



**Universidad Nacional Autónoma de México**

---

---

**Facultad de Química**

**“Análisis de la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$   
como materiales captadores de  $\text{CO}_2$ ”**

**Tesis**

**Que para obtener el título de**

**Química**

**Presenta**

**Paulina Olavarría Sayavedra**



**Ciudad Universitaria, CDMX, 2017**



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:**           **Profesor: José Martin Enrique Carreto Cortés**

**VOCAL:**                   **Profesor: Carlos Cosio Castañeda**

**SECRETARIO:**       **Profesor: Heriberto Pfeiffer Perea**

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor: Víctor Barrera Guzmán**

**2° SUPLENTE:**       **Profesora: Tania Ariadna García Mejía**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA Y REACTIVIDAD DE SUPERFICIES, EDIFICIO E, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

---

**Heriberto Pfeiffer Perea**

## **SUSTENTANTE:**

---

**Paulina Olavarría Sayavedra**



## **Agradecimientos**

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

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

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

## Índice

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción .....	3
1.1 Efecto invernadero .....	3
1.1.1 Gases de efecto invernadero .....	4
1.2 Calentamiento global y cambio climático.....	5
1.2.2 Medidas para reducir las emisiones de CO <sub>2</sub> .....	7
1.3 Captura de CO <sub>2</sub> .....	7
1.3.1 Fisisorción.....	8
1.3.2 Quimisorción .....	8
1.3.3 Captura de CO <sub>2</sub> en sólidos.....	9
1.4 Cerámicos alcalinos .....	11
1.4.1 Mecanismo de captura de CO <sub>2</sub> en cerámicos alcalinos.....	13
1.5 Aluminato de litio (Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> ) .....	15
1.6 Soluciones sólidas .....	16
1.6.1 Soluciones sólidas como materiales captadores de CO <sub>2</sub> .....	17
1.7 Planteamiento del trabajo de tesis.....	17
1.8 Hipótesis .....	17
1.9 Objetivos generales .....	18
1.9.1 Objetivos particulares.....	18
Capítulo 2. Metodología .....	19
2.1 Síntesis.....	19
2.1.1 Síntesis por estado sólido.....	19
2.2 Técnicas de caracterización .....	20
2.2.1 Difracción de rayos X.....	20
2.2.1.1. Difracción por el método de polvos.....	21
2.2.2 Adsorción de nitrógeno.....	22
2.2.2.1 Determinación de área superficial por el método BET .....	24
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	25
2.2.5 Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN) .....	26

2.3 Captura de CO <sub>2</sub> .....	28
2.3.1 Termogravimetría .....	28
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	31
3.1 Síntesis y caracterización estructural.....	31
3.1.1 Difracción de Rayos X.....	31
3.1.2 Resonancia magnética nuclear de <sup>27</sup> Al y <sup>7</sup> Li.....	34
3.2 Caracterización por adsorción de N <sub>2</sub> y MEB .....	37
3.2.1 Adsorción de N <sub>2</sub> .....	37
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	38
3.3 Captura de CO <sub>2</sub> .....	40
3.3.1 Termogravimetría .....	40
3.4 Caracterización de los productos .....	45
3.4.1 Difracción de rayos X.....	45
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido.....	47
3.5 Análisis cinético .....	48
3.6 Efecto del oxígeno en la captura de CO <sub>2</sub> .....	50
Capítulo 4. Conclusiones.....	53
Bibliografía.....	54

## Resumen

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas que se encuentra presente naturalmente en la atmósfera, sin embargo, desde la revolución industrial, la actividad antropogénica ha causado que aumente la concentración del mismo, provocando la intensificación de un fenómeno natural conocido como efecto invernadero. El efecto invernadero, a su vez, es parcialmente responsable por el conocido cambio climático, que representa el problema ambiental más importante en la actualidad. Es por esto que se han implementado medidas para reducir la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera. Una de estas medidas es la captura y almacenamiento de dióxido de carbono. Los sólidos alcalinos han demostrado ser materiales prometedores para cumplir esta función, ya que presentan alta estabilidad química y térmica, ciclabilidad, alta capacidad de captura y selectividad.

Entre los cerámicos alcalinos estudiados, el aluminato de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) destaca por su alta capacidad máxima teórica de captura. Ha sido evaluado previamente como captor de  $\text{CO}_2$  obteniendo resultados positivos, especialmente la fase de altas temperatura ( $\beta$ ), a  $700^\circ\text{C}$  se reporta una eficiencia experimental del 68.5%.

Una de las formas en que se pueden modificar los cerámicos alcalinos para mejorar sus propiedades de captura, es a través de cambios en su composición química. La formación de soluciones sólidas ha sido una de las estrategias utilizadas para esto.

En este trabajo, se presenta la síntesis, caracterización y evaluación de la captura de  $\text{CO}_2$ , del aluminato de litio ( $\beta$ -  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) y la solución sólida resultante de agregar hierro a la estructura cristalina de este material ( $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ ).

Se sintetizó el  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  con valores de  $x$  igual a 0.1, 0.2 y 0.3 por el método del estado sólido convencional. Las muestras fueron caracterizadas estructural y microestructuralmente mediante difracción de rayos X (DRX), resonancia magnética nuclear de sólidos, adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (MEB).

La captura de  $\text{CO}_2$  de los materiales fue evaluada dinámica e isotérmicamente mediante termogravimetría en una atmósfera saturada de dióxido de carbono. Se encontró que la presencia del hierro desplaza la sinterización de los materiales. Los productos de los análisis isotérmicos a  $600^\circ\text{C}$  fueron caracterizados por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido donde

se determinó que la presencia del hierro provoca una desestabilización de la fase  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> transformándola en la fase  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. Además se realizó un análisis cinético de primer orden para determinar las constantes de velocidad de las isothermas de captura de CO<sub>2</sub>.

Finalmente, para evaluar la influencia del oxígeno en la captura, se realizaron experimentos dinámicos e isotérmicos en presencia de una presión parcial de O<sub>2</sub> ( $P_{O_2} = 0.05$ ). Los resultados fueron comparados con aquellos del mismo material en ausencia de este gas y se encontró que la captura superficial de CO<sub>2</sub> mejora en presencia de oxígeno.

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Efecto invernadero

Cuando la energía del Sol alcanza la atmósfera terrestre, aproximadamente el 30% es reflejada de vuelta al espacio por moléculas atmosféricas, y las superficies terrestre y oceánica. El 70% restante es absorbido por la superficie de la Tierra y la atmósfera causando que el planeta se caliente. El único mecanismo mediante el cual la Tierra puede enfriarse es a través de la emisión de radiación infrarroja. La temperatura de emisión de la Tierra es de  $-18^{\circ}\text{C}$ , sin embargo la temperatura media global oscila los  $15^{\circ}\text{C}$ . Esta diferencia es explicada por el efecto invernadero, un proceso en el cual ciertos gases presentes naturalmente en la atmósfera como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y vapor de agua absorben energía infrarroja. Al absorber esta energía las moléculas son excitadas a estados vibracionales superiores ocasionando un exceso de energía y con esto, un número mayor de colisiones entre moléculas. Todo esto resulta en un aumento de temperatura en la atmósfera. De esta manera, la radiación infrarroja emitida por la Tierra, no es radiada al espacio sino que permanece en la atmósfera y una fracción es redirigida a la superficie terrestre (figura 1). Este fenómeno es beneficioso para la vida en la Tierra y es esencial para muchos ecosistemas.

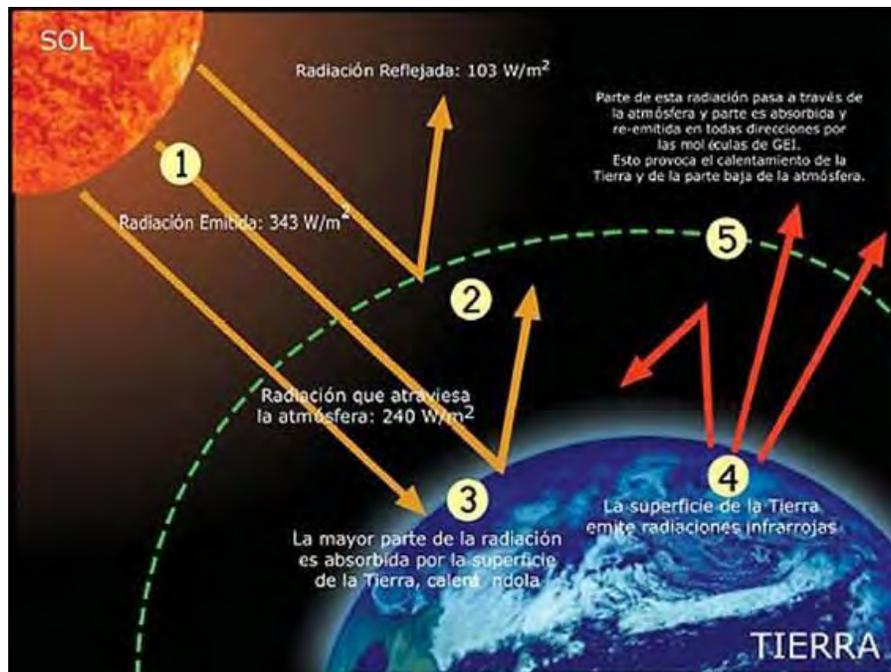


Figura 1.1. Esquema que ilustra el efecto invernadero donde parte de la energía proveniente del Sol es absorbida por la Tierra.<sup>[1]</sup>

### 1.1.1 Gases de efecto invernadero

Los gases de efecto invernadero (GEI) son compuestos formados por más de dos átomos, con un enlace lo suficientemente flexible para vibrar al absorber energía infrarroja. Los dos principales componentes de la atmósfera, nitrógeno ( $N_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ), constan de dos átomos, son incapaces de vibrar y por lo tanto no absorben energía ni contribuyen al efecto invernadero. Cada uno de los GEI contribuye en proporciones diferentes al efecto invernadero, sus características se mencionan a continuación.

Vapor de agua ( $H_2O$ ): Es el GEI más abundante en la atmósfera, sin embargo, cumple un rol muy importante en el clima. La concentración de vapor de agua incrementa a medida que se eleva la temperatura, pero también lo hace la posibilidad de nubes y precipitación llevando a cabo un importante mecanismo de retroalimentación.

Dióxido de carbono ( $CO_2$ ): A pesar de sus bajas concentraciones naturales, este gas es un componente muy importante de la atmósfera. Es emitido a través de procesos naturales como la respiración y la actividad volcánica, y también a través de actividad humana como la quema de combustibles fósiles. Permanece durante largos periodos en la atmósfera, alrededor de mil años. Se considera el GEI más problemático debido a las grandes cantidades que son antropogénicamente emitidas actualmente y a su tiempo de vida en la atmósfera.

Metano ( $CH_4$ ): Es un hidrocarburo producido por fuentes naturales y por la actividad humana, principalmente por la descomposición de materia orgánica y de la industria ganadera. De acuerdo al Panel Intergubernamental de Expertos en el Cambio Climático (IPCC), a nivel molecular, el metano es un GEI hasta 20 veces más poderoso que el  $CO_2$  por lo que es considerado el segundo GEI más problemático debido a que sus concentraciones en la atmósfera son menores. Tiene una vida en la atmósfera de hasta 10 años.

