para materiales no-porosos o macroporosos. El área superficial calculada de acuerdo al modelo BET fue de 1.3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. La baja área superficial obtenida se debe principalmente al método de síntesis empleado.

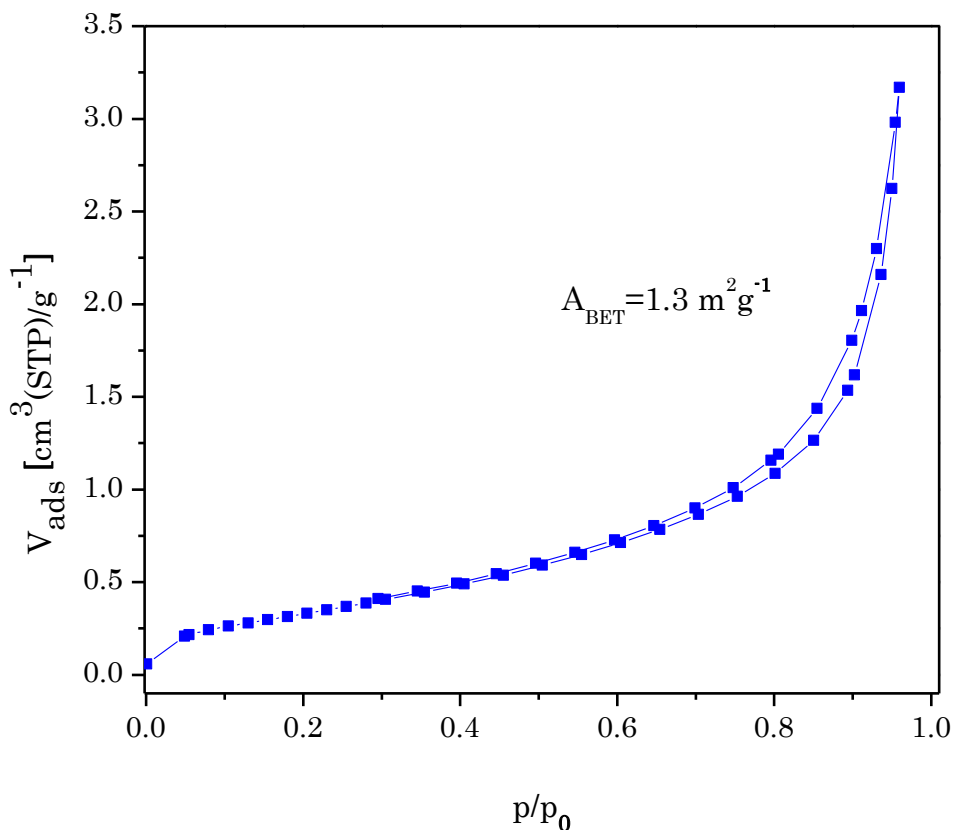


Figura 3.3 Isotherma de adsorción- desorción de N<sub>2</sub> para el LiNiO<sub>2</sub>

### 3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La caracterización microestructural-morfológica continuó mediante microscopía electrónica de barrido utilizando electrones retrodispersados. En la figura 3.4 se muestran las micrográficas de la muestra de niquelato de litio, en donde las partículas de LiNiO<sub>2</sub> forman agregados compactos en forma de cubos irregulares, con dos tamaños de partícula de alrededor de 100 nm y partículas de mayor tamaño de 200 a 500 nm (micrografía B).

Además, de acuerdo a la tonalidad de las zonas, es posible distinguir las fases presentes, de tal manera que para poder asociar las zonas claras y oscuras observadas en la micrografía A), se calculó el coeficiente de electrones retrodispersados<sup>14</sup>. Este coeficiente depende del número atómico, la ecuación que se emplea para el cálculo es la siguiente:

$$\eta = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4}\bar{Z}^2 + 8.3 \times 10^{-7}\bar{Z}^3 \quad (1)$$

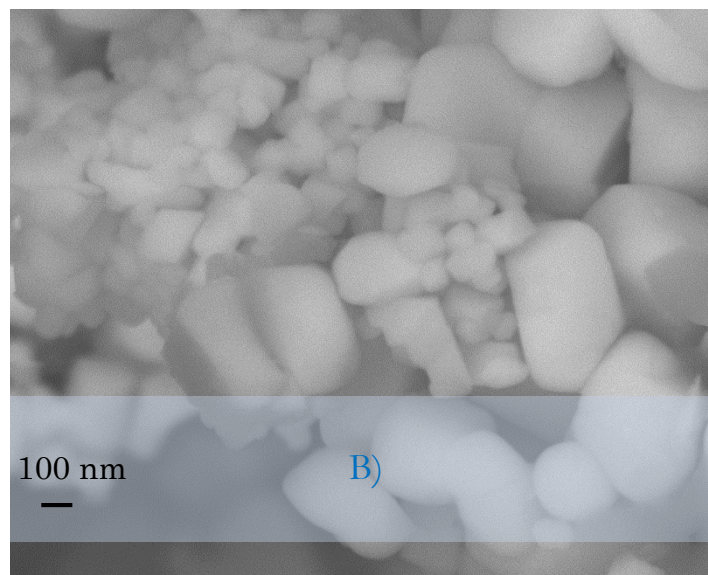
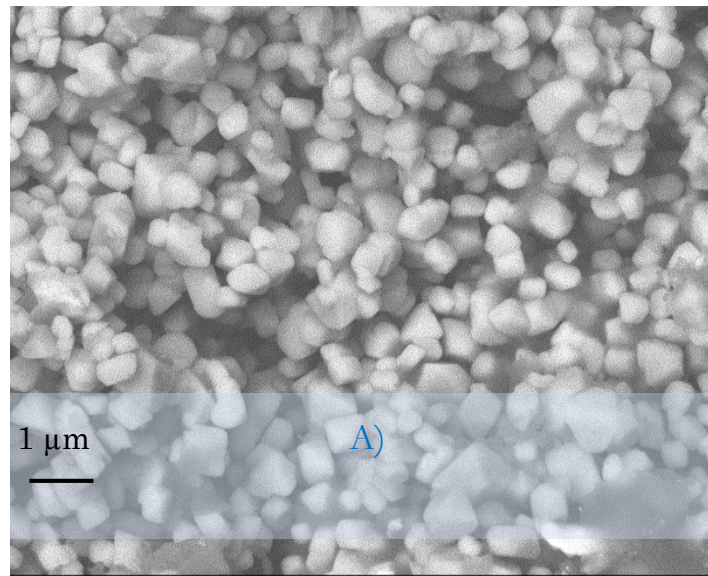
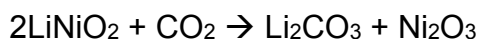


Figura 3.4 Micrografías obtenidas con electrones retrodispersados del LiNiO<sub>2</sub>

De acuerdo a los resultados de DRX las fases presentes son:  $\text{LiNiO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , por lo que se realizó el cálculo del número atómico promedio ( $\bar{Z}$ ) para cada fase, donde para  $\text{LiNiO}_2$   $\bar{Z} = 11.75$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   $\bar{Z} = 6$ . Posteriormente, empleando la ecuación (1) se determinaron los respectivos coeficientes para  $\text{LiNiO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con valores de  $\eta = 0.1382$  y  $\eta = 0.064$ , respectivamente. Esto es, la fase brillante o clara corresponde al  $\text{LiNiO}_2$  (mayor coeficiente) y la fase oscura es  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (menor coeficiente), siendo esto consistente con los resultados de DRX, ya que se observan las dos fases identificadas previamente.

### 3.3 Evaluación de $\text{LiNiO}_2$ para los procesos de captura de $\text{CO}_2$

Para estudiar la captura de  $\text{CO}_2$ , se usaron diferentes análisis termogravimétricos. Monitoreando los cambios de masa en los análisis isotérmicos y dinámicos, es posible inferir el comportamiento entre el cerámico sólido ( $\text{LiNiO}_2$ ) y el gas ( $\text{CO}_2$ ). La reacción de carbonatación teórica es:



Para este material se espera una capacidad de captura teórica máxima de 22.5% m de  $\text{CO}_2/\text{g}$  de  $\text{LiNiO}_2$  es decir, 5.12 mmol  $\text{CO}_2/\text{g}$   $\text{LiNiO}_2$ .

#### 3.3.1 Análisis termogravimétrico dinámico

En la Figura 3.5 se muestra el termograma dinámico de  $\text{LiNiO}_2$  en un flujo de  $\text{CO}_2$ . Al inicio hay un decremento en masa del 1.1% entre 30-200 °C que se asocia a un proceso de deshidratación superficial del niquelato de litio. En estudios previos de cerámicos alcalinos, se presenta este proceso de deshidratación ya que los elementos alcalinos son altamente higroscópicos<sup>16,23,25</sup>. Posteriormente, la ganancia de masa continúa hasta 850°C, donde es posible observar dos procesos principales:

1. Entre 200 y 450 °C la captura de  $\text{CO}_2$  obedece a un proceso de quimisorción superficial con una ganancia máxima de masa del 1.4%. Es decir, la quimisorción superficial es el resultado de la primera interacción entre el cerámico y el  $\text{CO}_2$ . Esta interacción es en la superficie de las partículas de  $\text{LiNiO}_2$ , donde las moléculas de gas reaccionan y saturan la superficie

inhibiendo otros sitios de captura, dando como resultado una captura lenta y poco significativa, de tal manera que esta captura lenta da lugar a la formación de un equilibrio entre el  $\text{CO}_2$  y  $\text{LiNiO}_2$  entre 350 y 450 °C, en donde la masa no aumenta.

- Entre 450 y 700 °C la captura de  $\text{CO}_2$  se asocia a procesos volumétricos, con una ganancia máxima de masa del 3%. En este proceso la quimisorción de  $\text{CO}_2$  ya no sólo es la superficie del material sino en el volumen del cerámico, donde el aumento de la temperatura promueve la difusión inter e intracristalina de litio favoreciendo así los procesos de captura de  $\text{CO}_2$  que se ven reflejados en el aumento de la masa ya que aumenta tres veces lo ganado en la captura superficial.

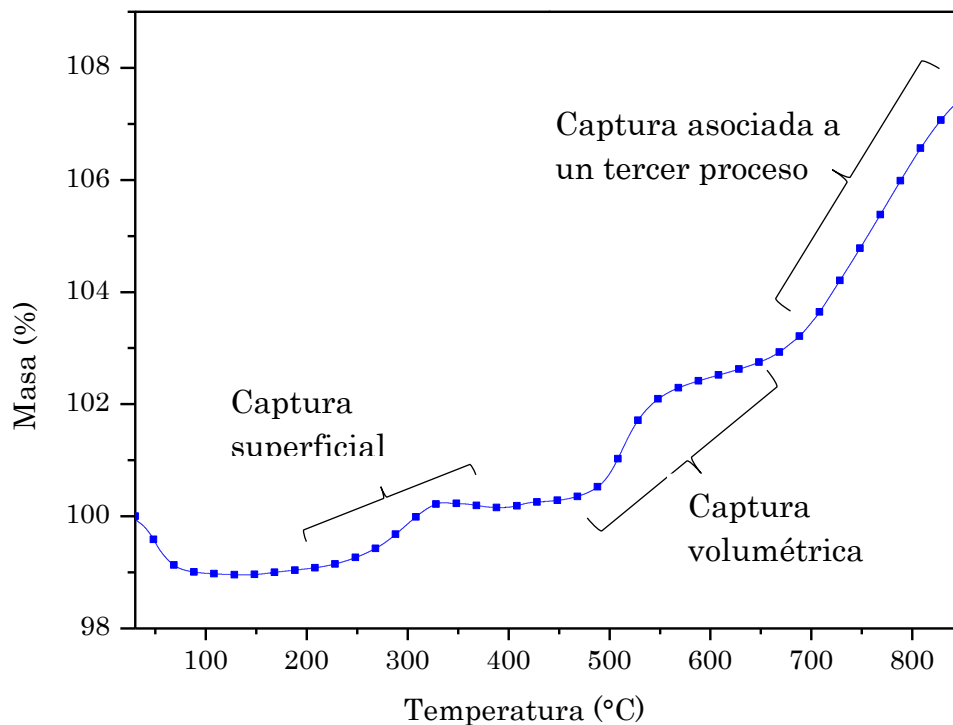


Figura 3.5 Termograma dinámico del  $\text{LiNiO}_2$  en flujo de  $\text{CO}_2$ .

En trabajos previos con cerámicas alcalinas ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{NaCoO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,<sup>13,16,21,23,25,42</sup>) la captura de  $\text{CO}_2$  de manera general presenta sólo

dos procesos principales: captura superficial y volumétrica. Sin embargo, en el niquelato de litio el comportamiento es distinto ya que se presenta un proceso extra, donde la captura aumenta más del doble de la captura volumétrica.

Cabe mencionar, que se ha reportado que la desorción de  $\text{CO}_2$  ocurre a diferentes temperaturas<sup>18</sup>, por ejemplo en el caso de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  la desorción de  $\text{CO}_2$  se presenta en  $540\text{ }^\circ\text{C}$ , para  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  y en el caso de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, en el caso de  $\text{LiNiO}_2$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  aún no presenta la desorción de  $\text{CO}_2$ , y la sublimación de litio no es evidente a pesar de la alta temperatura. Es decir, el  $\text{LiNiO}_2$  presenta un comportamiento particular por lo que se realizaron estudios complementarios para elucidar los procesos de captura de  $\text{CO}_2$  en este material, los resultados se presentaran posteriormente.

### 3.3.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos

Para complementar la evaluación de captura de  $\text{CO}_2$  y comprender de mejor manera el mecanismo de reacción se realizaron estudios isotérmicos entre  $400$  y  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, los productos de los análisis isotérmicos fueron caracterizados estructural y microestructuralmente.

En la figura 3.6 se observan las distintas isotermas realizadas en flujo de  $\text{CO}_2$  para el niquelato de litio. De manera general, todas las isotermas tienen comportamiento exponencial, y conforme aumenta la temperatura de la isoterma, la ganancia de masa es mayor, debido a que el aumento de temperatura favorece los procesos de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Además, estos análisis son consistentes con los tres procesos observados en el análisis dinámico ya que se pueden establecer tres principales intervalos de temperatura, a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se observa la captura superficial, entre  $500$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$  la captura volumétrica y después de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  un tercer proceso en donde la captura de  $\text{CO}_2$  aumenta de manera importante, lo cual se explica a continuación con más detalle.

La isoterma a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , muestra una ganancia de masa del  $1.7\%$ , asociada a un proceso de quimisorción superficial, este comportamiento se observó en el análisis dinámico (Figura 3.4), donde la captura a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  también es lenta y poco



significativa. Posteriormente, para 500 y 525 °C la ganancia máxima es muy similar entre ellas, de 4.7% y 4.8%, respectivamente. Para las isoterma de 600, 650 y 700°C la ganancia máxima de peso es: 5.5%, 5.8% 6.7% respectivamente. Las isoterma de 500 a 700 °C, son asociadas a procesos de quimisorción volumétrica, donde la ganancia de masa es mayor que en la captura superficial.

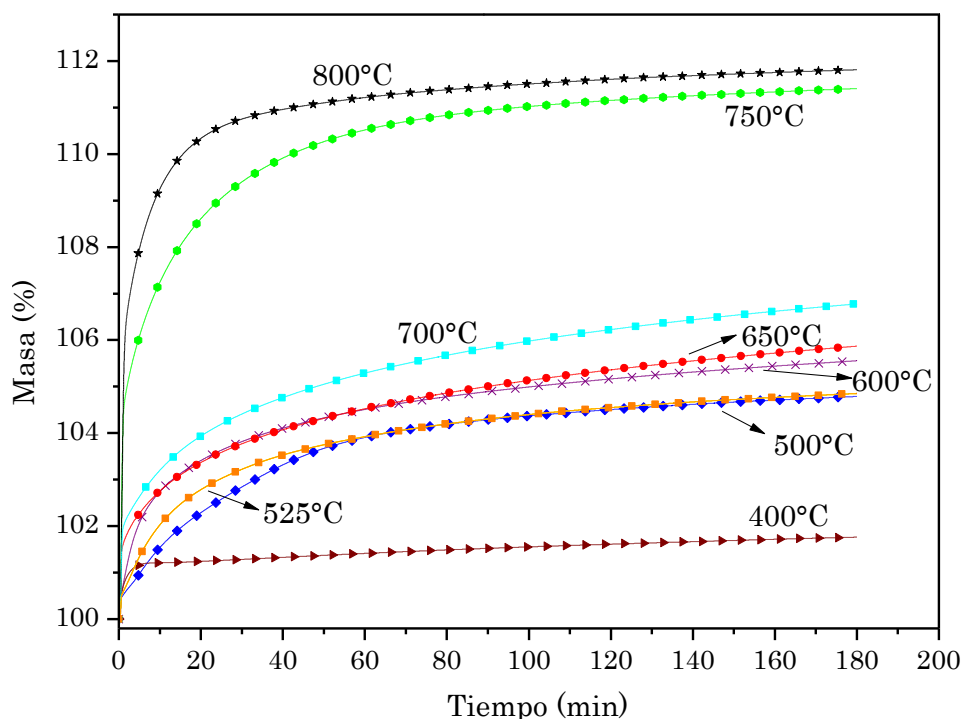


Figura 3.6 Análisis isotérmicos en flujo de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas para el LiNiO<sub>2</sub>.

Además, la captura de CO<sub>2</sub> se ve favorecida con el aumento de la temperatura, siendo este comportamiento consistente con el observado en la figura 3.5. En el caso de las isoterma de 750 y 800 °C, hay un repunte en la ganancia de masa, teniendo como valores máximos 11.4 y 11.8 %, comportamiento que también se observó en el análisis dinámico, donde la captura aumenta de manera importante con respecto a los otros dos procesos de captura. En estos experimentos se puede observar que la ganancia de masa está en función de la temperatura, siendo para la mayor temperatura (800°C) el valor máximo de captura, además después de tres

horas de análisis en ninguna isoterma se observa desorción de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, en los primeros segundos de reacción el comportamiento es un poco distinto, en la Figura 3.7 se muestran los análisis isotérmicos en el primer minuto de reacción. Por ejemplo, en la isoterma a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , al principio presenta poca capacidad de captura, pero después 40 segundos la captura es similar a las isotermas de  $500$  y  $525\text{ }^\circ\text{C}$ . En la isoterma a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  en los primeros 20 segundos de reacción la captura es mayor que en la isoterma de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , pero al cabo de un minuto la captura a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  es mayor. Así mismo, este comportamiento se repite en la isoterma a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que en los primeros 30 segundos de reacción la captura es mayor que en la isoterma de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Este comportamiento en el primer minuto de reacción se asocia a un proceso de sinterización en las partículas del  $\text{LiNiO}_2$  que dificulta los procesos de captura en los primeros segundos de reacción.

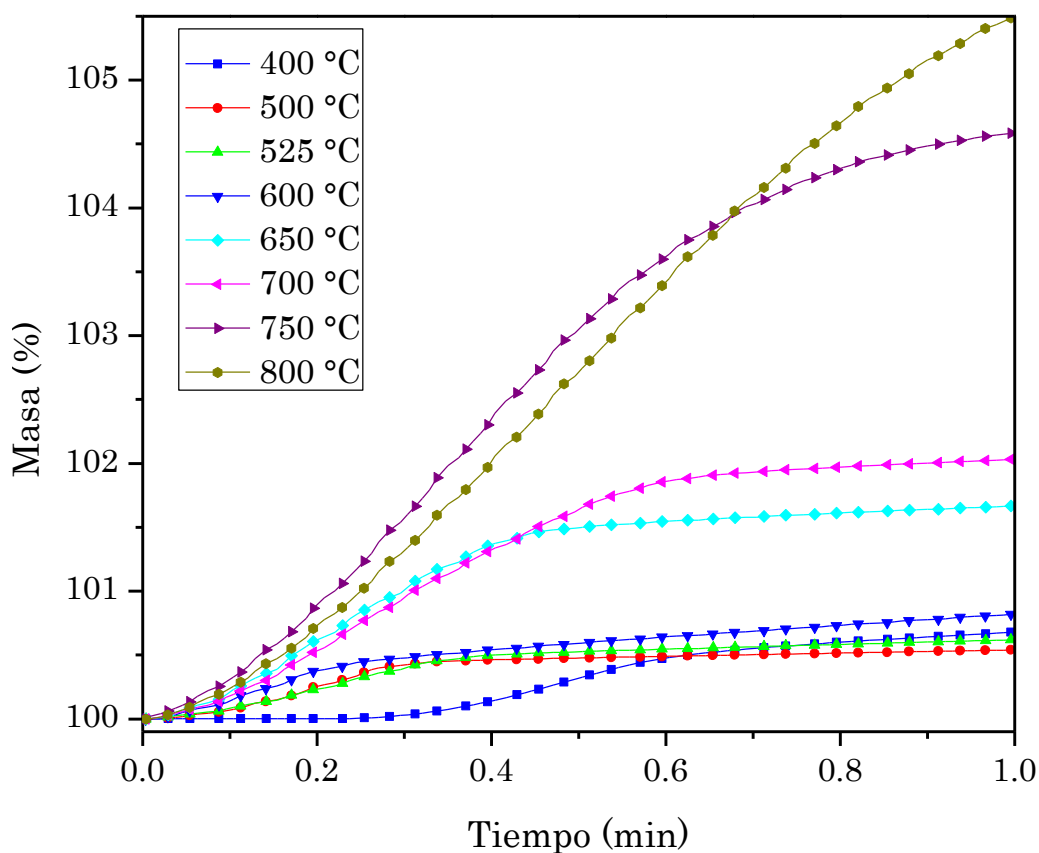


Figura 3.7 Análisis isotérmicos en flujo de  $\text{CO}_2$  a tiempos cortos de  $\text{LiNiO}_2$

Recordemos que la primera interacción se da en la superficie, al estar estas partículas sinterizadas la captura se hace más lenta ya que la superficie del material cambia con el proceso de sinterización que además se intensifica según el aumento de temperatura, dando como resultado el cruce de algunas isotermas.

### 3.4 Caracterización de los productos de las reacciones isotérmicas

Para continuar con el estudio de la captura de CO<sub>2</sub> en el niquelato de litio y tratar de comprender los procesos involucrados, los productos de los análisis termogravimétricos isotérmicos fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja.

#### 3.4.1 Difracción de rayos-X

La figura 3.8 muestra los difractogramas obtenidos para los productos de las isotermas a las diferentes temperaturas de estudio y el difractograma de LiNiO<sub>2</sub>, con fines comparativos. En todos los productos, se forman diferentes fases no estequiométricas del LiNiO<sub>2</sub>, así como dos subproductos: óxido de níquel (II) (NiO) y carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Todas las fases fueron identificadas mediante la base JCPDS (Joint Compounds Powder Diffraction Standards, por sus siglas en inglés).

En estudios previos del niquelato de litio (principalmente utilizado en experimentos de electroquímica) las vacancias de litio dan lugar a la formación de fases no estequiométricas, por lo que para estabilizar la estructura algunos iones de Ni<sup>3+</sup> migran hacia los sitios de Li<sup>+</sup>, para la posterior reducción de Ni<sup>3+</sup> a Ni<sup>2+</sup> <sup>27,28</sup>. De manera general las fases no estequiométricas se escriben de la siguiente manera: (Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)(NiO<sub>2</sub>), donde x representa las vacancias de litio y la cantidad de Ni<sup>2+</sup> presente en la estructura.

Esto puede explicarse según los radios iónicos para coordinación octaédrica: Ni<sup>3+</sup> r=0.60 Å, Ni<sup>2+</sup> r=0.7 Å, Li<sup>+</sup> r=0.74 Å. Los iones Li<sup>+</sup> son remplazados por iones Ni<sup>3+</sup>, por lo que la estructura no será lo suficientemente estable y probablemente sufra de una contracción de celda, por lo tanto ocurre una reducción de Ni<sup>3+</sup> a Ni<sup>2+</sup>, donde este último ion tiene un radio con un valor más cercano al de Li<sup>+</sup>, dándole una mayor

estabilidad a la estructura y además manteniendo el principio de electroneutralidad en la red cristalina <sup>27,28</sup>.