Óxido nitroso ( $N_2O$ ): Este gas forma parte naturalmente de la atmósfera como parte del ciclo del nitrógeno, sin embargo, actividades como la utilización de fertilizantes sintéticos en la agricultura han aumentado las concentraciones de este. El  $N_2O$  emitido hoy permanecerá, en promedio, más de 100 años en la atmósfera. Globalmente, alrededor del 40% de las emisiones de dicho gas provienen de la actividad humana.

Gases fluorados (HFCs, PFCs,  $NF_3$ ,  $SF_6$ ): A diferencia de lo demás gases de efecto invernadero, estos compuestos no ocurren naturalmente, sino que sus emisiones se deben completamente a la actividad humana. Son emitidos a través de varios procesos industriales tales como la manufactura

de aluminio. Concentraciones muy pequeñas de estos tienen un gran impacto en la temperatura global y permanecen largos periodos en la atmósfera; en algunos casos hasta miles de años.<sup>[2]</sup>

## 1.2 Calentamiento global y cambio climático

Las emisiones 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. Como consecuencia, se han alcanzado unas concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso sin precedentes por lo menos en los últimos 800 000 años. Los efectos de las emisiones, así como otros factores antropogénicos como la deforestación y el desmonte, se han detectado en todo el sistema climático y son considerados la causa dominante del calentamiento observado a partir de la segunda mitad del siglo XX.<sup>[3]</sup>

Desde que la revolución industrial comenzó en 1750 y hasta el 2009, los niveles de CO<sub>2</sub> aumentaron en un 38% y los de metano en casi 148%. Como se muestra en la figura 1.2, las emisiones totales antropogénicas han seguido aumentando entre 1970 y 2010 con mayores incrementos absolutos entre 2000 y 2010, a pesar del creciente número de políticas de mitigación del cambio climático. Las emisiones de dióxido de carbono procedente de la quema de combustibles fósiles y los procesos industriales contribuyeron en torno al 78% del aumento total de emisiones de GEI de 1970 a 2010.<sup>[3]</sup>

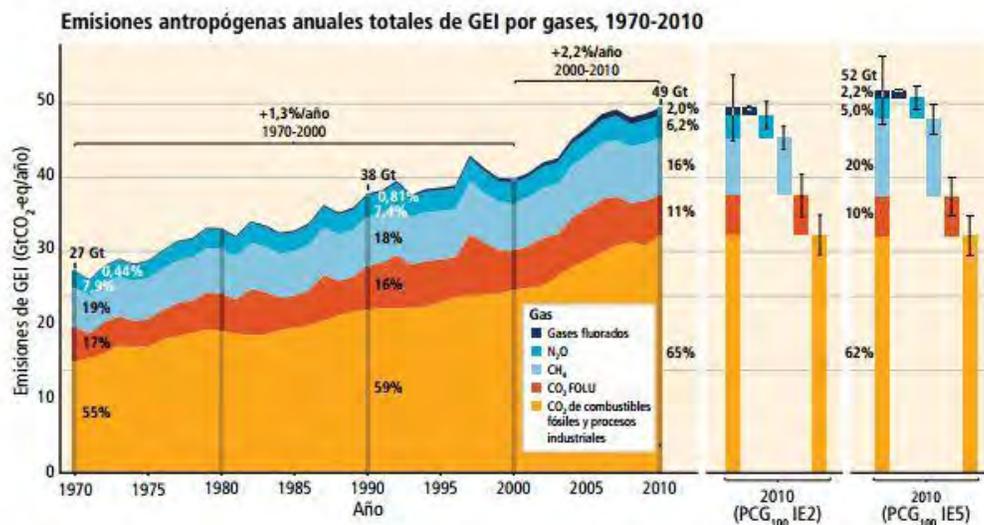


Figura 1.2. Emisiones anuales totales de GEI por actividad humana entre 1970 y 2010.<sup>[3]</sup>

Debido a que la concentración natural de los gases de efecto invernadero es relativamente baja, son muy vulnerables a los cambios inducidos por actividades antropogénicas. En el caso del CO<sub>2</sub>, su concentración en la atmósfera es del orden de ppm por lo que un incremento de este orden tiene importantes consecuencias.

Los datos de temperatura de la superficie terrestre y oceánica combinados y promediados globalmente, muestran un calentamiento de 0.85 (0.65 a 1.06)°C durante el periodo de 1850-1900 y de 0.78 (0.72 a 0.85) °C entre 2003 y 2012. Casi la totalidad del planeta ha experimentado un aumento de la temperatura de la superficie (figura 1.3).

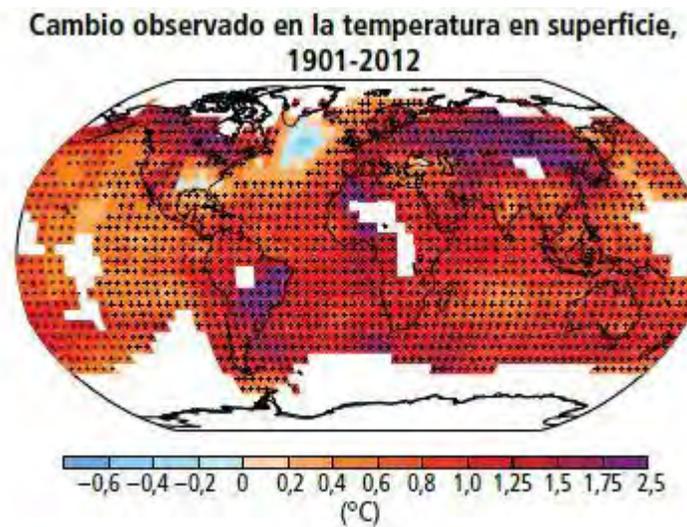


Figura 1.3. Cambio de temperatura en la superficie terrestre. [3]

Estos cambios en la temperatura traen consigo alteraciones climáticas con consecuencias graves para los ecosistemas del planeta, especialmente para aquellos más vulnerables como el ártico y montañoso.[4] Por ejemplo: el calentamiento puede provocar que ciertas especies migren a mayores altitudes o latitudes donde la temperatura es más adecuada para su supervivencia.

El término, calentamiento global, alude al aumento de la temperatura promedio en la Tierra y da lugar a la problemática del cambio climático. El cambio climático se refiere en un contexto más amplio, se refiere a todos los cambios ambientales que están ocurriendo en el planeta. Estos incluyen el incremento en el nivel de los océanos, la reducción de los glaciares montañosos, la acidificación de los océanos, el deshielo acelerado de Groenlandia, entre otros. Todo esto es

consecuencia del calentamiento que es causado principalmente por la emisión de GEI debido a la actividad humana.

A pesar de que muchas veces se utilizan los términos cambio climático y calentamiento global como si fueran sinónimos, cabe mencionar que no lo son debido a las diferencias previamente explicadas.

El Grupo Intergubernamental de Expertos en el Cambio Climático, IPCC por sus siglas en inglés, concluyó que entre mayor sea la perturbación de la actividad humana sobre el clima, mayores serán los riesgos de impactos graves, generalizados e irreversibles en las personas y los ecosistemas, y más duraderos serán los cambios en todos los componentes del sistema climático. El cambio climático es actualmente el problema ambiental más grande al que nos enfrentamos, por lo que es necesario continuar implementando las medidas necesarias para detenerlo.<sup>[3]</sup>

### 1.2.2 Medidas para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>

Debido a que el dióxido de carbono es considerado el gas de mayor impacto en el cambio climático, por la cantidad de emisiones y su impacto en la atmósfera.

Las medidas establecidas por el IPCC para mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub> son:

- 1) Reducción del consumo mundial de energía.
- 2) Desarrollo de nuevas formas de energía de baja y nula concentración de carbono.
- 3) Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> a través del desarrollo de nuevas tecnologías y materiales.

A pesar de que se propone el uso de fuentes de energía alternativas como uno de los principales cambios para la reducción de emisiones de gases contaminantes, los altos costos de implementación de energías renovables comparado con la disponibilidad y abundancia de los combustibles fósiles, están retrasando el uso de fuentes de energía amigables con el ambiente. Ninguna de las medidas previamente mencionadas representa una solución por si sola, sino que es necesario aplicar todas las estrategias posibles de manera que la suma de los distintos medios utilizados se vea reflejada en resultados significativos.

### **1.3 Captura de CO<sub>2</sub>**

La captura y almacenamiento de dióxido de carbono ofrece la oportunidad de mitigar las emisiones de este gas procedente de procesos industriales a gran escala que utilizan combustibles fósiles. Además de ayudar a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, ofrece la posibilidad de reutilizarlo para procesos

industriales. Sin embargo, para que estos procesos sean efectivos, deben de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en la atmosfera y ser económicamente viables.

Los métodos para separar CO<sub>2</sub> son los siguientes: la destilación criogénica, las membranas de purificación, la absorción con líquidos y la absorción con sólidos. La destilación criogénica consiste en enfriar una mezcla de gases para inducir un cambio de fase y de esta manera separar los componentes de la mezcla de gases efectivamente. A pesar de ser un método ampliamente utilizado, involucra un gasto energético importante. Las membranas son altamente eficientes cuando las concentraciones de los gases a separar son altas (pre-combustión). Sin embargo cuando la captura se realiza post-combustión, las membranas no son tan adecuadas ya que el CO<sub>2</sub> pasa a ser un componente menor. La captura en medio líquido utiliza, generalmente, soluciones acuosas de amina u otros fluidos de carácter básicos. Finalmente, los sólidos captoreadores de CO<sub>2</sub> pueden funcionar a través de procesos de fisisorción (interacciones débiles) o de quimisorción (interacciones fuertes).<sup>[5]</sup>

### 1.3.1 Fisisorción

La fisisorción es un fenómeno que involucra un equilibrio entre fuerzas, una de atracción (entre la superficie y el adsorbato) y una de repulsión debido a la cercanía de las moléculas. Las moléculas del gas se mantienen adsorbidas a la superficie del material por fuerzas de van der Waals que son interacciones débiles. Característicamente, en la fisisorción ambas partes mantienen su identidad, es decir, no hay cambios químicos en las moléculas del adsorbente ni del adsorbato. Esto se debe a que las interacciones no son lo suficientemente fuerte como para romper el enlace. Debido a que la fisisorción no es específica, cualquier átomo o molécula puede adsorberse en una superficie bajo las condiciones adecuadas de presión y temperatura.<sup>[6]</sup>

### 1.3.2 Quimisorción

En el proceso de quimisorción, las moléculas de CO<sub>2</sub> se integran químicamente a la superficie de algunos materiales formando nuevos enlaces químicos, por lo que la molécula adsorbida no mantiene la misma estructura electrónica que en fase gaseosa. Es decir, ocurre una reacción química durante el proceso.

Características de la quimisorción:

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

A diferencia de la fisisorción, la quimisorción presenta la formación de nuevos enlaces químicos (de tipo iónico o covalente) por lo que es una interacción mucho más fuerte.

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

La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> es quizá la forma más viable a corto plazo de mitigar la emisión de este gas a la atmósfera; es por esto que en los últimos años diversos materiales han sido utilizados o propuestos con el fin de capturar y separar CO<sub>2</sub> para su posterior uso como reactivo en procesos industriales o simplemente para su almacenamiento y aislamiento de la atmósfera a largo plazo.