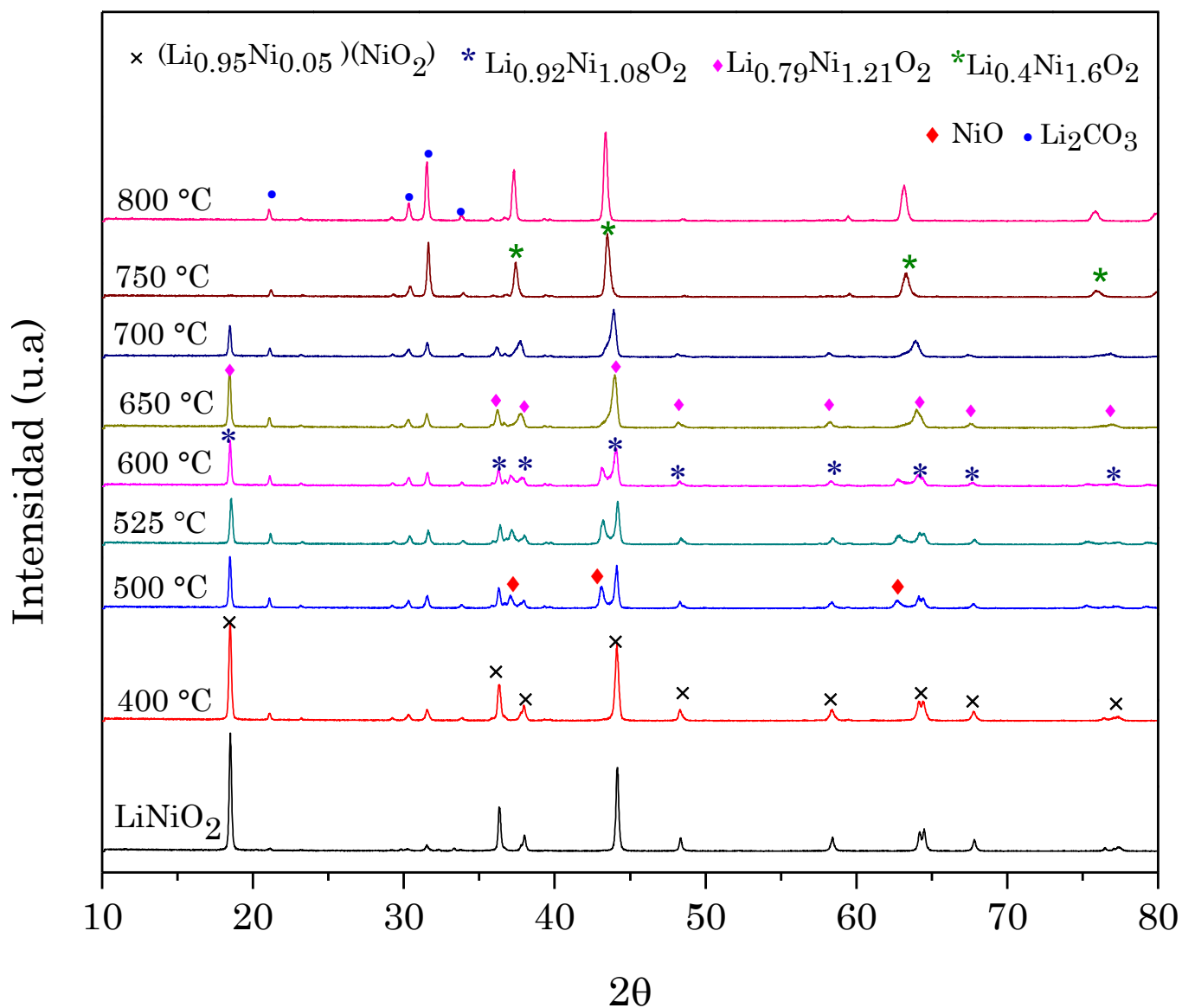


Figura 3.8 Difractogramas de los productos de los análisis termogravimétricos isotérmicos.

En 400°C se observa la formación de la fase  $(\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})(\text{NiO}_2)$  que fue identificada con la ficha 01-085-1978 de la base JCPDS y de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  identificada con la ficha 00-022-1141. La reacción química entre niquelato de litio y dióxido de carbono forma

carbonato de litio, esto ocasiona vacancias de litio en la estructura de  $\text{LiNiO}_2$  y por lo tanto el cerámico original adopta esta nueva fase no estequiométrica.

En las isoterma de 500 y 525 °C, ocurre la formación de tres productos, la fase no estequiométrica  $(\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})(\text{NiO}_2)$  que fue identificada con la ficha 01-085-1978 de la base JCPDS, con una disminución en la intensidad de los picos, por el contrario los picos del carbonato de litio (Ficha 00-022-1141) se hacen más intensos y aparecen nuevos picos que corresponde al óxido de níquel (II) identificado con la ficha 01-089-3080 (Figura 3.9).

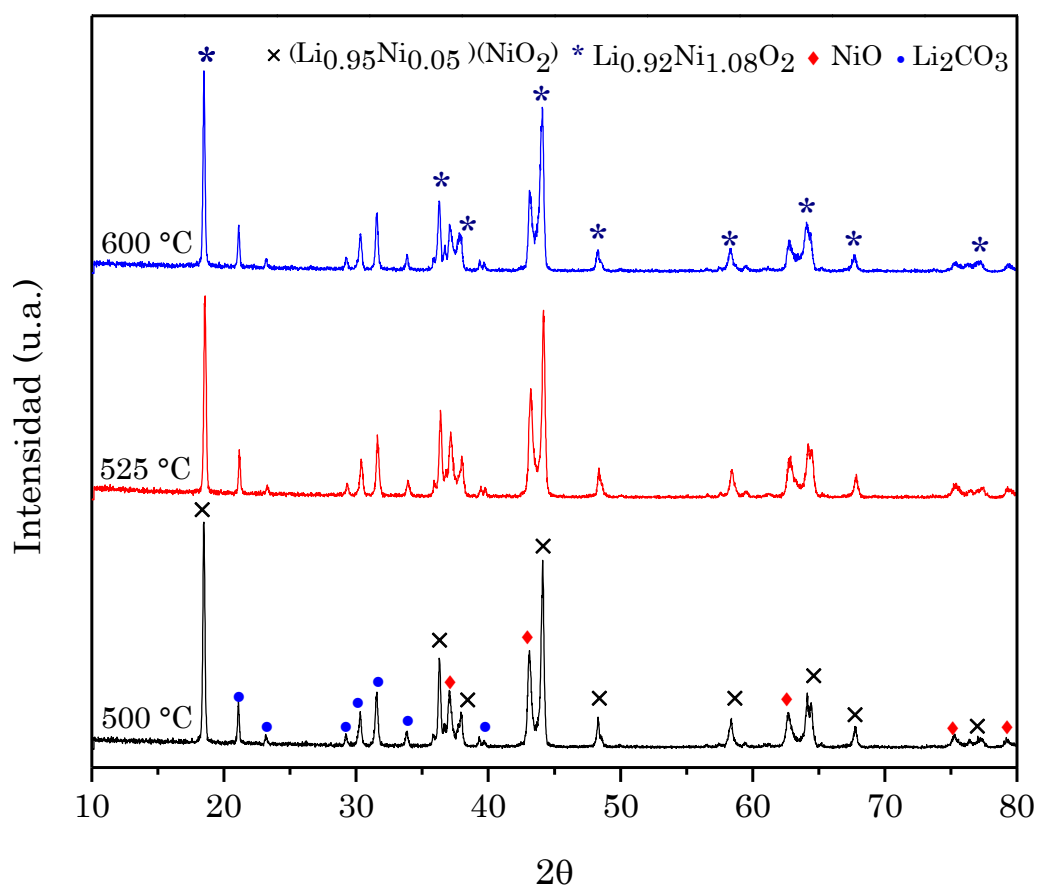


Figura 3.9 Difractogramas de los productos isotérmicos de 500 a 600 °C

En la Figura 3.10, se muestra la comparación entre  $\text{NiO}$  indexado a la ficha 03-065-6920 y el difractograma obtenido para la isoterma de 500 °C donde se identifica la

presencia de NiO, se observa un ligero desplazamiento hacia la derecha de los picos correspondientes al NiO en el producto isotérmico con respecto al difractograma de NiO, lo cual indica que hay una contracción en la celda de la estructura del NiO formado. Esta contracción se presenta en el NiO de las isoterma de 500, 525 y 600°C.

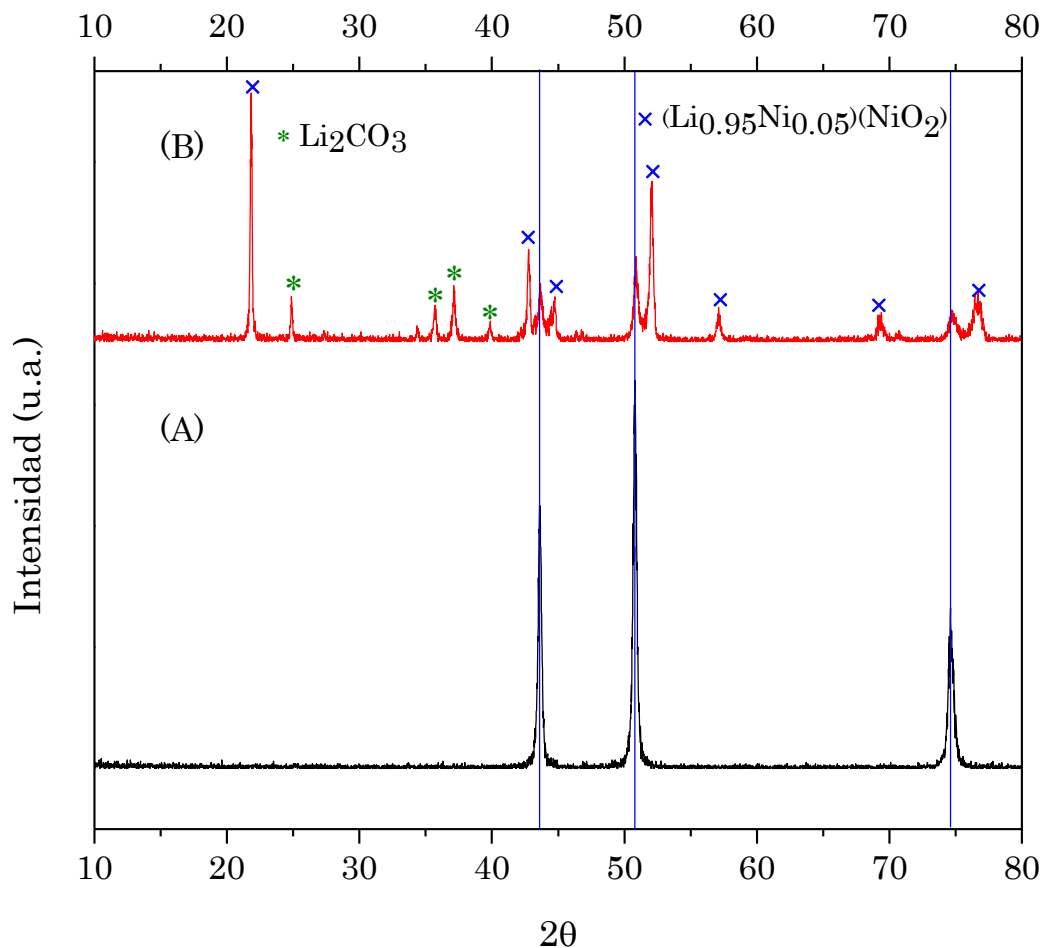


Figura 3.10 Comparación entre el patrón de difracción de NiO (A) y el difractograma del producto isotérmico a 500 °C en flujo de  $\text{CO}_2$  (B).

La contracción de la estructura cristalina de NiO se debe a que probablemente hay vacancias en la red, esto es consistente con la idea planteada anteriormente, ya que como se dijo algunos iones  $\text{Ni}^{3+}$  que migran forman  $\text{NiO}^{27,28}$ , y otros iones se encargan de estabilizar la estructura, por lo que solo una pequeña cantidad forma

NiO ocasionando vacancias en la estructura cristalina y por lo tanto una contracción en la celda.

A temperaturas elevadas hay una mayor deficiencia de litio por lo que habrá más iones migrando para estabilizar la estructura, de tal manera que los iones de  $\text{Ni}^{3+}$  una vez desprendidos de la red formen NiO. Recordemos que estamos en una atmosfera reductora rica de  $\text{CO}_2$ , donde es totalmente posible la formación de este óxido NiO y no el óxido  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , ya que una vez desprendido el níquel de la red inmediatamente se reduce, dando como resultado el óxido de níquel (II) y no el óxido (III) que se esperaba se formara teóricamente.

En la isoterma a  $600^\circ\text{C}$ , se observa la formación de una nueva fase no estequiométrica  $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{1.08}\text{O}_2$  identificada con la ficha 01-088-1604, así como un ligero aumento en la intensidad de los picos del carbonato de litio (Ficha 00-022-1141), y una disminución en la intensidad de los picos del NiO (ficha 01-089-3080) (Figura 3.9). Debido a que existe un aumento en las vacancias de litio, los iones  $\text{Ni}^{2+}$  del óxido de níquel podrían estar regresando nuevamente a la estructura del niquelato de litio para estabilizarla<sup>27,28</sup>, por lo que se observa una disminución de los picos de NiO.

En las isotermas de  $650$  y  $700^\circ\text{C}$ , se observa una nueva una nueva fase no estequiométrica  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$  identificada con la Ficha 01-089-3602, un ligero aumento en la intensidad de los picos del carbonato de litio, y ya no se observan de manera clara los picos correspondientes al NiO (Figura 3.11), lo que se puede observar es un ensanchamientos en los picos de  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$  en aproximadamente  $38$ ,  $44$  y  $64^\circ$ , que son las señales que se encontraban a lado de las señales del NiO. Lo que nos lleva a pensar que hay aún pequeñas trazas de NiO que ocasionan el ensanchamiento de estas señales, ya que los picos característicos de las diferentes fases no estequiométricas ( $38^\circ$  y  $44^\circ$ ) se van desplazando a la izquierda conforme aumenta la temperatura por lo que ocurre un traslape entre las señales de NiO y las fases no estequiométricas que ocasionan el ensanchamiento de la señal.

El NiO tiene un alto punto de fusión (1984 °C), por lo que a estas temperaturas no puede ocurrir sublimación de este, de modo que la disminución en las señales de NiO se asocia a que el NiO está migrando hacia la estructura de la fase no estequiométrica de LiNiO<sub>2</sub>. Es decir, el número de vacancias de litio en la nueva fase Li<sub>0.79</sub>Ni<sub>1.21</sub>O<sub>2</sub> ha aumentado por lo que los iones Ni<sup>2+</sup> del NiO regresan a la red de la fase Li<sub>0.79</sub>Ni<sub>1.21</sub>O<sub>2</sub> para darle estabilidad y ocupar las vacancias de litio ocasionadas por la captura de CO<sub>2</sub>, y por esta razón ya no se observan señales para el óxido de níquel con la misma intensidad que en las isotermas de menor temperatura.

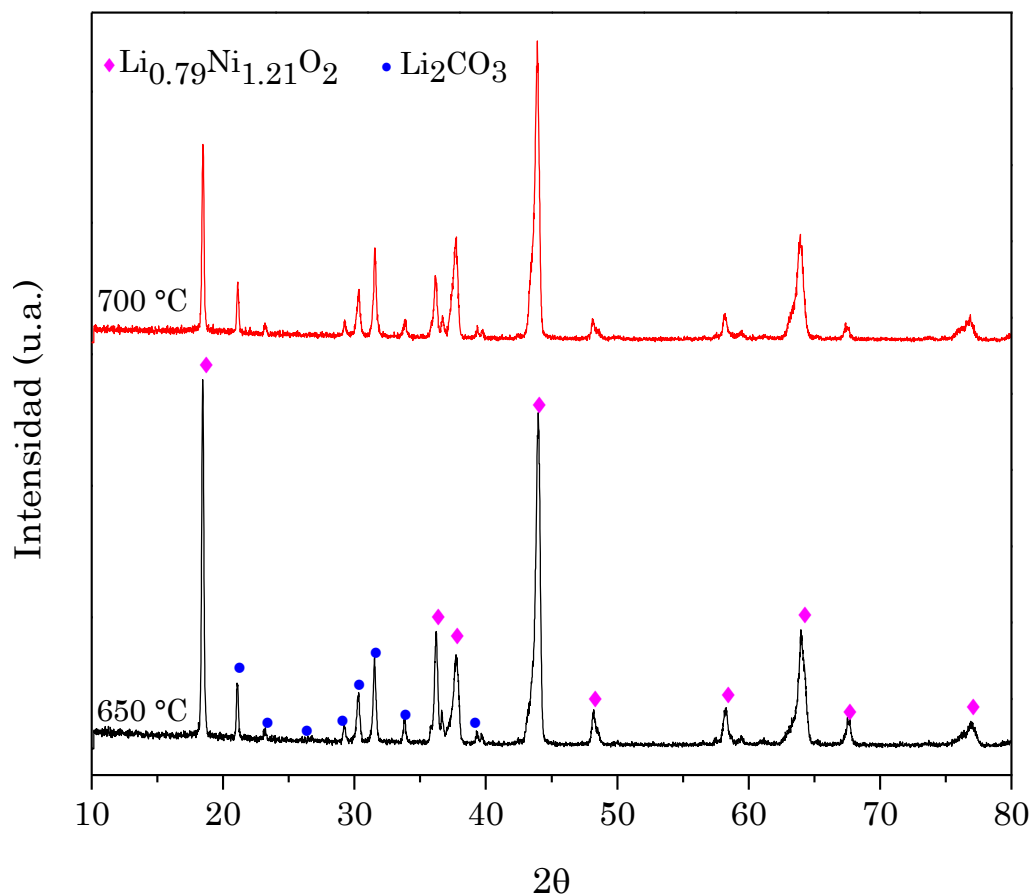


Figura 3.11 Difractogramas de los productos isotérmicos a 650 y 700 °C, en flujo de CO<sub>2</sub>.



En las isotermas de 750 y 800 °C, observamos la formación de una nueva fase no estequiométrica  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$  identificada con la ficha 01-081-0095, y un aumento muy considerable en los picos del carbonato de litio (Figura 3.12). El niquelato de litio tiene estructura romboedral hasta la temperatura de 750 °C donde cambia a una estructura cúbica, según los resultados de DRX.

La captura de  $\text{CO}_2$  se ve reflejada en el aumento en la intensidad de los picos de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , es decir cuanto mayor es la captura hay una mayor formación de carbonato de litio. En la tabla 3.1 se muestran datos del área bajo la curva de los picos de carbonato de litio para las diferentes isotermas. Observamos que el área aumenta conforme aumenta la temperatura de la isoterma, siendo consistente con la ganancia máxima de masa observada en los análisis isotérmicos.

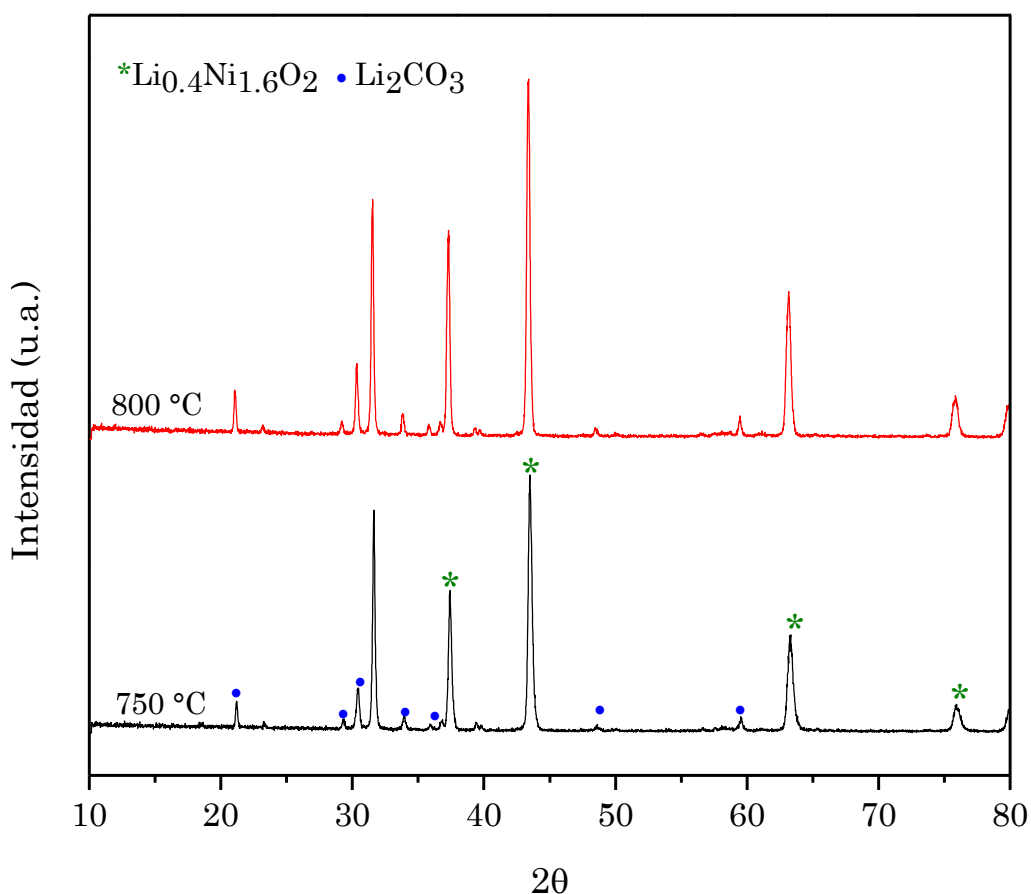


Figura 3.12 Difractogramas de los productos isotérmicos a 750 y 800 °C, en flujo de  $\text{CO}_2$ .

Tabla 3.1. Área bajo la curva de los picos de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para las diferentes isotermas en flujo de  $\text{CO}_2$ .

Isoterma [°C]	Área bajo la curva de los diferentes picos de $\text{Li}_2\text{CO}_3$								Área Total [Cps]
	20.5°	23°	29°	30°	31°	33.5°	49°	59°	
400	0.305	0.108	0.141	0.353	0.574	0.172			1.653
500	0.410	0.149	0.153	0.387	0.596	0.180			1.875
525	0.376	0.155	0.169	0.449	0.585	0.160			1.894
600	0.404	0.131	0.204	0.44	0.657	0.212			2.048
650	0.404	0.115	0.194	0.491	0.697	0.229			2.130
700	0.385	0.142	0.141	0.464	0.744	0.221			2.097
750	0.301	0.123	0.192	0.607	2.184	0.242	0.130	0.131	3.910
800	0.45	0.119	0.167	0.758	2.273	0.28	0.133	0.201	4.381

Por lo tanto, existe una relación entre la cantidad de litio en las diferentes fases no estequiométricas y la captura, ya que como resultado de la captura de  $\text{CO}_2$  se forman nuevas fases no estequiométricas de niquelato de litio. En la Figura 3.13 se muestra un gráfico de la evolución de la cantidad de litio en las diferentes fases no estequiométricas y la captura máxima de  $\text{CO}_2$  en las diferentes isotermas realizadas. Es posible observar que a mayores temperaturas la captura es mayor y la nueva fase no estequiométrica contiene menor cantidad de litio.

A pesar de la disminución de litio en las fases no estequiométricas, la captura sigue aumentando además de ser favorecidos por el aumento en la temperatura, son favorecidos por la difusión de Li en el  $\text{LiNiO}_2$  y/o en las fases no estequiométricas formadas. Se ha reportado que el coeficiente de difusión de litio ( $\widetilde{D}_{\text{Li}}$ ) es mayor en función de la disminución del contenido de litio en el niquelato de litio <sup>43</sup>, por ejemplo en  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  donde  $x=0.92$ ,  $\widetilde{D}_{\text{Li}} = 7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  pero cuando  $x=0.6$  el coeficiente de difusión es mayor,  $\widetilde{D}_{\text{Li}} = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Es decir, el aumento en el coeficiente de difusión a menor contenido de litio, favorece los procesos de captura de  $\text{CO}_2$  a pesar del bajo contenido de litio. Por lo tanto, se tiene una relación inversamente proporcional entre la captura máxima de  $\text{CO}_2$  y la cantidad de litio presente en las nuevas fases no estequiométricas formadas.