Los materiales para capturar CO<sub>2</sub> deben satisfacer ciertos criterios para ser considerados como opciones viables económica y operacionalmente. Estos criterios son:

- 1) Alta capacidad de captura de CO<sub>2</sub>: La capacidad de captura al equilibrio se representa por la isoterma de sorción del material. Esta determina la cantidad de material necesario y por tanto el volumen del sistema de captura.
- 2) Selectividad: La pureza del CO<sub>2</sub> capturado tiene un alto impacto en los procesos posteriores de almacenamiento y de re-uso del mismo. Los efluentes gaseosos de combustión son mezclas de gases por lo que el material debe ser selectivo y sorber CO<sub>2</sub> en mayor proporción a otros gases.
- 3) Cinética de captura: Es esencial que la cinética de sorción en el material sea rápida. Es decir, la capacidad total del material debe alcanzarse en tiempos cortos. La cinética de sorción depende de diversos factores como son la reacción química entre el CO<sub>2</sub> y el material, la porosidad del material y la difusión de CO<sub>2</sub> u otras especies involucradas en el proceso.
- 4) Estabilidad química: En el caso de que la captura se deba únicamente a procesos físicos, los materiales deben ser químicamente estables para evitar su degradación.
- 5) Estabilidad térmica: El material debe ser térmicamente estable en las condiciones de captura.
- 6) Reciclable: El material debe ser capaz de liberar el CO<sub>2</sub> capturado para que pueda ser reutilizado en otro ciclo de captura, además de que debe mantener su capacidad de captura durante varios ciclos. [5]

Algunos de los materiales que han sido ampliamente estudiados como captadores de CO<sub>2</sub> son: zeolitas, materiales orgánicos e inorgánicos, carbón activado, óxidos y cerámicos alcalinos y alcalinotérreos, entre otros. Estos materiales se pueden clasificar según el tipo de interacción entre adsorbato y

adsorbente, quimisorción o fisisorción; o por el intervalo de temperaturas en el que la captura está más favorecida, bajas temperaturas (menos de 200°C), temperaturas moderadas (200-400°C) y temperaturas altas (mayor a 400°C).

En la figura 1.4 se presentan ejemplos de materiales captadores de CO<sub>2</sub>, las temperaturas a las que actúan y su capacidad de captura.

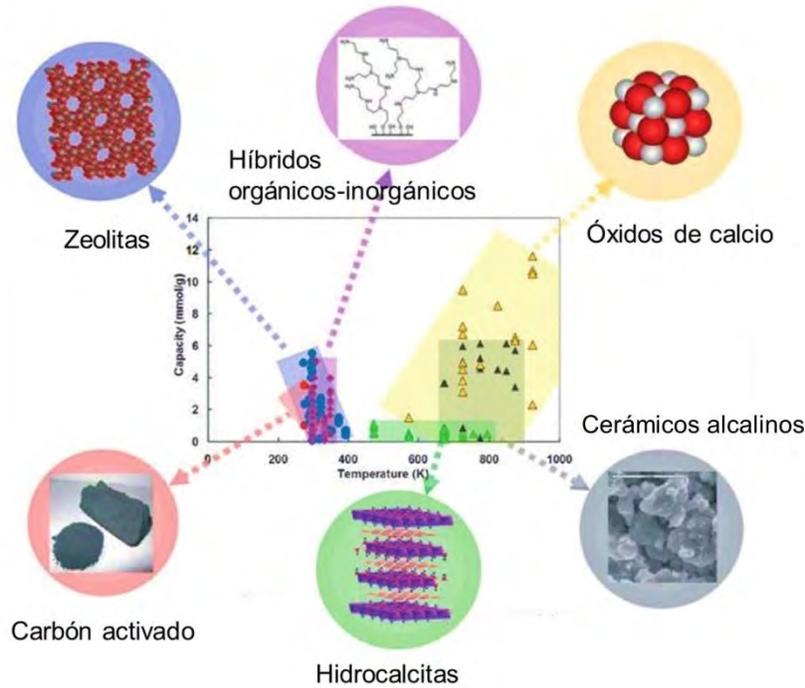


Figura 1.4. Tipos de materiales sólidos capaces de capturar CO<sub>2</sub>. [5]

En la tabla 1.1 se muestran algunos tipos de materiales sólidos estudiados por su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> y una comparación de sus características.

Tabla 1.1. Comparación de distintos materiales captadores de CO<sub>2</sub>.<sup>[7]</sup>

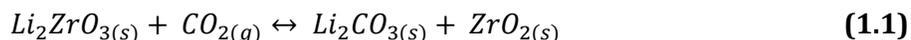
Material	Intervalo de temperatura (°C)	Estabilidad térmica	Eficiencia (%)	Ciclabilidad	Condiciones o efectos en la captura de CO <sub>2</sub>
<b>Cerámicos Alcalinos</b>	120-850	Buena	Buena	Posible	--
<b>Óxidos alcalinotérreos</b>	120-650	Buena	Buena	Posible	Cambios de volumen
<b>Zeolitas</b>	150-400	Regular	Pobre	No posible	Altas presiones
<b>Hidrocalcitas</b>	≤300	Pobre	Regular	Posible	--
<b>Cal sodada</b>	150-400	Buena	Excelente	No posible	--
<b>Membranas poliméricas</b>	≤200	Pobre	Buena	Posible	No selectivas
<b>Aminas</b>	≤200	Pobre	Excelente	Posible	Medio acuoso
<b>Perovskitas</b>	200-550	Excelente	Pobre	No posible	--

La temperatura de los gases de combustión oscila entre los 180-1500°C<sup>[8]</sup> lo que genera un problema con muchos de los materiales captadores ya que los gases deben de ser previamente enfriados para que los procesos ocurran. Es por esto que para mejorar los procesos de captura en un ámbito industrial, un material debe presentar estabilidad térmica a altas temperaturas y poder capturar el CO<sub>2</sub> a temperaturas elevadas. Los materiales que han demostrado buenos rendimientos de captura a altas temperaturas son los cerámicos alcalinos.

#### 1.4 Cerámicos alcalinos

Un cerámico alcalino es un óxido de metal binario, donde al menos uno de los metales es un elemento alcalino. El primer reporte que se tiene en la literatura de este tipo de materiales data del año 1998, donde Nakagawa y Ohashi presentaron un nuevo método de captura de CO<sub>2</sub> empleando metazirconato de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>).<sup>[9]</sup> En este trabajo se muestra que el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tiene la capacidad de

capturar CO<sub>2</sub> a altas temperaturas (entre 400 y 600°C) lo cual presenta la ventaja de ser la temperatura a la que salen muchos de los gases de combustión. Además, se evidenció que el material es capaz de regenerarse a temperaturas mayores a 700°C ya que la reacción de carbonatación es reversible, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:



La reacción que se lleva a cabo es del tipo ácido-base, donde el CO<sub>2</sub>, una molécula ácida, reacciona con el litio, un elemento básico. Esto resulta en carbonato de litio y un óxido residual, el óxido de zirconio en este caso. Cabe mencionar que además de ser reversible, esta reacción es selectiva.<sup>[9]</sup>

De todos los cerámicos de litio que han sido estudiados por sus propiedades de captura de CO<sub>2</sub> destacan los zirconatos (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>[10,11]</sup>, los silicatos (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>)<sup>[12-15]</sup>, el cuprato (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>)<sup>[16]</sup>, el titanato (Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>)<sup>[17]</sup> y los aluminatos (LiAlO<sub>2</sub> y Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>)<sup>[18]</sup>. La mayoría de estos cerámicos presentan las mismas ventajas que el zirconato de litio, variando en el intervalo de temperatura y la capacidad de sorción.

La ciclabilidad es el proceso de regeneración y posible reutilización de un material. Este es uno de los aspectos más importantes para reducir la producción de materiales de deshecho. En el caso de los cerámicos alcalinos, se ha demostrado que tienen capacidades de ser regenerados a través de ciclos de sorción-desorción. Para esto se incrementa la temperatura del material ya carbonatado, en una atmósfera inerte, donde se genera la desorción del CO<sub>2</sub> y como consecuencia la regeneración del material. Después de varios ciclos, los cerámicos se pueden comportar de maneras distintas; si se mantiene la sorción significa que el material tiene una alta estabilidad a través de los procesos de sorción-desorción, el aumento de la sorción es indicativo de un incremento en el área superficial del cerámico gracias a las fracturas producidas por las altas temperaturas; por último, un decrecimiento en la captura se asocia a una descomposición térmica del cerámico, a un proceso de sinterización o a que no se llevan a cabo correctamente los procesos de desorción.<sup>[7]</sup>

Los cerámicos alcalinos cumplen con todas las características para ser considerados buenos captadores de CO<sub>2</sub>, estabilidad térmica y química, alta capacidad de captura, selectividad y ciclabilidad. Es por esto que el estudio de estos materiales ha incrementado durante los últimos años.

#### 1.4.1 Mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> en cerámicos alcalinos

La captura de CO<sub>2</sub> en estos materiales, ocurre químicamente a través de una reacción ácido-base. El dióxido de carbono es una molécula ácida mientras que el metal alcalino tiene propiedades básicas. En general, se encuentra aceptado que la mayoría de estos cerámicos alcalinos capturan CO<sub>2</sub> a través del siguiente mecanismo de reacción:

- 1) Inicialmente, las partículas del cerámico alcalino reaccionan con el gas en la superficie. Esta reacción implica la formación de una capa externa de carbonato de litio o sodio y del óxido metálico u otras fases secundarias generadas. Este paso depende completamente de la reactividad entre el cerámico y el gas.
- 2) Después, se inician los procesos difusivos hacia la capa externa formada en el material y continúa la captura a través del volumen del material.

Esto se encuentra soportado por datos teóricos que muestran los coeficientes de difusión del elemento alcalino se incrementan considerablemente a las temperaturas en las que los procesos de quimisorción de CO<sub>2</sub> ocurren.<sup>[12]</sup> Esta difusión puede ocurrir a través de vacancias sobre el carbonato generadas por las altas temperaturas, donde este mecanismo de vacancias solo requiere un átomo de sodio o litio y una vacancia a la cual moverse. Entonces, estos átomos pueden difundir y salir a la superficie de la partícula para continuar con la captura, incrementando la capa externa del carbonato y del óxido. Es importante notar que no sólo los átomos del elemento alcalino difunden en el proceso, sino que para completar la reacción, parte de los átomos de oxígeno presentes en la red cristalina del cerámico alcalino llegan a formar parte del carbonato en muchas de las reacciones. En otras palabras, los átomos de oxígeno también están involucrados en el mecanismo de reacción, de otra manera no podría llevarse a cabo. Este mecanismo funciona para explicar muchos de los cerámicos alcalinos, pero no se tiene evidencia de que todo material capture de la misma manera. En la figura 1.5 se muestra de manera esquemática el mecanismo propuesto y las dos etapas en las que sucede el proceso utilizando el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> como ejemplo.