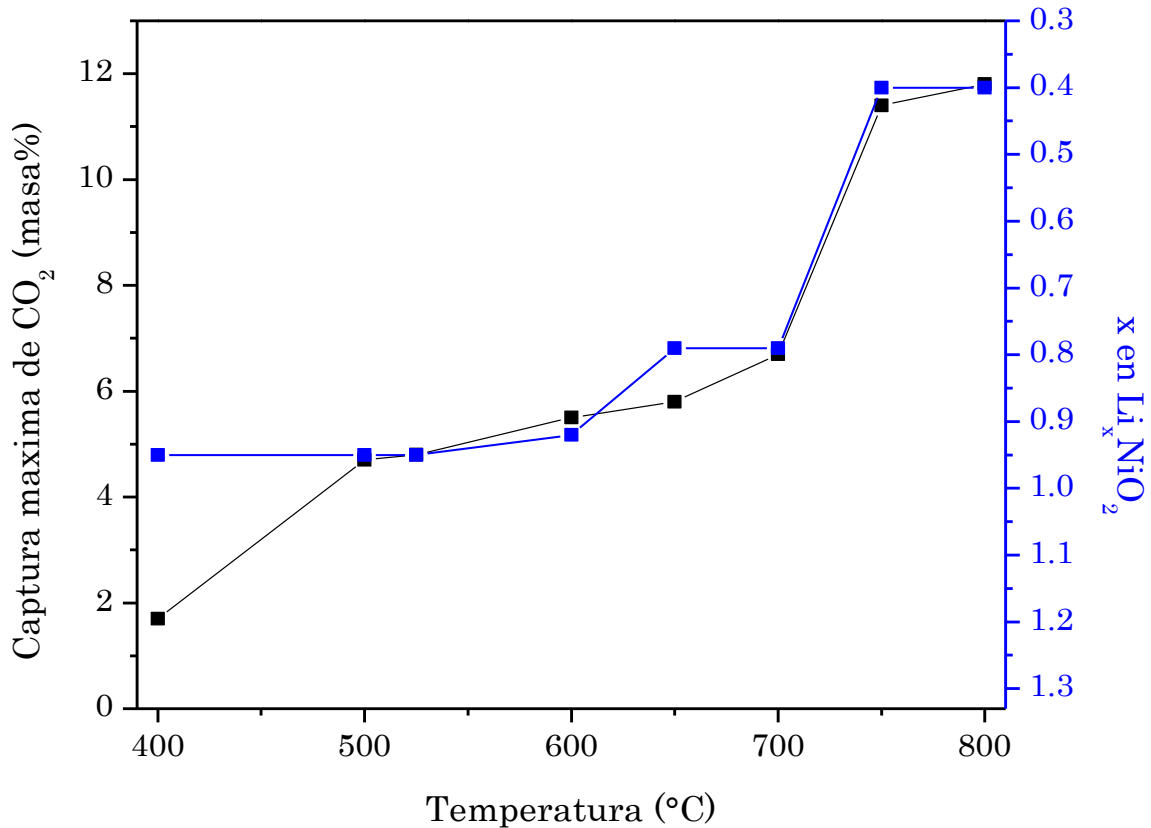


Figura 3.13 Evolución de la cantidad de litio en las fases no estequiométricas y la captura máxima de CO<sub>2</sub>

En resumen, los productos de los procesos de captura son:

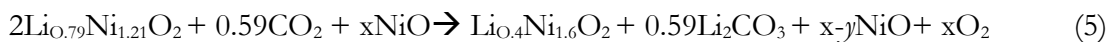
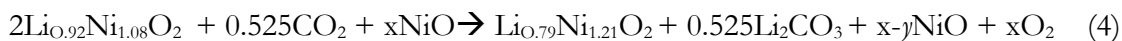
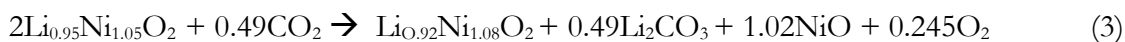
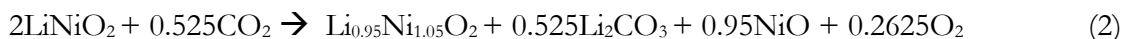
- Fases no estequiométricas de niquelato de litio, dependientes de las vacancias de litio, donde a mayor temperatura la cantidad de litio en la nueva fase formada disminuye.
- Carbonato de litio
- Óxido de níquel entre 500-600 °C

Por lo que se propone un mecanismo de reacción de “Delitificación-carbonatación” resultado de los procesos de captura de CO<sub>2</sub> en el LiNiO<sub>2</sub>:

La reacción general que ocurre en las diferentes isoterms es:



Considerando reacciones consecutivas:



Donde  $y$  representa la cantidad de iones  $\text{Ni}^{2+}$  que provienen de  $\text{NiO}$  suponiendo una cantidad  $x$  de  $\text{NiO}$  formado en las reacciones anteriores que actúa como reactivo. Esta cantidad  $y$  migra nuevamente a la estructura del niquelato de litio no estequiométrico para darle estabilidad. Aunque experimentalmente en las reacciones 4 y 5, de acuerdo con la caracterización por DRX no se observa de manera clara la formación de  $\text{NiO}$ , esto sugiere que probablemente la cantidad de  $\text{NiO}$  formado es muy pequeña y debido a la sensibilidad del equipo de DRX no se aprecian las señales del  $\text{NiO}$ .

#### 3.4.1.1 *Análisis de las transiciones de fase debido a los procesos de captura de $\text{CO}_2$*

De acuerdo con los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de los productos isotérmicos, hay diferentes transiciones de fase en el niquelato de litio ya que se forman diferentes fases no estequiométricas. Para corroborar la formación de dichas fases, asociadas hasta este momento a los procesos de captura de  $\text{CO}_2$ , se realizaron dos nuevos análisis térmicos de  $\text{LiNiO}_2$ . Se llevaron a cabo dos análisis térmicos simultáneos de TG y DSC (este experimento es conocido comúnmente como SDT por su abreviación en inglés). Estos análisis se realizaron en atmósfera de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ , para determinar si las transiciones de fase se deben a los procesos de captura de  $\text{CO}_2$  o si sólo se deben a un efecto de la temperatura. En la figura 3.14 se muestra los análisis SDT en flujo de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ , en ambos se grafica el porcentaje de masa y el flujo de calor.

En el análisis en flujo de N<sub>2</sub>, en aproximadamente 90 °C se observa un proceso endotérmico y un decremento en la masa, correspondientes al proceso de deshidratación. En 400 °C, se observa un pico que corresponde a aún proceso endotérmico, en este proceso no hay cambio en la masa por lo que se asocia a una transición de fase, esta transición de fase también se observa en el análisis en flujo de CO<sub>2</sub>. En aproximadamente 575 °C hay un insipiente pico endotérmico y un decremento en la masa hasta 900 °C asociados con el proceso de descarbonatación.

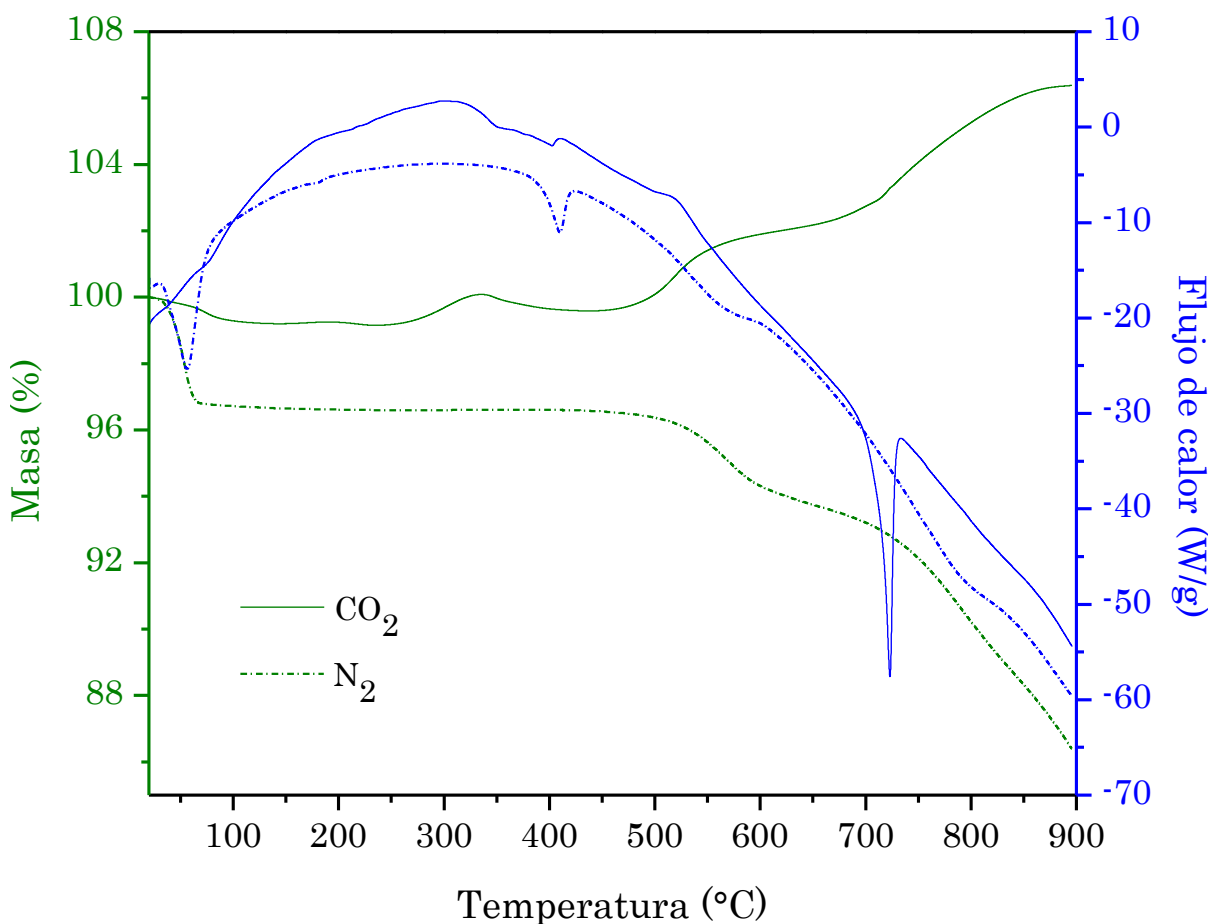


Figura 3.14 Termograma del SDT en flujo de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

En el SDT en flujo de CO<sub>2</sub> (Figura 3.14), el termograma (línea verde continúa) es similar al termograma dinámico que se presentó anteriormente (Figura 3.5), sólo se observa una diferencia a 400 °C, en donde hay una pérdida de masa y un pequeño pico endotérmico, asociados a la transición de fase observada en la caracterización por DRX a 400°C en donde se da la formación de la primera fase no estequiométrica Li<sub>0.95</sub>Ni<sub>1.05</sub>O<sub>2</sub>. Después se establece un equilibrio entre el CO<sub>2</sub> y el LiNiO<sub>2</sub> que se asocia a la captura superficial. En 725 °C, se observa un pico de gran intensidad, asociado a un proceso endotérmico, que definitivamente se trata del cambio que hay en la estructura cristalina. De acuerdo con los resultados de DRX LiNiO<sub>2</sub> y todas las fases no estequiométricas hasta 700 °C tienen un estructura romboedral y a 750 y 800 °C la estructura es cúbica. Por lo que la transición debe presentarse entre 700 y 750 °C, de tal manera que este pico a 725 °C es debido al cambio en la estructura cristalina que va de una estructura romboedral a un estructura cúbica. Esta transición no se observó en el SDT en flujo de nitrógeno, por lo que el cambio en la estructura se debe a los procesos de captura de CO<sub>2</sub>.

Si bien es cierto que el SDT en flujo de CO<sub>2</sub> no muestra cambios en el flujo de calor para cada fase estequiométrica identificada en DRX, es un hecho que estas transiciones son causadas por la pérdida de litio que se relaciona directamente con la captura de CO<sub>2</sub>, estos procesos tal vez no involucren grandes cambios energéticos por lo que no se ven reflejados en el SDT. El cambio más significativo observado en estos análisis es el cambio de estructura cristalina.

La estructura cúbica del niquelato de litio tiene un empaquetamiento más compacto a la estructura romboedral y algunos la consideran una estructura inactiva, a pesar de esto, cuando ocurre la transición de fase a 725 °C, hay un reordenamiento total de todos los iones, el plano de litios (003) presente en la estructura romboedral desaparece en la estructura cúbica. De tal manera que todos los litios presentes en ese plano quedan expuestos y al estar en una atmosfera saturada de CO<sub>2</sub> se favorece la captura, aún a pesar estar a temperatura la sublimación de Li esta no se favorece. Cabe mencionar que tampoco se observa la desorción de CO<sub>2</sub> (Figura

3.5), energéticamente resulta más favorable la formación del carbonato de litio, ya que el equilibrio se desplaza a la formación de este producto.

La formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se favorece tanto con este desprendimiento de iones  $\text{Li}^+$ , que si observamos con detenimiento la isoterma a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  con la fase  $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$  (previa al cambio de estructura cristalina) y la isoterma a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  con fase la  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$  (posterior al cambio en la estructura cristalina), es posible notar que con sólo  $50\text{ }^\circ\text{C}$  de diferencia, el contenido de litio ha disminuido prácticamente a la mitad de una isoterma a otra, esto se ve reflejado en la captura de  $\text{CO}_2$ , ya que la ganancia máxima para la isoterma posterior al cambio de estructura cristalina aumenta de manera considerable, teniendo valores de  $6.7\%$  y  $11.4\%$  para  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Por lo que tomando en cuenta todos estos fenómenos es posible asociar con seguridad que este cambio en la estructura cristalina favorece de manera importante los procesos de captura de  $\text{CO}_2$ . Resumiendo, el niquelato de litio como captor de  $\text{CO}_2$  presenta tres principales procesos: Captura superficial, captura volumétrica y captura debida al cambio en la estructura cristalina.

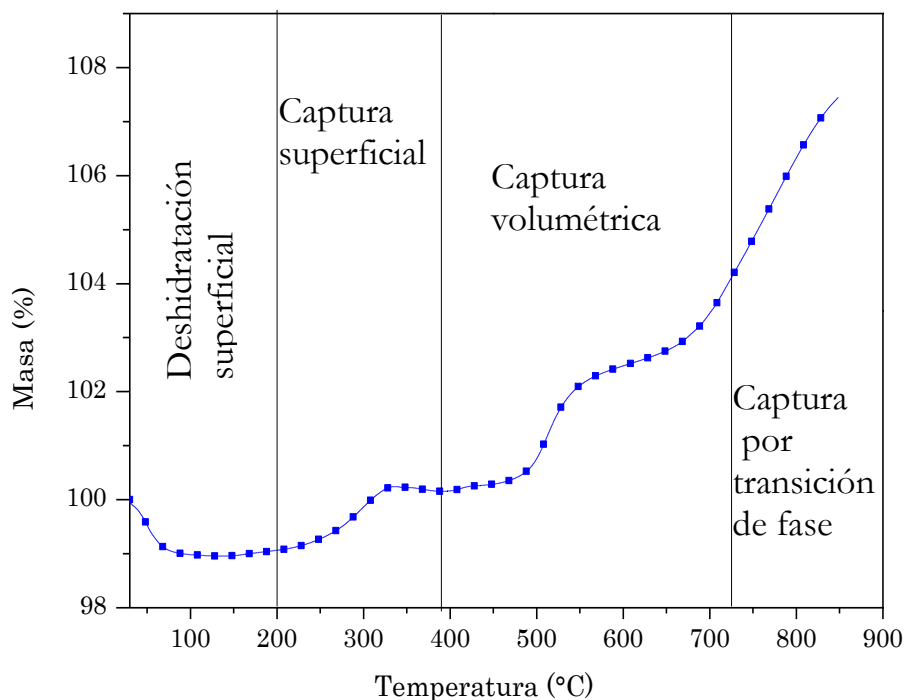


Figura 3.15 Procesos asociados a la captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{LiNiO}_2$

### 3.4.2 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Continuando con la caracterización estructural de los productos isotérmicos, se realizó espectroscopía infrarroja (FTIR), en la figura 3.16 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para los productos de los análisis termogravimétricos isotérmicos, así como el espectro de infrarrojo de la muestra inicial de  $\text{LiNiO}_2$  para poder comparar la evolución de los diferentes productos.

Se ha reportado que las bandas para  $\text{LiNiO}_2$  son las correspondientes a las vibraciones Ni-O en  $1430$  y  $869\text{ cm}^{-1}$ , las frecuencias para las vibraciones del enlace Li-O en huecos octaédricos se encuentran en  $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ <sup>27</sup>. Para el NiO la banda característica se observa en  $1500\text{ cm}^{-1}$  y las bandas del carbonato de litio se observan en  $500, 850, 1430\text{ cm}^{-1}$ .

Para la isoterma de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , se observan las bandas de carbonato de litio y la banda correspondiente al NiO, hecho que no se observó en DRX. La técnica FTIR es más sensible y detecta la presencia de la pequeña formación de NiO. En la figura 3.17 podemos observar el espectro de FTIR, de la isoterma de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y se puede apreciar mejor las bandas del carbonato de litio y el óxido de níquel, donde la banda de NiO forma un hombro en la banda aproximada a  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del metal con el oxígeno. En las isotermas de  $500$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se observan las mismas fases.

Las bandas del niquelato de litio se encuentran en la misma zona del carbonato de litio por lo tanto, estas fases sólo pueden ser diferenciadas mediante la banda de  $500\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Dicha banda se observa en todos los productos y la intensidad de la banda aumenta conforme aumenta la temperatura, reforzando los resultados de los difractogramas de rayos-X, que a mayor temperatura hay mayor cantidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Así como el hecho de que el NiO, sólo está presente entre  $400$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .



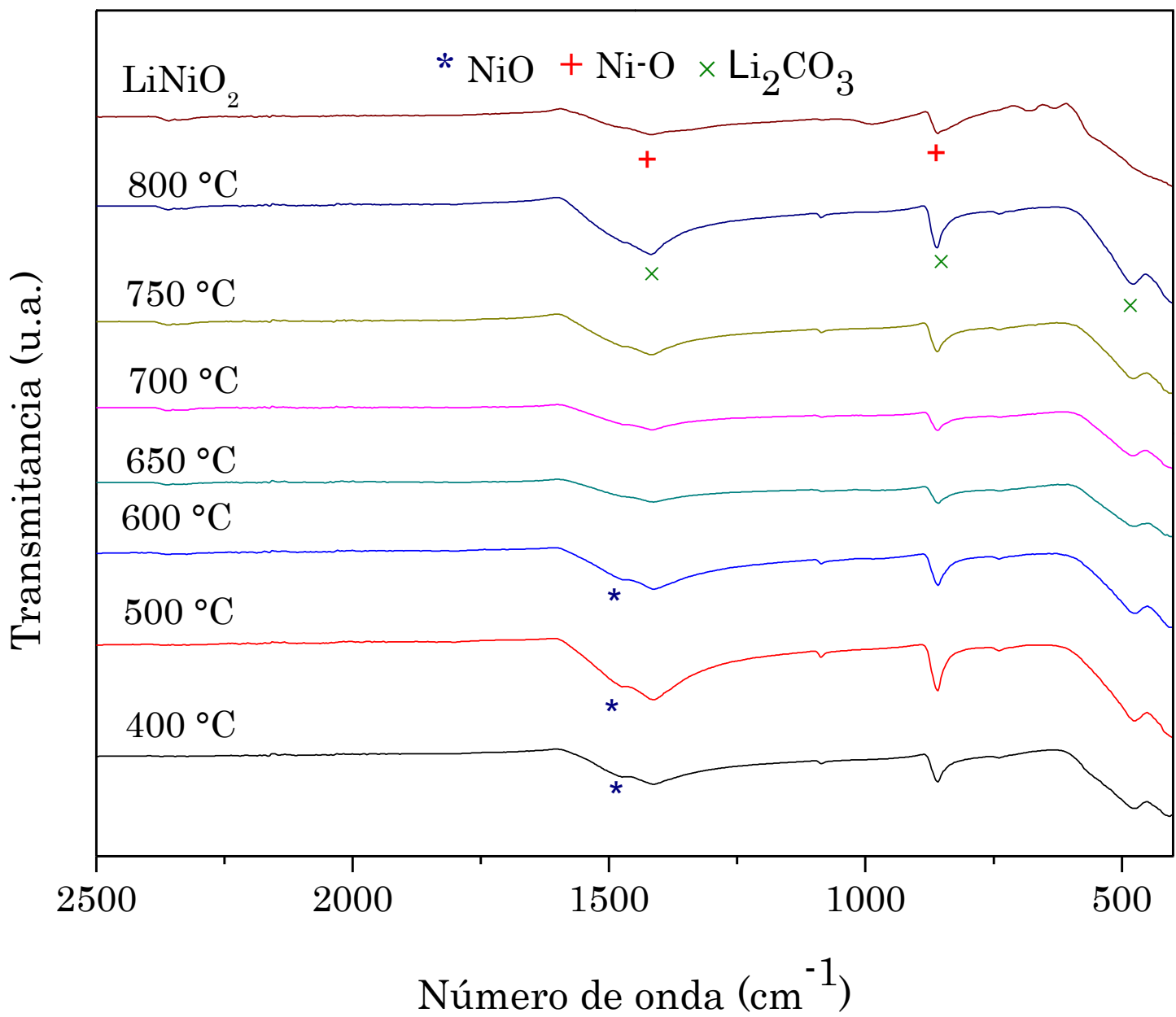


Figura 3.16 Espectros de FTIR de los productos de los análisis isotérmicos en flujo de  $\text{CO}_2$

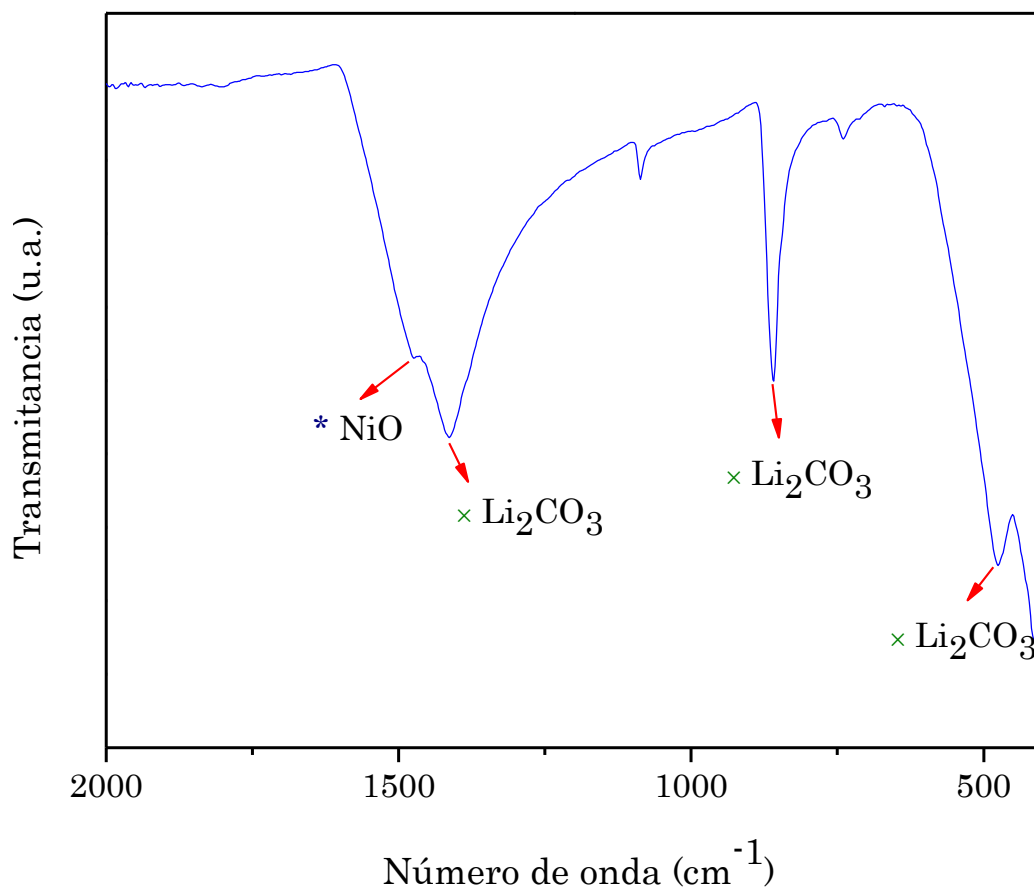


Figura 3.17 Espectro de FTIR de la isoterma a 400 °C en flujo de CO<sub>2</sub>.

### 3.4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizó MEB para los productos de los análisis isotérmicos del LiNiO<sub>2</sub>, se eligieron temperaturas representativas de los diferentes análisis, las isotermas analizadas son a 400, 500, 600 700 y 750 °C. En la Figura 3.18 se muestran las micrografías de los productos isotérmicos a las diferentes temperaturas, donde se observa la evolución de la morfología.