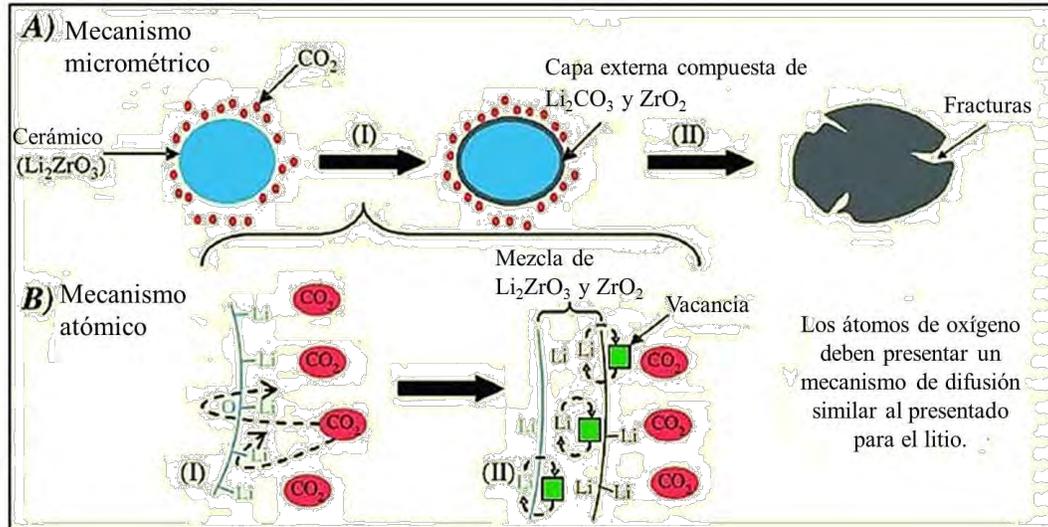


Figura 1.5. Esquema del mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> en cerámicos alcalinos.<sup>[7]</sup>

La capacidad de captura de un cerámico está relacionada con la masa molecular de este. Entre más ligero sea el material, mayor será la capacidad teórica de quimisorción de CO<sub>2</sub>.

Se han realizado varios estudios de quimisorción de CO<sub>2</sub> en los cerámicos alcalinos y se ha demostrado que modificando algunas de las propiedades químicas y/o físicas de los cerámicos, o la modificación de las condiciones de captura, la eficiencia y el intervalo de temperatura de la quimisorción de CO<sub>2</sub> entre otras propiedades, se pueden mejorar. Algunas de las propiedades o condiciones que se han modificado para mejorar la captura son:

- 1) El incremento del área superficial del material. <sup>[19,20]</sup>
- 2) Dopaje o impregnación de compuestos químicos en el cerámico alcalino. <sup>[21,22]</sup>
- 3) Efecto del flujo de CO<sub>2</sub>. <sup>[13]</sup>
- 4) Composición y concentración de diferentes gases y vapores. <sup>[23,24]</sup>

También se ha estudiado el efecto de más de una de estas modificaciones a la vez.

Los cambios en el flujo de gases pueden afectar a la captura de CO<sub>2</sub>, los efectos más estudiados son los de la humedad y la presión parcial de oxígeno. <sup>[23,24]</sup> Al agregar O<sub>2</sub> se mejora la disponibilidad del oxígeno para el proceso de carbonatación, mejorando así la captura del material.

## 1.5 Aluminato de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ )

Este material presenta dos polimorfos, denominados alfa y beta, también conocidos como lt (low temperature) y ht (high temperature), nombre que hace alusión a las condiciones de síntesis. La fase  $\alpha$  se transforma a la  $\beta$  a los  $780^\circ\text{C}$  aproximadamente, y este cambio de fases es irreversible. A pesar de que ambas estructuras cristalinas son ortorrómbicas difieren en sus grupos espaciales. La  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico Pbcn con valores  $a=9.087$ ,  $b=8.947$ ,  $c=9.120$  Å, y  $Z=8$ . Por otro lado, la fase  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  cristaliza en el grupo Pmmn con  $a=6.420$ ,  $b=6.302$  y  $c=4.6$  Å, donde  $Z=2$  (figura 1.6). En ambas estructuras, los átomos metálicos (Li y Al) ocupan sitios tetraédricos. [25]

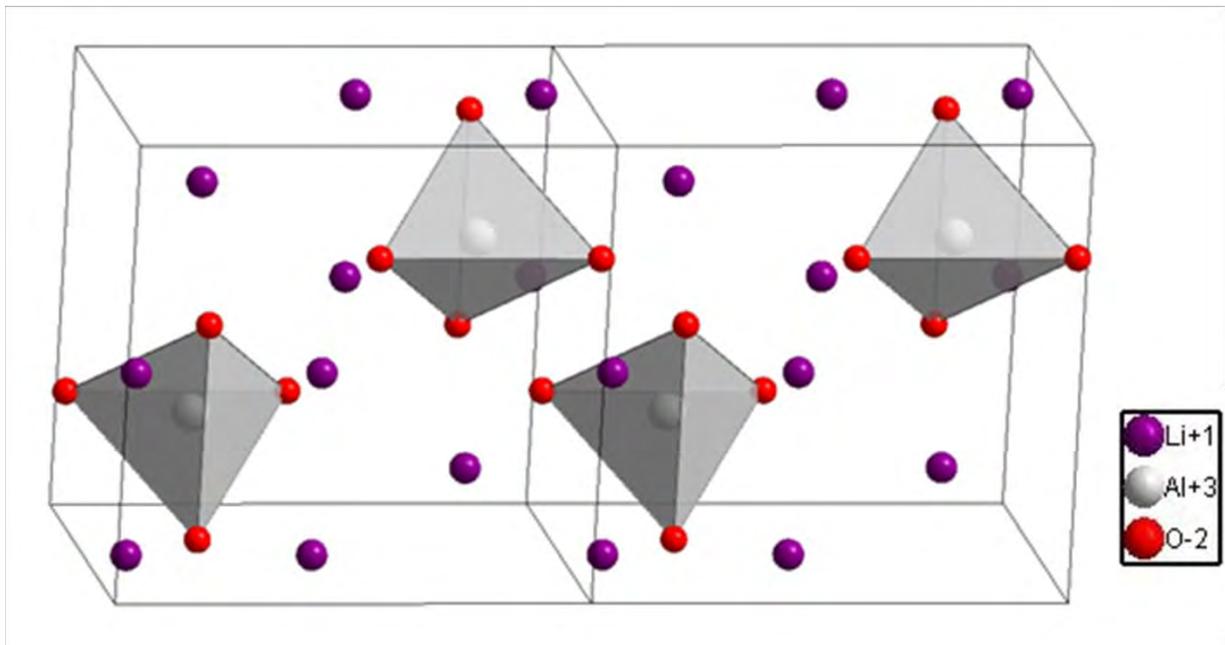
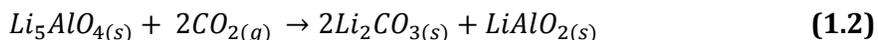


Figura 1.6. Estructura cristalina del  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  donde las esferas moradas representan los átomos de litio, las rojas el oxígeno y las blancas el aluminio (localizadas dentro de los tetraedros).

Los dos polimorfos se han estudiado por sus propiedades de captura y se ha demostrado que el  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  presenta una mayor quimisorción en un intervalo más amplio de temperatura. Fuera de la captura de dióxido de carbono, no hay muchos usos de este material reportados en la literatura sólo pocos estudios de sus características para aplicaciones eléctricas. [18,26]

El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  es una de las mejores opciones para capturar  $\text{CO}_2$  debido a que la relación  $\text{Li}/\text{Al}$  es igual a cinco, esto aunado al hecho de que el aluminio es un elemento aún más ligero que muchos otros que se han estudiado (Zr, Cu, Si), le otorga, en teoría, un potencial de captura alto. De todos los

cerámicos de litio, el  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presenta la mejor capacidad de captura máxima por gramo de material, 19.77 mmol/g, asumiendo que cuatro de los cinco átomos de litio reaccionan con el gas para formar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Además, se ha demostrado que es capaz de llevar a cabo la quimisorción de dióxido de carbono en un amplio intervalo de temperaturas (200-700°C).<sup>[25]</sup> La reacción propuesta para la captura de este material es la siguiente:



Se ha estudiado la captura de este material a distintas temperaturas, desde 250°C y hasta 700°C, y los resultados obtenidos muestran que la ganancia en porcentaje en masa fue de 3.35% a 250°C, 3.7 y 4.22% a 300 y 350°C respectivamente. A 450°C fue de 0.65%. A 500, 550, 600 y 650°C la captura aumentó considerablemente y a 700°C la captura de este material fue del 47.8% en peso, lo que representa una eficiencia del 68.5%.

El material presenta sinterización por efecto de la temperatura, lo que ocasiona una reducción del área superficial y por lo tanto una menor captura, lo cual es muy notorio a temperaturas menores a 500°C. Sin embargo, esto se ve inhibido a temperaturas altas ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) donde los procesos difusivos se activan.

## 1.6 Soluciones sólidas

Una solución sólida es una fase cristalina que puede presentar composición variable. Se pueden clasificar principalmente en dos grupos; sustitucionales, donde el átomo o ion introducido sustituye a otro átomo o ion de la misma carga en la red original e intersticiales donde el átomo o ion introducido ocupa lugares que normalmente estarían vacíos por lo que no es necesario que salgan especies originales. En ambas se produce un cambio en la red cristalina del solvente modificando las propiedades de este.

Para que se formen soluciones sólidas sustitucionales, es necesario que los elementos cumplan con las reglas de Hume-Rothery que establecen que el soluto y el solvente deben tener:

- Tamaño similar. La diferencia en radio no puede ser mayor al 15%. Entre más parecidos sean habrá menor distorsión de la red cristalina y por tanto, mejor solubilidad.
- Misma estructura cristalina.
- Electronegatividad parecida.
- Mismo estado de oxidación.

Por otro lado, las soluciones sólidas intersticiales se presentan ampliamente en metales, cuando átomos pequeños tales como H, C, B, N ocupan posiciones intersticiales en la estructura huésped del metal. La adición de carbono en la estructura del hierro gamma para la formación de acero, es un ejemplo importante de este tipo de solución sólida.<sup>[27]</sup>

Vale la pena mencionar que no todas las soluciones sólidas caen en estas dos categorías, algunas pueden ser una mezcla de ambas.

### 1.6.1 Soluciones sólidas como materiales captosres de CO<sub>2</sub>

En la literatura se han reportado casos en los que la adición de otro metal a la red cristalina de los cerámicos alcalinos mejora su capacidad de captura. En el caso del Na<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> se obtuvo un aumento en su captura de dióxido de carbono comparado con el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en un intervalo de temperatura de 200-700°C.<sup>[28]</sup> La adición de aluminio al Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> para formar la solución Li<sub>4+x</sub>(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> también resultó en una mayor quimisorción de CO<sub>2</sub>, incluso se amplió el intervalo de temperatura de captura.<sup>[29]</sup> El cambio en las propiedades de captura de un cerámico no se debe únicamente a las modificaciones estructurales producidas por la adición de un soluto, también a las propiedades de difusión del litio en las fases secundarias presentes, y a cambios en cuanto a la reactividad del material.

## **1.7 Planteamiento del trabajo de tesis**

Dado que el cambio climático es el problema ambiental más importante al que nos enfrentamos en la actualidad y es causado por la cantidad elevada de emisiones de GEI, se han propuesto distintos materiales para capturar el CO<sub>2</sub> con la intención de reducir sus emisiones. El Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> es un material cerámico que ha presentado una gran eficiencia en la captura de este gas, sin embargo se pueden proponer modificaciones al material con la finalidad de mejorar su captura. De esta manera, se propone la síntesis, caracterización y el estudio de las propiedades de quimisorción de CO<sub>2</sub> de la solución sólida Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> con distintas composiciones ya que estos materiales no han sido reportados en la literatura.

## **1.8 Hipótesis**

La adición de hierro en la estructura cristalina del aluminato de litio permitirá un aumento en los procesos de difusión, provocando una mejora en la cinética de carbonatación.

## 1.9 Objetivos generales

- Estudiar el efecto en las propiedades de captura química de dióxido de carbono por la adición de hierro dentro de la estructura cristalina del aluminato de litio.

### 1.9.1 Objetivos particulares

- Síntesis y caracterización estructural y microestructural de la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ .
- Determinación del límite de solubilidad de hierro en aluminato de litio mediante la síntesis por reacción química en estado sólido.
- Evaluación de las diferentes composiciones de la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  como materiales captadores de  $\text{CO}_2$  a través de termogravimetría.
- Estudiar el efecto del oxígeno en la captura de  $\text{CO}_2$  de la solución sólida.

## Capítulo 2. Metodología

### 2.1 Síntesis

#### 2.1.1 Síntesis por estado sólido

La síntesis por estado sólido consiste en el calentamiento a altas temperaturas de dos o más reactivos sólidos con el fin de que estos reaccionen para formar un producto deseado. Una reacción en estado sólido solo se puede realizar en la interface entre dos sólidos por lo que una vez que los átomos de la superficie ya reaccionaron, se lleva a cabo la difusión del volumen hacia la superficie siendo este el paso limitante de la reacción. Se requiere aplicar a los reactivos una gran cantidad de energía para que los átomos o iones de los reactivos puedan superar la energía reticular y así se promueva la difusión, por lo que estas reacciones se realizan a altas temperaturas<sup>[30]</sup>.

Para favorecer los procesos difusivos es importante homogeneizar por molienda previamente los materiales mecánicamente en un mortero, con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula e incrementar la interface entre los reactivos.

El aluminato de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) y la solución sólida donde se sustituyó aluminio por hierro en la fase  $\text{Li}_5\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  se sintetizaron por estado sólido (ecuaciones 2.1 y 2.2). Los reactivos utilizados fueron óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich, pureza 97%), gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Briteg) y óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Meyer, pureza 97%). Se utilizaron las cantidades estequiométricas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mientras que se agregó un exceso del 20% de  $\text{Li}_2\text{O}$  debido a su tendencia a sublimar, las cantidades fueron medidas en una balanza analítica (Ohaus). Se molieron los reactivos hasta formar una mezcla homogénea y posteriormente se hizo una pastilla utilizando un dado de acero y una prensa hidráulica (HFDY) a una presión de 20 MPa. A continuación, las pastillas fueron sometidas a un tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Para asegurar la obtención de la fase  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  se sacó la pastilla a la temperatura de síntesis de manera que el enfriamiento del producto fuera lo más rápido posible. La fase  $\alpha$  del aluminato es sintetizada a  $500^\circ\text{C}$ <sup>[25]</sup> por lo que el enfriamiento rápido evitará la formación de esta fase.



Para la síntesis de la solución sólida, la composición de hierro se varió de 0.1 a 0.4, siguiendo el mismo procedimiento de síntesis descrito anteriormente.

## 2.2 Técnicas de caracterización

A continuación se presenta una descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización estructural y microestructural del aluminato de litio y la solución sólida, así como los parámetros utilizados para cada experimento.

### 2.2.1 Difracción de rayos X

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie.<sup>[31]</sup> La porción del haz que no es dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde se repite el fenómeno anterior. La difracción del haz es el efecto producido por la acumulación de la dispersión generada por los átomos o iones. Los átomos o iones en un cristal tienen que tener un arreglo regular y periódico donde la distancia entre los átomos o iones sea comparable a la longitud de onda de los rayos X para que este fenómeno se lleve a cabo.

Como se muestra en la figura 2.1, un haz choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ , la dispersión es la consecuencia de la interacción entre la radiación y los átomos O, P y R. Si la distancia:

$$AP + PC = n\lambda \quad (2.3)$$

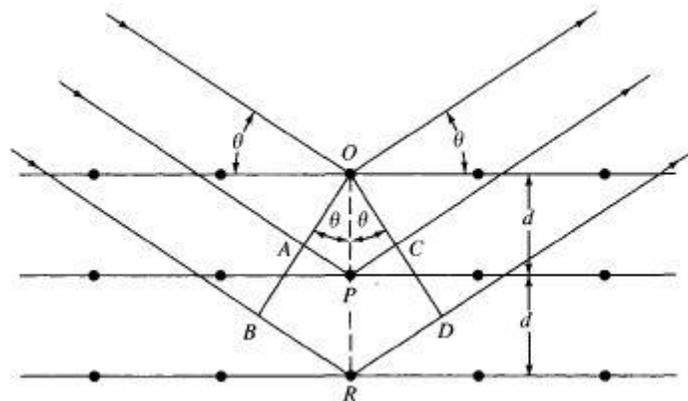


Figura 2.1. Difracción de rayos X producida por un cristal.<sup>[31]</sup>

Donde  $n$  es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación. Sin embargo:

$$AP = PC = d \operatorname{sen} \theta \quad (2.4)$$

Donde  $d$  es la distancia entre los planos del cristal. Así las condiciones necesarias para que se dé una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie, son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2.5)$$

La ecuación anterior se conoce como Ley de Bragg, y es de suma importancia para esta técnica. Los rayos X serán reflejados por un cristal únicamente si el ángulo de incidencia cumple con la siguiente condición:

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2.6)$$

Si el ángulo no cumple con esta relación, entonces tienen lugar interferencias destructivas.<sup>[31]</sup>

#### 2.2.1.1. Difracción por el método de polvos

La técnica de difracción de polvos utiliza una muestra pulverizada o policristalina, es decir, consiste de muchos cristales diminutos que se encuentran orientadas al azar. Estas se exponen a la radiación monocromática de rayos X. Los cristales se encuentran libremente orientados por lo que algunos de ellos estarán en posiciones donde sus planos cristalográficos cumplan con la condición de difracción.<sup>[31]</sup>

Para determinar en qué ángulos se cumple la condición de difracción se utiliza un difractómetro, ilustrado en la figura 2.2. Este consta de una muestra  $S$ , en forma de lámina plana que se coloca de modo que gire alrededor de un eje  $O$ , perpendicular al plano del papel. En el punto  $T$  se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan en el contador  $C$ . La muestra, la fuente de rayos X y el contador están en un mismo plano. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación  $\theta$  de la muestra represente un giro  $2\theta$  del contador, lo cual asegura el mantenimiento de los ángulos incidente y difractado.<sup>[32]</sup> El contador  $C$  gira a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado se registra en función de  $2\theta$ .

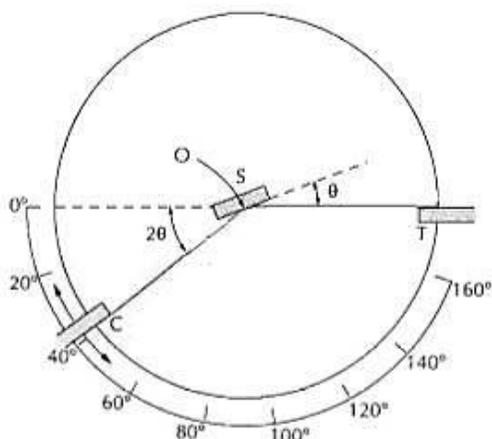


Figura 2.2. Esquema de un difractómetro de rayos X.<sup>[30]</sup>

Para la determinación de la estructura cristalina de las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos. Utilizando un equipo Siemens D5000 con una lámpara de cobalto ( $K_{\alpha}=1.7903 \text{ \AA}$ ) operando a 34kV e y 30mA. Se utilizó una lámpara de cobalto con el fin de evitar la fluorescencia del hierro que sucede al utilizar lámpara de cobre. Las muestras fueron medidas en un intervalo  $2\theta$  de 15 a 75° con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1s. Las fases cristalinas fueron identificadas utilizando la base de datos Joint Committee On Powder Diffraction Standards (JCPDS).

### 2.2.2 Adsorción de nitrógeno

Existen dos tipos de métodos diferentes que se utilizan para obtener isotermas de adsorción; volumétrico y gravimétrico. El volumétrico se basa en cuantificar por una diferencia de volumen de gas adsorbido, mientras que el gravimétrico evalúa el cambio en la masa del adsorbente.

Estos métodos se basan en medir la cantidad de gas necesario para formar una monocapa en la superficie de un sólido, de manera que el área superficial de este se encuentre cubierta completamente por moléculas del gas. Se determina el área superficial utilizando la cantidad de gas adsorbido, ya sea en masa o volumen, y el diámetro de las moléculas del gas.<sup>[33]</sup>

Para obtener las isotermas de adsorción se confiere un gas a un volumen conocido donde se contiene la muestra, a una temperatura constante. Conforme se da la adsorción, la presión dentro de la celda cae hasta que se alcanza el equilibrio. El volumen de gas adsorbido es cuantificado a través de la diferencia entre el volumen de la celda (sin adsorbente) y el volumen de gas presente

dentro de la celda una vez alcanzado el equilibrio. Una vez que se alcanza la presión suficiente para condensar el gas de análisis, comienza el proceso de desorción y se disminuye gradualmente la presión. [33]

Cuando un material está rodeado por un gas a una temperatura  $T$  y a una presión de vapor relativa  $p/p_0$  (donde  $p_0$  es la presión de vapor en la saturación) adsorberá físicamente al gas. La gráfica que relaciona  $p/p_0$  y la cantidad de gas adsorbido a una temperatura determinada, recibe el nombre de isoterma de adsorción.

La mayoría de las isotermas de adsorción (fisisorción) se pueden clasificar en seis grupos (Figura 2.3).

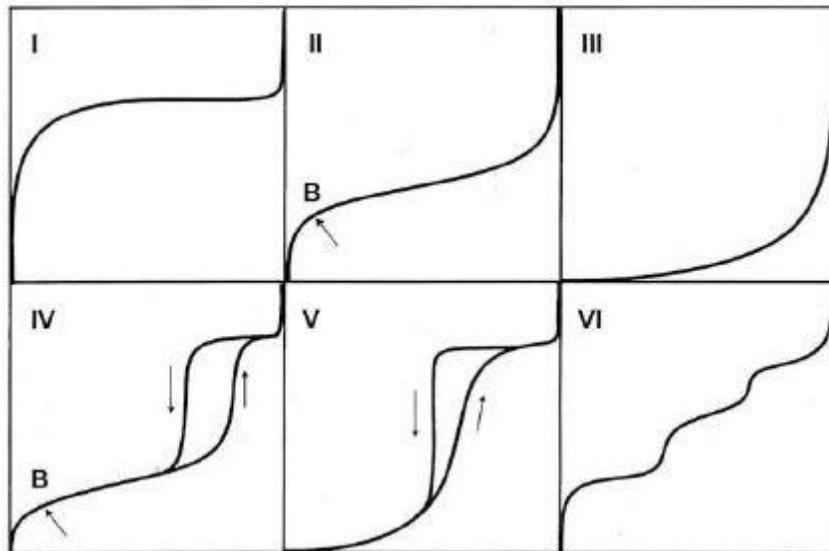


Figura 2.3. Clasificación de isotermas de adsorción según la IUPAC. [34]

El tipo I corresponde a materiales microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez completado todo el volumen de los microporos, la isoterma permanece sobre un valor casi constante a un amplio intervalo de presiones.