En todas las micrografías realizadas se observa la formación de dos zonas con diferente tonalidad, una clara y la otra oscura, de acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X las fases presentes son las diferentes fases no estequiométricas del LiNiO<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, con el coeficiente de electrones

retrodispersados calculado anteriormente, se determinó que la fase oscura es carbonato de litio y la fase clara el niquelato de litio. También observa el aumento de la fase oscura en los diferentes productos isotérmicos y por lo tanto la carbonatación en las diferentes isothermas en función de la temperatura, siendo este resultado consistente con las anteriores técnicas de caracterización.

En la isoterma a 400 °C se observa que la morfología es distinta en comparación con la muestra original de  $\text{LiNiO}_2$  (ver figura 3.4), se siguen observando los cubos irregulares pero en menor cantidad, así como pequeñas partículas fragmentadas debido a la formación de carbonato de litio y algunas otras partículas de mayor tamaño, también un aumento en la zona oscura que nos indica la presencia de carbonato de litio.

En las isothermas de 500 y 600 °C, la morfología de la fase de niquelato de litio cambia con respecto a la morfología de la isoterma a 400 °C, ya no se ven los cubos irregulares sino partículas porosas, estos aglomerados porosos son de tamaño similar a las partículas de la isoterma a 400°C, esto se debe a que el cerámico alcalino se está fragmentando por la formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , dando esa apariencia de macroporos. También aumenta la fase oscura indicativo que hay una mayor cantidad de carbonato de litio dando la apariencia de estar depositado sobre las partículas de  $\text{LiNiO}_2$ .

En 700 y 750 °C, la morfología es distinta a las isothermas anteriores, se observa un aumento considerable en la fase oscura. Las partículas dan la apariencia de ser más densas en forma de poliedros irregulares y de diferentes tamaños, teniendo un tamaño de partícula mayor con respecto al niquelato de litio y a las isothermas de menor temperatura. La densificación de estas partículas se asocia a las altas temperaturas de las isothermas realizadas.

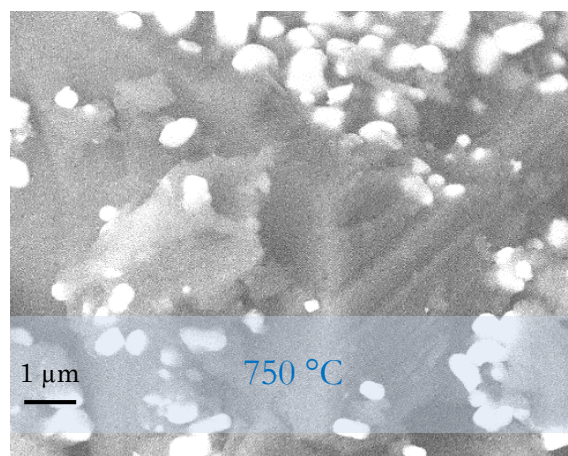
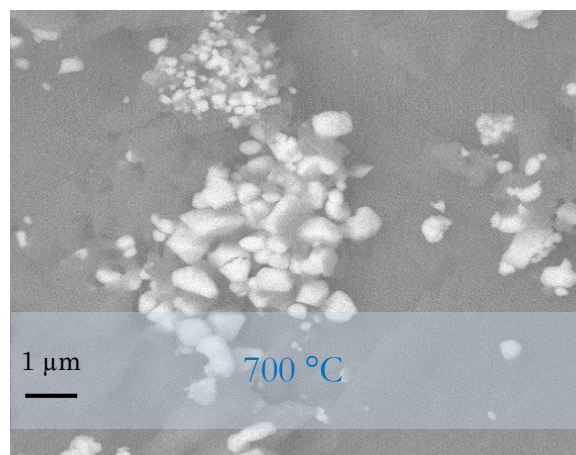
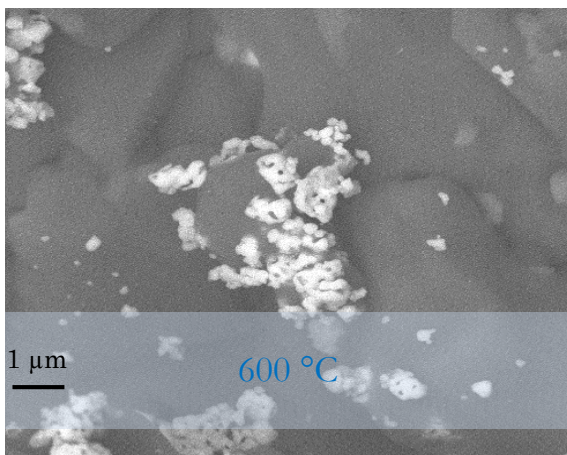
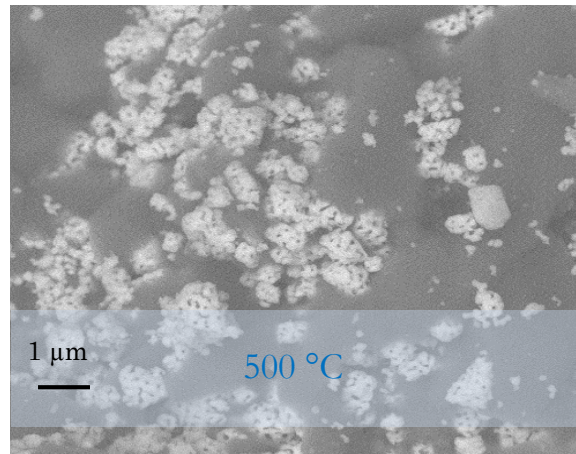
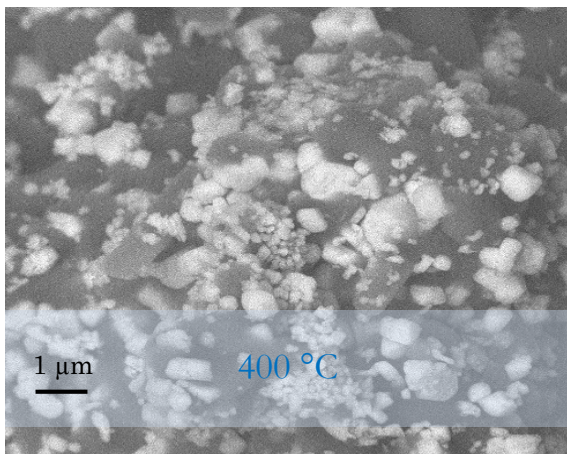


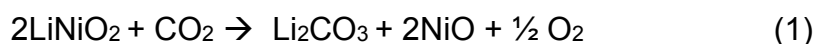
Figura 3.18 Micrografías de electrones retrodispersados de los productos de análisis isotérmicos en flujo de CO<sub>2</sub>.

### 3.5 Análisis cinético de las isotermas de la captura de CO<sub>2</sub>

Complementando los estudios termogravimétricos se realizó un ajuste cinético de las isotermas de la captura de CO<sub>2</sub>, de acuerdo con el mecanismo de reacción que se propuso para este material se observó que se presentan diversos procesos durante la captura de CO<sub>2</sub> (captura superficial, volumétrica y transición de fase), por lo que para poder hacer un ajuste matemático y simplificar estos procesos, el análisis se realizó tomando tiempos cortos, es decir, en los primeros segundos de la reacción donde sólo se considera la interacción del CO<sub>2</sub> con el cerámico LiNiO<sub>2</sub> y que en un principio está primera interacción es igual en todas las isotermas<sup>13,42</sup>. Además, considerando que el CO<sub>2</sub> está en exceso (60 mL/min) con respecto al LiNiO<sub>2</sub>, la concentración de CO<sub>2</sub> no cambiará de manera significativa con respecto a la concentración LiNiO<sub>2</sub> de tal manera que es posible asumir orden cero para este reactivo. De acuerdo con estas simplificaciones la cinética de la reacción sólo dependerá de LiNiO<sub>2</sub> (ecuación 3).

El ajuste cinético de las isotermas se realizó tomando los datos de tiempo y masa de las diferentes isotermas realizadas, con las consideraciones ya descritas es posible expresar la ganancia de masa en términos de la concentración de LiNiO<sub>2</sub>. De acuerdo a la ecuación 4, se realizó una regresión lineal de los datos para obtener las constantes de velocidad de la reacción.

Retomando la reacción general entre CO<sub>2</sub> y LiNiO<sub>2</sub>:



La velocidad de la reacción esta descrita por:

$$r = k[\text{CO}_2]^\alpha [\text{LiNiO}_2]^\beta \quad (2)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$ , son los órdenes de reacción.

Considerando  $\alpha=0$

$$r = k[\text{CO}_2]^0 [\text{LiNiO}_2]^\beta = k(1)[\text{LiNiO}_2]^\beta \quad (3)$$

Finalmente, el cálculo de las constantes de velocidad se realizó utilizando el modelo de primer orden, que se expresa como:

$$\ln[\text{LiNiO}_2] = -kt \quad (4)$$

En Figura 3.19 se muestra el ajuste mediante regresión lineal y en la tabla 3.2, se muestran los resultados del cálculo de las constantes de velocidad de las diferentes isothermas ajustadas al modelo cinético de primer orden.

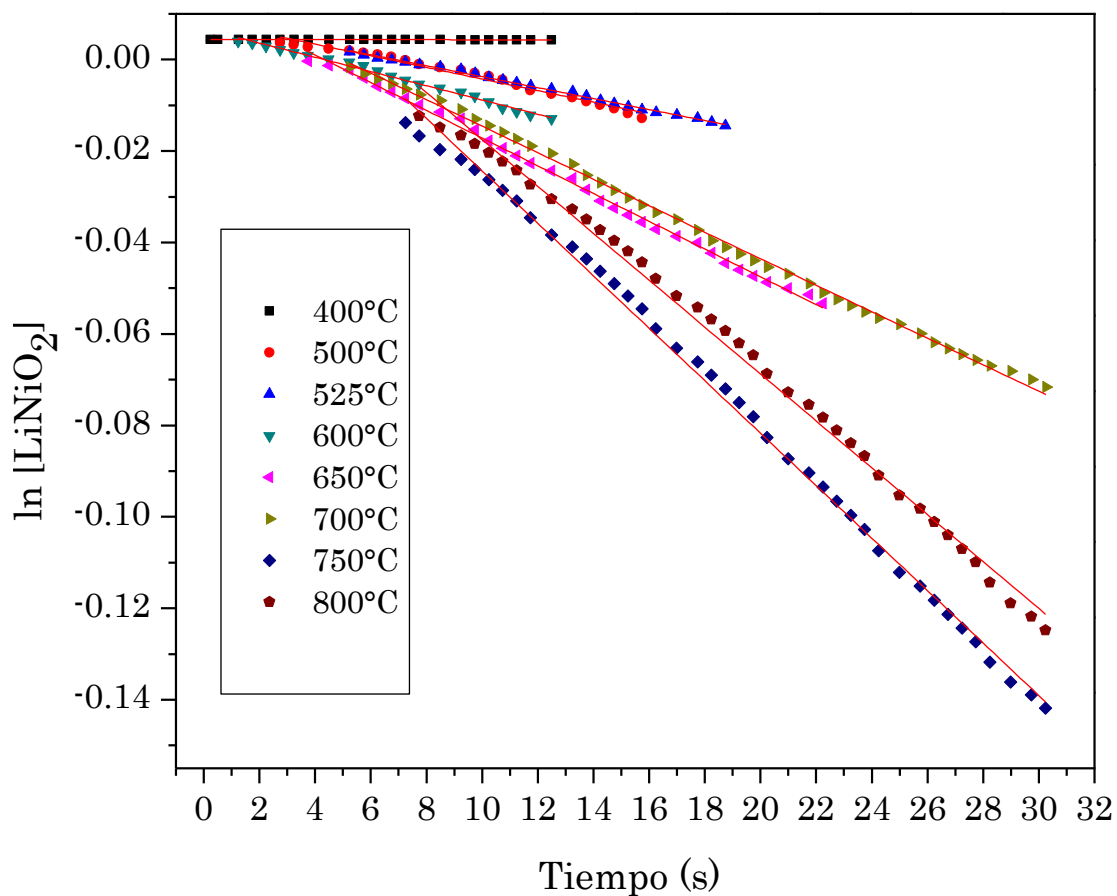


Figura 3.19 Ajuste gráfico mediante regresión lineal para determinar las constantes de velocidad.