Las isotermas de tipo II están asociadas a sistemas donde se lleva a cabo adsorción multicapa, el punto B indica la etapa donde la primera capa ya ha sido cubierta e inicia la formación de multicapas. Esta clase de isoterma es característica de materiales no porosos o de adsorbentes macroporosos. En este tipo de sistemas se presenta la condición de reversibilidad, ya que no hay una histéresis entre las isotermas de adsorción-desorción. [34]

Las isothermas tipo III son poco comunes, pero algunos materiales exhiben este comportamiento donde no se puede diferenciar un punto B. En estos casos, las interacciones entre moléculas del adsorbato juegan un rol importante ya que las interacciones entre adsorbente y adsorbato son débiles.

A bajas presiones, las isothermas tipo IV se comportan como aquellas de tipo II en donde se puede distinguir el punto B. Sin embargo, el tipo IV presenta una histéresis entre las isothermas de adsorción-desorción que corresponde al proceso de llenado de los mesoporos.<sup>[34]</sup>

Las isothermas de tipo V son poco comunes y al igual que las de tipo III, corresponden a interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. La histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

La isoterma tipo VI o isoterma escalonada es la menos común de todas. Su comportamiento escalonado está asociado con la adsorción capa por capa y se da únicamente en superficies altamente homogéneas.<sup>[34]</sup>

Las isothermas de adsorción-desorción de las muestras se realizaron en un equipo Bel-Japan Minisorp II a 77 K. Las muestras se desgasificaron previamente durante 24 horas a 80°C, en línea de vacío, utilizando un equipo Belprep vac II para asegurar que la superficie de estas quedara libre de cualquier partícula adsorbida previamente. El área superficial se determinó utilizando el modelo BET.

#### 2.2.2.1 Determinación de área superficial por el método BET

La teoría elaborada por Brunauer, Emmett y Teller para la determinación del área superficial de un material se basa en el fenómeno de adsorción física o fisorción sobre la superficie interna y externa de dicho material.

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller está basada en las siguientes suposiciones:

- La superficie de un material consiste de un gran número de sitios de adsorción equivalentes, es decir, es homogénea.
- A determinada presión de vapor, varias partículas se pueden adsorber en un mismo sitio, formando una serie de capas.
- El calor de adsorción y la constante de condensación son iguales en todas las capas, a excepción de la primera.
- Una molécula cubierta por otra, no se puede evaporar.

- No existe una interacción horizontal entre las moléculas adsorbidas en diferentes sitios.

En condiciones de equilibrio dinámico, el número de moléculas que se evaporan de una capa es igual al número de moléculas que se condensan en la capa inferior. Es decir, las constantes de condensación y de evaporación son iguales.<sup>[35]</sup>

#### 2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica de la superficie del material que se está analizando, tal como tamaño de partícula, morfología cristalina, dominios magnéticos y defectos en la superficie.<sup>[36]</sup>

Se utiliza un cañón de emisión de campo como fuente de electrones, que proporciona electrones de alta y baja energía. Esto permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre la muestra a analizar y causa menos daños en muestras sensibles. Por lo general, esto se da en condiciones de alto vacío para evitar que las partículas del aire interfieran con los electrones.

Las imágenes se obtienen al hacer incidir este haz de electrones sobre la superficie de la muestra a analizar. El haz se focaliza sobre la superficie del material de manera que se hace un barrido en forma de líneas paralelas.

Cuando un haz de electrones se hace incidir sobre una muestra existen tres tipos de interacciones, elásticas, inelásticas, y de emisión de radiación de frenado. Las colisiones elásticas provocan un cambio en la trayectoria de los electrones incidentes mientras que las colisiones inelásticas resultan en una pérdida de energía. Los electrones secundarios (Figura 2.4) son electrones propios de la muestra que son emitidos durante un choque inelástico. Por otro lado, los electrones retrodispersados son aquellos electrones pertenecientes al haz incidente que son reflejados por la muestra después de haber sufrido colisiones elásticas e inelásticas con los electrones de la muestra<sup>[31]</sup>. Cuando se emite un electrón secundario, otro electrón más alejado del núcleo puede cambiar de nivel para ocupar el espacio que dejó el electrón anterior. Este desplazamiento genera un exceso de energía que puede balancearse mediante la emisión de otro electrón de un nivel más alejado del núcleo. Estos electrones emitidos son denominados electrones Auger y a través de ellos se obtiene información sobre la composición química de la superficie del material analizado.

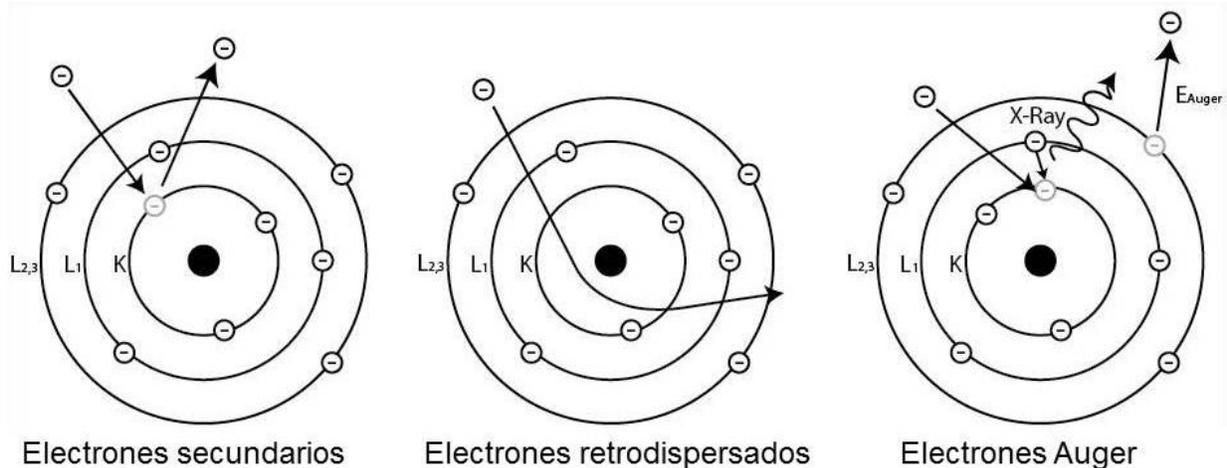


Figura 2.4. Modos de emisión producidos por el bombardeo de electrones. [37]

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron obtenidas utilizando un equipo Jeol JSM-7600F. Las muestras fueron depositadas sobre una película de grafito. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios que permiten observar la textura de la superficie de las soluciones sólidas e imágenes de electrones retrodispersados en las que se distingue el contraste de fases de los materiales.

### 2.2.5 Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz. En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos en vez de los electrones exteriores. [31]

La resonancia magnética nuclear estudia el comportamiento de los núcleos atómicos cuyo espín es diferente de cero, bajo la influencia de un campo magnético externo. El número cuántico de espín  $I$  está determinado por el número de protones y neutrones de un núcleo, cuando la suma de estos es impar entonces  $I$  es distinto de cero. Si esta condición se cumple, el núcleo tiene un momento angular de espín y un momento magnético asociado,  $\mu$ , que depende de la dirección del espín.

El momento de espín angular de núcleo puede adoptar valores enteros entre  $+\ell$  a  $-\ell$  y se conoce como número cuántico magnético,  $m$ . En condiciones de equilibrio, para un núcleo con espín semientero dentro de un campo magnético, el momento magnético tiene dos posibles estados:  $+\frac{1}{2}$  y

$-\frac{1}{2}$  (también conocidos como estados  $\alpha$  y  $\beta$ ). En ausencia de campo magnético externo las energías de los dos estados están degeneradas por lo que el momento magnético global  $\mu$ , es nulo.<sup>[38]</sup>

Cuando un núcleo con espín nuclear no nulo es sometido a un campo magnético, el eje del momento angular coincide con la dirección del campo. Como resultado, el momento magnético,  $\mu$ , va a dejar de ser nulo ya que uno de los estados va a estar alineado con el campo magnético externo  $B_0$  y por lo tanto será de menor energía, mientras que el otro va a estar en dirección opuesta y será de mayor energía. La diferencia de energía entre estos estado es proporcional a la magnitud del campo magnético externo (efecto Zeeman).

Para un campo magnético dado en el que hay una determinada diferencia de energía  $\Delta E$  entre los estados, existe un pequeño desvío de población hacia el estado de menor energía que resulta en un proporcional exceso de población en dicho estado. La diferencia de energía  $\Delta E$  entre los estados  $\alpha$  y  $\beta$  está dada por:

$$\Delta E = \frac{(h\gamma B_0)}{2\pi} \quad (2.7)$$

La situación de resonancia entre los dos estados se consigue aplicando una radiación electromagnética (generalmente en la región de las radiofrecuencia, MHz) que tenga exactamente el valor de energía  $\Delta E$ .

La energía de un fotón es:

$$E = h\nu \quad (2.8)$$

Donde  $\nu$  es su frecuencia. Por lo tanto, la frecuencia de la radiación electromagnética requerida para producir resonancia de un determinado núcleo en un campo magnético  $B_0$  es:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.9)$$

Esta frecuencia de resonancia  $\nu$  (ecuación 2.9) es la que da lugar al espectro de RMN y se conoce como frecuencia de Larmor.

En situaciones fuera del equilibrio, un pequeño pulso en la región de las radiofrecuencias (MHz) aplicado en un plano perpendicular al campo magnético, puede inducir transiciones (cambios de población) entre los estados del espín. Esto sucederá cuando el pulso tenga exactamente la energía  $\Delta E$  que separa a los estados  $\alpha$  y  $\beta$ .

Cuando el pulso deja de aplicarse, los espines dejan de rotar y quedan alineados (un pequeño exceso de población) en una dirección en principio arbitraria que no puede ser la misma que la situación de equilibrio. Cuando el pulso cesa, los espines nucleares que se encuentran en una situación fuera del equilibrio tienden a recuperar espontáneamente el estado inicial de población de equilibrio. Esto se consigue emitiendo el exceso de energía en forma de una onda de radio a la frecuencia de Larmor de los espines. Esta señal es amplificada y digitalizada convenientemente y es lo que se conoce como un espectro de RMN.<sup>[38]</sup>

En RMN de estado sólido, donde la movilidad se encuentra muy restringida, se obtienen señales anchas, resultado de la suma de señales de todas las posibles orientaciones. Estos espectros contienen información única acerca de la estructura y dinámica del material estudiado.

Los espectros de RMN fueron obtenidos en un equipo Bruker Avance II-300. En el caso del  $^{27}\text{Al}$ , se utilizó una frecuencia de resonancia de 78.21 MHz y una velocidad de giro de 9 kHz. Los pulsos de  $90^\circ$  de 2  $\mu\text{s}$ . Se utilizó un estándar de cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ) 1M como referencia. En el caso de la resonancia con núcleos de  $^7\text{Li}$  la frecuencia de resonancia utilizada fue de 116.57 MHz a una velocidad de giro de 8 kHz. La referencia utilizada fue cloruro de litio ( $\text{LiCl}$ ).

## **2.3 Captura de $\text{CO}_2$**

En este apartado se presenta el procedimiento seguido para evaluar la captura de  $\text{CO}_2$  de los materiales previamente caracterizados. Se indican las condiciones de cada experimento y de los equipos utilizados.

### 2.3.1 Termogravimetría

La técnica de termogravimetría consiste en medir un cambio en la masa de una muestra a través del tiempo, variando la temperatura o manteniéndola constante. El gráfico obtenido de un análisis termogravimétrico es conocido como termograma.

Para esta técnica, se coloca la muestra en un crisol de platino o porcelana que se encuentra suspendido de una balanza de alta precisión. Durante el análisis el crisol es rodeado por un horno, elemento responsable de los cambios de temperatura. Como se observa en la figura 2.5, hay un termopar cerca del crisol que mide la temperatura sin interferir con la medición de la balanza.

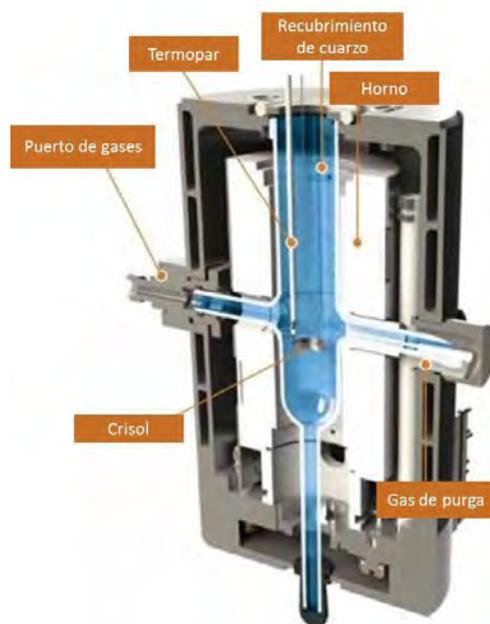


Figura 2.5. Esquema del interior de una termobalanza.

Existen diversos fenómenos que se pueden ver reflejados en el termograma de tres maneras diferentes, ganancia de masa, pérdida de masa y variación nula de masa. Las ganancias de peso están asociadas a una reacción de la muestra con la atmósfera y se atribuyen a la formación de nuevas fases. Las pérdidas de peso pueden ser resultado de deshidrataciones, desorciones de gases adsorbidos o descomposiciones por ejemplo la descarbonatación. La temperatura a la cual se dan estos cambios depende de la velocidad de calentamiento, atmósfera del análisis (composición), y de la naturaleza de la muestra (estructura, tamaño de partícula). Una variación nula de masa puede deberse a polimerizaciones, transiciones de fase, o fundidos.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza Q500HR marca TA Instruments. En el caso de los análisis dinámicos se realizó un calentamiento de 5°C/min desde 35 hasta 850°C en un flujo de 60mL/min de CO<sub>2</sub> (Praxair grado 3.0). Por otro lado, los análisis isotérmicos se realizaron de 400 a 700°C durante 180 minutos calentando en un flujo de 60mL/min de N<sub>2</sub> (Praxair grado 4.8) hasta alcanzar la temperatura de trabajo. Una vez que el horno alcanzó dicha temperatura, se cambiaron los gases a una atmosfera saturada de CO<sub>2</sub>.

La presión parcial de un gas en una mezcla está definida como la presión que dicho gas ejercería en caso de ocupar el volumen total a la misma temperatura. Se asume que la interacción entre

distintos gases es nula. Por lo tanto, se puede decir que la suma de las presiones parciales de los gases en una mezcla es igual la presión total.

El procedimiento fue el mismo en el caso del estudio del efecto del oxígeno excepto por la relación de los gases de trabajo que fue de 57mL/min de CO<sub>2</sub> y 3mL/min de O<sub>2</sub> (Praxair grado 2.6). Es decir,  $P_{O_2} = 0.05$  y  $P_{CO_2} = 0.95$ . Únicamente se evaluó el efecto de la presión parcial de oxígeno en la captura para la muestra Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)O<sub>4</sub>.

Adicionalmente, a los productos de los análisis isotérmicos de 600°C se les realizó una recharacterización utilizando las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica de barrido, todas bajo las mismas condiciones que las muestras originales.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural y microestructural, a través de diferentes técnicas, del aluminato de litio y la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  con diferentes composiciones. Además, se exponen y discuten los resultados del análisis termogravimétrico de captura de  $\text{CO}_2$  del material y un análisis cinético.

### 3.1 Síntesis y caracterización estructural

Se sintetizó el  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  con  $x$  igual a 0.1, 0.2, 0.3, 0.35 y 0.4 siguiendo el mismo procedimiento (ver sección experimental). El aluminato obtenido fue de color blanco mientras que las soluciones sólidas tuvieron un ligero tono anaranjado variable entre las diferentes concentraciones de hierro.

#### 3.1.1 Difracción de Rayos X

En la figura 3.1 se muestra el difractograma obtenido para el  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  que corresponde a la ficha 072-0792 de la base de JCPDS (Joint Compounds Powder Diffraction Standards) correspondiente a esta fase. Cabe resaltar que no se observaron señales de difracción correspondientes a otra fase.

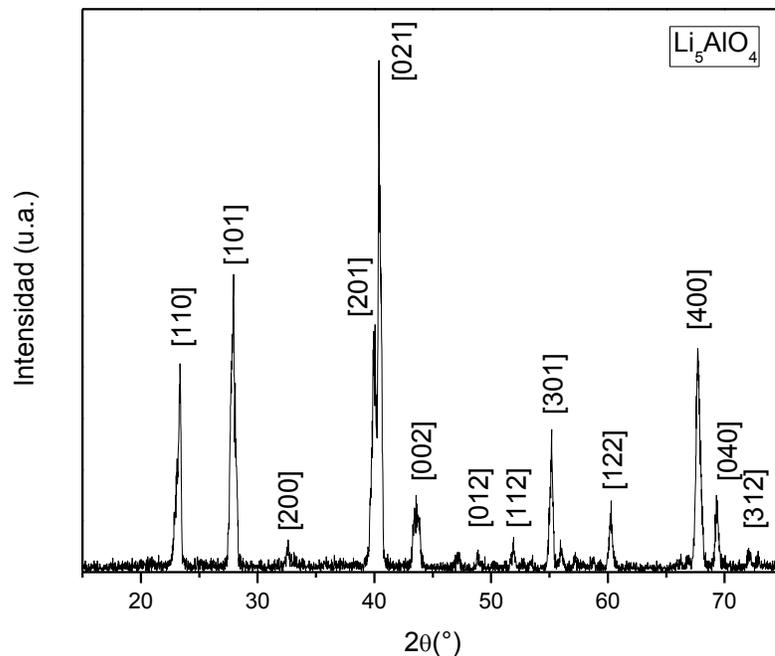


Figura 3.1. Difractograma indexado del  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$

A continuación se muestran los difractogramas de la solución sólida con concentración de hierro de 0.1, 0.2, 0.3, 0.35 y 0.4 (figura 3.2). Como puede observarse, aquellos difractogramas con valores de  $x \leq 0.3$  presentan únicamente las señales de difracción del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en el nivel de detección que ofrece esta técnica, esto indica que se tiene la misma fase cristalina. Sin embargo, cuando el valor de  $x$  se incrementa a 0.35 ó más, se detecta la formación de otra fase cristalina,  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.57}\text{Fe}_{0.43})\text{O}_4$  (tarjeta 027-1208).

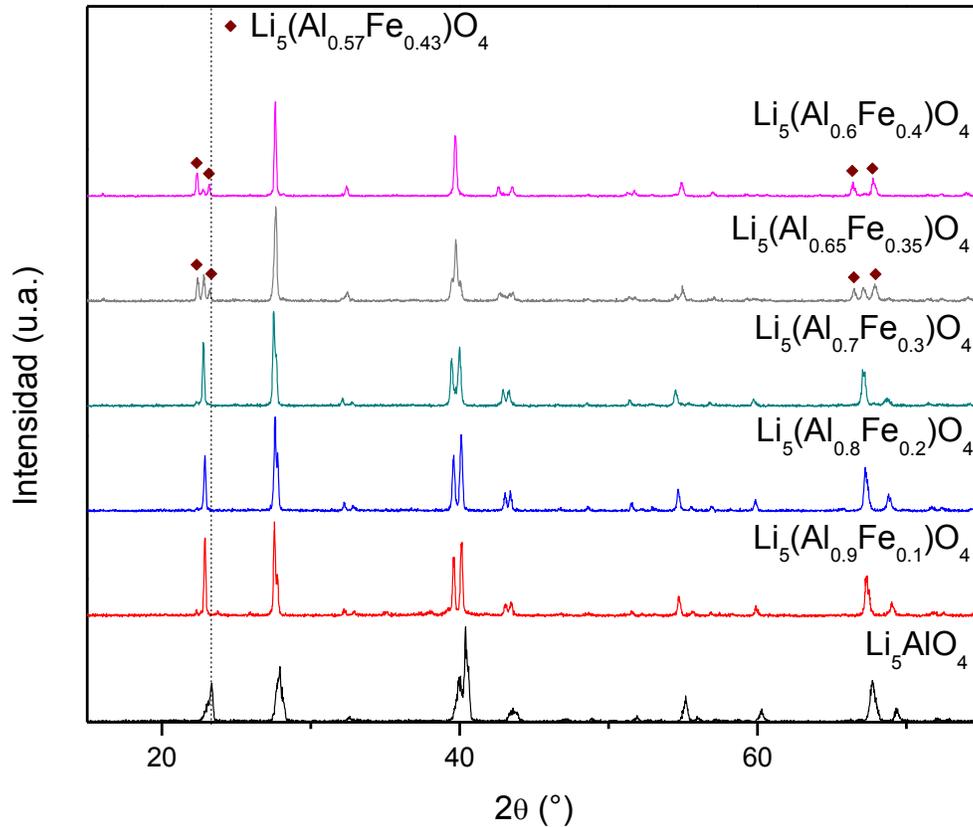


Figura 3. 2. Conjunto de difractogramas del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$

Como se mencionó el patrón de difracción es el mismo para las muestras de  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  con  $x \leq 0.3$ , sin embargo hay un corrimiento de las señales hacia la izquierda. En la primera señal, correspondiente al plano con índices de Miller [110], se puede observar en el difractograma de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  a  $23.36^\circ$  mientras que para las muestras de la solución sólida se corre hacia la izquierda situándose en  $22.94^\circ$  para el  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_4$ ,  $22.90^\circ$  para  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$  y finalmente en el caso del  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$  el pico está situado en  $22.8^\circ$ . Este corrimiento de la señal de difracción a valores

menores de  $2\theta$ , indica una expansión de la celda cristalina en el parámetro de red  $a$ , que en este caso se debe a la incorporación de hierro en la estructura. Con lo que se puede corroborar la formación de la solución sólida. Esto se debe a que el radio iónico del  $\text{Fe}^{3+}$  (63 pm) es mayor que el del  $\text{Al}^{3+}$  (53 pm)<sup>[39]</sup>. Por lo tanto, la inserción del hierro en la celda cristalina del aluminato, provoca que la celda se expanda. Con la ley de Bragg (ecuación 3.1) es posible encontrar la diferencia en las distancias interplanares.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Despejando se obtiene:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.2)$$

Los difractogramas fueron realizados con un tubo con ánodo de cobalto cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es de 1.7902 Å, considerando  $n$  como 1 y sustituyendo los valores de  $\theta$  para el plano con índices de Miller (110), la distancia interplanar en el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  fue de 4.42nm, mientras que para la solución sólida fue de 4.50 Å para el  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_4$ , 4.51 Å para el  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$  y 4.53 Å para el  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$ , confirmando la incorporación de hierro en la estructura del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

Se calcularon los parámetros de red utilizando el programa UnitCell que usa la ecuación 3.3<sup>[44]</sup> y se encontraron los siguientes resultados para el  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y la solución sólida (tabla 3.1).

$$Q_{hkl} = d_{hkl}^{-2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^* \quad (3.3)$$

**Tabla 3.1. Parámetros de red del aluminato y distintas concentraciones de la solución sólida.**

Material	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V_{\text{celda}}$
$\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$	6.412	6.272	4.547	182.87
$\text{Li}_5(\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_4$	6.452	6.318	4.601	187.54
$\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$	6.460	6.331	4.595	187.91
$\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$	6.476	6.348	4.612	189.60

Como se puede observar, tanto los parámetros de red como el volumen de la celda cristalina presentan una expansión en función al contenido de hierro, lo cual corrobora la inserción de este en la red del aluminato.