La constante de velocidad obtenida a 400 °C es tres órdenes de magnitud menor con respecto a las otras constantes que están en el mismo orden de magnitud, comportamiento consistente con lo observado para esta isoterma, donde la ganancia de masa es muy poca.

Tabla 3.2 Constantes de velocidad de la reacción de acuerdo al ajuste de primer orden.

Temperatura [°C]	k [s <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
400	5.83x10 <sup>-6</sup>	0.9961
500	0.0013	0.9798
525	0.0012	0.9962
600	0.0016	0.9915
650	0.0030	0.9974
700	0.0029	0.9984
750	0.0058	0.9970
800	0.0051	0.9948

Algunas constantes de velocidad son mayores que otras que son a menor temperatura, este comportamiento se observó en la gráfica de tiempos cortos de las isothermas (Figura 3.6) y se asoció a procesos de sinterización en el material, que influyen en la cinética de reacción. Es decir, con el aumento de temperatura la superficie del material cambia, las partículas del material se densifican por lo que hay una menor área con la que el CO<sub>2</sub> pueda interaccionar, dando como resultado una captura más lenta, ya que es más difícil que el gas interaccione con la superficie. Este cambio en la morfología puede observarse en la figura 3.18, donde podemos ver que a mayor temperatura las partículas están más sinterizadas.

Es importante recordar que los procesos de captura están influenciados por varios factores, área superficial, temperatura, procesos de difusión, etc., de tal manera que no sólo influye como cambia la morfología del material, por lo que no observamos mayor captura cuando las partículas están menos densificadas, es importante tomar en cuenta todos los procesos que se llevan a cabo en el mecanismo de reacción. Por ejemplo, en las isothermas de 500 y 525, 650 y 700, y 750 y 800°C, la isoterma a menor temperatura (respectivamente en cada par de isothermas) tiene ligeramente mayor constante de velocidad, es decir, la captura es más rápida en los primeros segundos de reacción. Como ya se mencionó, con el aumento de temperatura las

partículas se hacen más densas dificultando la captura, es por esto que la isoterma a menor temperatura, donde las partículas están menos densificadas la captura es más rápida en los primeros segundos de reacción en comparación con la isoterma de mayor temperatura, ya que las primeras interacciones son meramente en la superficie. Posteriormente, se activan los procesos difusivos y con ayuda de la temperatura la captura es más favorable en la isoterma de mayor temperatura, por lo que después de 180 minutos de análisis la isoterma a mayor temperatura tiene mejores resultados de captura, comportamiento distinto a los primeros segundos de reacción.



## CAPITULO 4. CONCLUSIONES

---

LiNiO<sub>2</sub> fue sintetizado por “El método de exceso de litio” lo que ocasionó la formación de carbonato de litio como fase secundaria, mediante el SDT se determinó que la carbonatación corresponde a un 10% en masa. La muestra fue caracterizada estructural y microestructuralmente por diferentes técnicas. El área superficial es de 1.3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, las partículas de LiNiO<sub>2</sub> son cubos irregulares con dos tamaños de partícula de alrededor de 100 nm y partículas de mayor tamaño de 200 a 500 nm.

La captura de CO<sub>2</sub> en el LiNiO<sub>2</sub> fue evaluada mediante análisis termogravimétricos y se encontró que se presentan tres procesos:

1. Captura superficial
2. Captura volumétrica
3. Captura debida al cambio en la estructura cristalina

Entre 200 y 400 °C se presenta una quimisorción superficial, entre 450 y 700 °C se observa la captura asociada a procesos volumétricos y a T > 700 °C se genera otro proceso de captura debido al cambio de estructura cristalina, en donde la captura aumenta de forma importante, teniendo un máximo de captura del 11% masa.

De acuerdo con los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de los productos isotérmicos, existe la formación de tres principales productos debidos a la captura de CO<sub>2</sub>:

- Carbonato de litio
- Óxido de níquel entre 500-600 °C
- Fases no estequiométricas de niquelato de litio, dependientes de las vacancias de litio, donde a mayor temperatura la cantidad de litio en la nueva fase formada disminuye.

La formación de diferentes fases no estequiométricas durante la captura de CO<sub>2</sub> favorece los procesos de captura de CO<sub>2</sub>, ya que la difusión de litio a través del material aumenta conforme el contenido de litio en la nueva fase no estequiométrica

disminuye. Además, hay una transición en la estructura cristalina del material, de una estructura romboedra a una estructura cúbica, (identificada mediante el SDT), lo cual favorece de manera importante los procesos de captura de CO<sub>2</sub> según lo elucidado en el mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> para este material.

Los diferentes análisis térmicos permitieron elucidar el mecanismo de quimisorción en este material, proponiendo así el mecanismo de “Delitaci3n-carbonataci3n”, en donde a menor contenido de litio en la nueva fase estequiométrica se observaba una mayor captura de CO<sub>2</sub> y por lo tanto una mayor carbonataci3n.

Adicionalmente, se realizó un ajuste cinético empleando un modelo de primer orden, con el que fue posible determinar las constantes de velocidad, los valores de las constantes son congruentes con los resultados isotérmicos pero sólo considerando el comportamiento en tiempos cortos (primer minuto de reacci3n). Analizando los 180 minutos de los diferentes experimentos, se observa una relaci3n directamente proporcional entre temperatura y la captura de CO<sub>2</sub>, ya que a mayores temperaturas se obtienen mejores resultados de captura de CO<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS

---

1. Karl, T. R., Melillo, J. M. & Peterson, T. C. *Global Climate Change Impacts in the United States. Society* (2009).
2. Australian Government. Department of the Environment. (Fecha de consulta 02-02-16)  
  
<https://www.environment.gov.au/climate-change/climate-science/greenhouse-effect>
3. Impacto Ambiental. (Fecha de consulta 02-02-16)  
  
<http://docentes.educacion.navarra.es/metayosa/CTMA/Impacto5.html>
4. Global Warming Potentials. (Fecha de consulta 17-04-16)  
  
[http://unfccc.int/ghg\\_data/items/3825.php](http://unfccc.int/ghg_data/items/3825.php)
5. Global climate change. (Fecha de consulta 02-02-16)  
  
<http://climate.nasa.gov/causes/>
6. Del, I. & Intergubernamental, G. *Informe de síntesis*. (2014).
7. Ippc. *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. ... de Expertos sobre el Cambio Climático. Ginebra: ...* (2007). doi:10.1256/004316502320517344
8. IPCC. *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono*. (2005).
9. D'Alessandro, D. M., Smit, B. & Long, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **49**, 6058–6082 (2010).
10. Choi, S., Drese, J. H. & Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem* **2**, 796–854 (2009).
11. Hu, J. & Liu, H. *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization. ACS Symposium*

Series **1056**, (2010).

12. Fisorción en nitrógeno. (Fecha de consulta 05-02-16)  
<https://es.scribd.com/doc/86917380/8/Fisorcion-y-quimisorcion>
13. Alcérreca-Corte, I., Fregoso-israel, E. & Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> Absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C* **112**, 6520–6525 (2008).
14. Pfeiffer, H. & Knowles, K. M. Reaction mechanisms and kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction. **24**, 2433–2443 (2004).
15. Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z. & Borgna, A. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* **4**, 42–55 (2011).
16. Palacios-Romero, L. M. & Pfeiffer, H. Lithium Cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>): A New Possible Ceramic Material for CO<sub>2</sub> Chemisorption. *Chem. Lett.* **37**, 862–863 (2008).
17. Palacios-Romero, L. M., Lima, E. & Pfeiffer, H. Structural Analysis and CO<sub>2</sub> Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates (Li<sub>2+x</sub>CuO<sub>2+x/2</sub>). *J. Phys. Chem. A* **113**, 193–198 (2009).
18. Ortiz-Landeros, J., Ávalos-Rendón, T. L., Gómez-Yáñez, C. & Pfeiffer, H. Analysis and perspectives concerning CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **108**, 647–655 (2012).
19. Speyer, R. F. *Thermal analysis of materials*. (Marcel Dekker, 1994).
20. Rodríguez-Mosqueda, R. & Pfeiffer, H. Thermokinetic analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by using different gas flow rates and particle sizes. *J. Phys. Chem. A* **114**, 4535–4541 (2010).
21. Romero-Ibarra, I. C., Ortiz-Landeros, J. & Pfeiffer, H. Microstructural and CO<sub>2</sub>

- chemisorption analyses of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ : Effect of surface modification by the ball milling process. *Thermochim. Acta* **567**, 118–124 (2013).
22. Bhatta, L. K. G., Subramanyam, S., Chengala, M. D., Olivera, S. & Venkatesh, K. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for  $\text{CO}_2$  capture: A review. *J. Clean. Prod.* **103**, 171–196 (2015).
  23. Brenda, A.-V., Vera, E., Buitron-Cabrera, F., Lara-Garcia, H. A. & Pfeiffer, H. Evidence of CO Oxidation-Chemisorption Process on Sodium Zirconate. *Chem. Lett.* **44**, 480–482 (2015).
  24. Li, B., Xu, X. & Zhang, S. Synthesis gas production in the combined  $\text{CO}_2$  reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/ $\text{SiO}_2$  catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 890–900 (2013).
  25. Vera, E., Alcántar-Vázquez, B. & Pfeiffer, H.  $\text{CO}_2$  chemisorption and evidence of the CO oxidation–chemisorption mechanisms on sodium cobaltate. *Chem. Eng. J.* **271**, 106–113 (2015).
  26. Halabi, M. H., de Croon, M. H. J. M., van der Schaaf, J., Cobden, P. D. & Schouten, J. C. Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part I: Performance study of hydrotalcite and lithium zirconate-based processes. *Chem. Eng. J.* **168**, 872–882 (2011).
  27. Kalyani, P. & Kalaiselvi, N. Various aspects of  $\text{LiNiO}_2$  chemistry: A review. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 689–703 (2005).
  28. Arai, H. Characterization and cathode performance of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  prepared with the excess lithium method. *Solid State Ionics* **80**, 261–269 (1995).
  29. West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. (Wiley, 2014).
  30. Dann, S. E. *Reactions and Characterization of solids*. (The Royal Society of Chemistry, 2000).
  31. Dahn, J. Structure and electrochemistry of  $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2$  and a new  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  phase

- with the Ni(OH)<sub>2</sub> structure. *Solid State Ionics* **44**, 87–97 (1990).
32. Rao, C. N. R. & Gopalakrishnan, J. *New Directions in Solid State Chemistry*. (Cambridge University Press, 1997).
  33. Smart, L. & Moore, E. *Solid State Chemistry, an introduction*. (John Wiley & Sons, 1984).
  34. William D. Callister, J. D. G. R. *Materials Science and Engineering An Introduction*. (Wiley, 2010).
  35. Condon, J. B. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. (Elsevier B.V., 2006).
  36. Lowell, S., Shields, Joan E., Thomas, Martin A. and Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. (Springer, 2004).
  37. Capítulo 3. Adsorción en sólidos mesoporosos. (Fecha de consulta 17-04-16)  
<http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
  38. Skoog A. Douglas, Holler F. James, C. S. R. *Principios de análisis instrumental*. (CENGAGE Learning).
  39. Vera Bernal, E. *Estudio sobre los procesos de quimisorción de CO<sub>2</sub> y oxidación-quimisorción de CO en el cobaltato de sodio*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, México. (2015).
  40. Lin, S. ., Fung, K. ., Hon, Y. . & Hon, M. . Crystallization mechanism of LiNiO<sub>2</sub> synthesized by Pechini method. *J. Cryst. Growth* **226**, 148–157 (2001).
  41. Li, W., Reimers, J. N. & Dahn, J. R. Crystal Structure of Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> and a lattice gas model for the order-disorder transition. *Phys. Rev. B* **46**, 3236–3247 (1992).
  42. Sánchez-Camacho, P., Romero-Ibarra, I. C., Duan, Y. & Pfeiffer, H.

Thermodynamic and Kinetic Analyses of the CO<sub>2</sub> Chemisorption Mechanism on Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>: Experimental and Theoretical Evidences. *J. Phys. Chem. C* **118**, 19822–19832 (2014).

43. Molenda, J., Wilk, P., Marzec, J. Structural , electrical and electrochemical properties of LiNiO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics* **146**, 73–79 (2002).