### 3.1.2 Resonancia magnética nuclear de $^{27}\text{Al}$ y $^7\text{Li}$

Para corroborar la inserción del hierro dentro de la estructura cristalina del aluminato de litio se realizaron pruebas de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{27}\text{Al}$  y  $^7\text{Li}$ . En la figura 3.3 se muestra el espectro correspondiente a RMN de  $^{27}\text{Al}$  en donde se observan un doblete con señales bien resueltas en 80 y 86 ppm que son consistentes con Al(III) de coordinación tetraédrica en un ambiente de oxígeno. La fase  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  presenta más de un sitio para el aluminio, lo que explica los dos señales en el espectro. En esta fase, existen dos posiciones ligeramente diferentes de huecos octaédricos. En el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  los huecos tetraédricos se encuentran ocupados por átomos de Al y Li, así como por las vacancias, lo que distorsiona la simetría cúbica, dando lugar a la estructura ortorrómbica<sup>[40,41]</sup>.

Los espectros correspondientes a la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  están compuestos por una única señal de resonancia en 79 ppm. Las señales que aparecen a los lados de este son bandas de rotación y no otorgan información relevante. A medida que aumenta la concentración de hierro, la señal se hace más ancha. El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  tiene un ancho medio de 17 ppm, mientras que las señales del  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$  y  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$  tienen anchos de 18 y 55 ppm respectivamente. Estos resultados confirman, junto con los resultados previos de difracción de rayos X, que los átomos de hierro se localizan en la estructura cristalina del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  reemplazando átomos de aluminio. Consecuentemente, un aluminio podría tener entre 1 y hasta 4 segundos vecinos de Fe, con lo cual el ambiente químico de los aluminos cambia por las propiedades del hierro creando dos principales efectos: 1) El desplazamiento químico cambia significativamente en función de los segundos vecinos; aluminio, hierro ó litio. 2) Los núcleos de hierro tienen un cuadrupolo suficientemente fuerte como para generar cambios en el gradiente del campo eléctrico de estos sitios de aluminio.

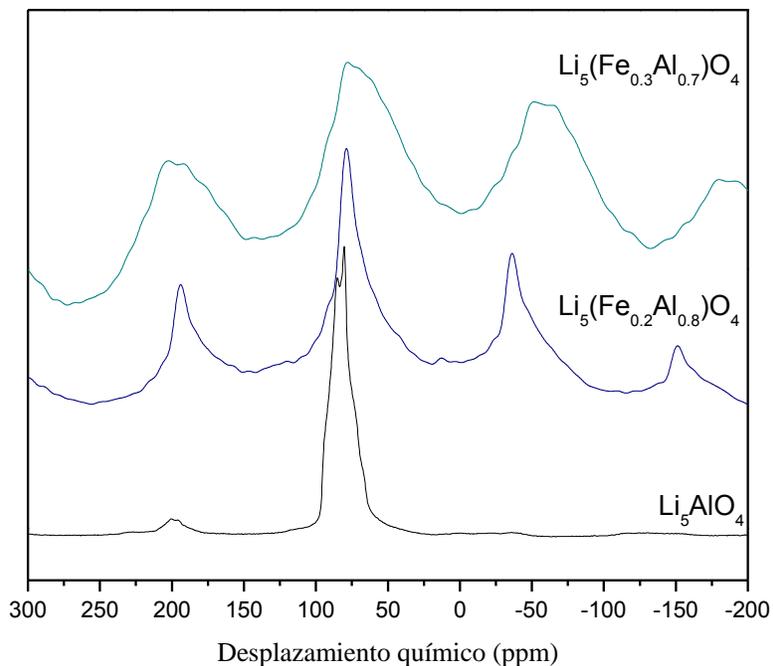


Figura 3.3. Espectro de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  para las muestras de  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$  y  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$ .

Los espectros de RMN de  $^7\text{Li}$  (figura 3.4) muestran una única señal isotrópica en 1.9 ppm dónde no aparece ninguna señal adicional como resultado de la incorporación del hierro en la red cristalina. Las señales que aparecen alrededor de este son señales satélite del mismo y no aportan información adicional sobre la estructura. Esto indica que la estructura tipo  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se conserva y los átomos de hierro se distribuyen uniformemente en la estructura del aluminato de litio. Cabe mencionar que la señal de resonancia se hace más ancho en presencia de iones hierro, lo que sugiere un cambio en el entorno químico de los iones litio. Este cambio puede explicarse si se asume que el hierro ocupa los sitios de aluminio en la estructura del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , los iones litio podrían interactuar con espines electrónicos desapareados provenientes de los iones hierro. Además se incrementa la movilidad de los iones litio debido a la presencia del cuadrupolo en los iones hierro, que generan que el enlace Li-O se debilite, permitiendo una mejor movilidad del litio.

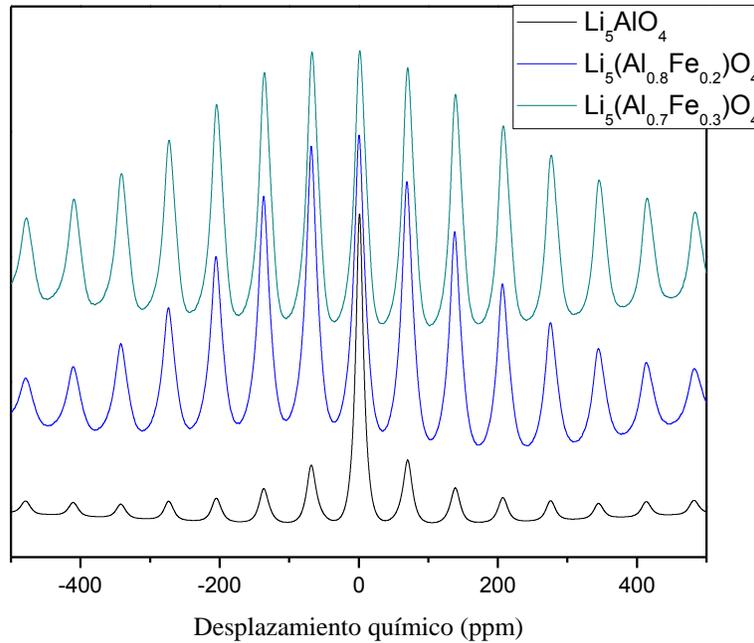


Figura 3.4. Espectro de RMN de sólidos de  ${}^7\text{Li}$  para las muestras de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$  y  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$ .

Con base en la caracterización estructural realizada por DRX y RMN, se puede establecer que el límite de solubilidad del hierro en el aluminato de litio es 0.3, al realizar la síntesis por reacción en estado sólido, a pesar de que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y el  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  tienen estructuras cristalinas isomorfas. Concentraciones mayores de hierro produjeron la formación de la fase  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.57}\text{Fe}_{0.43})\text{O}_4$ , lo cual se puede deber al método de síntesis. Posiblemente, otras estrategias de síntesis favorecerían una mayor incorporación del hierro en la estructura cristalina. En todo caso, a partir de la información obtenida de la caracterización estructural es evidente que el hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ocupa las posiciones de aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) dentro de la estructura cristalina del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , creando una variación estructural anisotrópica. La reacción 3.4 muestra el arreglo atómico de acuerdo a la notación de Kröger-Vink.



### 3.2 Caracterización por adsorción de N<sub>2</sub> y MEB

La caracterización microestructural del  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y la solución sólida Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> con x=0.1, 0.2 y 0.3, se realizó mediante las técnicas de adsorción de N<sub>2</sub> y microscopía electrónica de barrido. Estas dos técnicas otorgan información sobre la morfología y la superficie de los materiales.

#### 3.2.1 Adsorción de N<sub>2</sub>

En la figura 3.5 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Todas las muestras presentaron isothermas de tipo II con una histéresis muy estrecha de tipo H3, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [42]. Estas isothermas están asociadas a materiales densos y no porosos. Con base en estos experimentos y utilizando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) se calculó el área superficial para el aluminato de litio y la solución sólida (tabla 3.2), obteniéndose valores entre 0.5 y 1.3 m<sup>2</sup>/g.

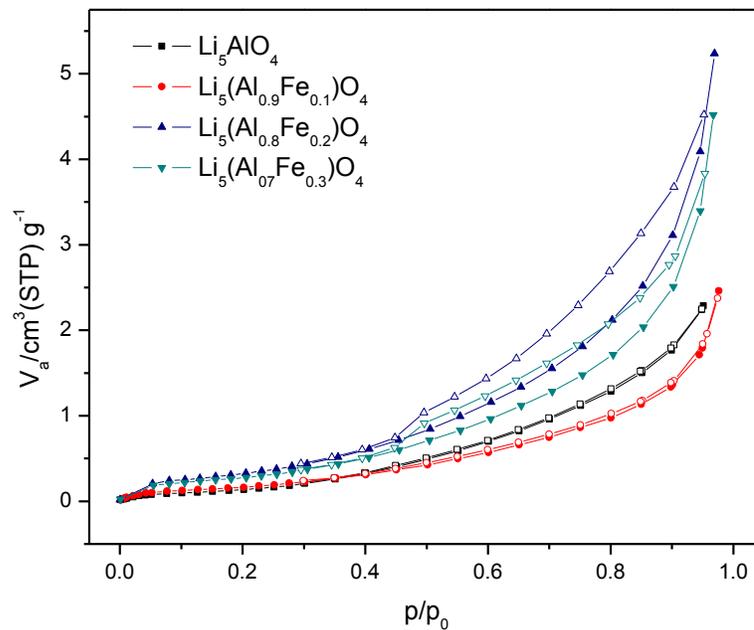


Figura 3.5. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y las diferentes composiciones de la solución sólida Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>.

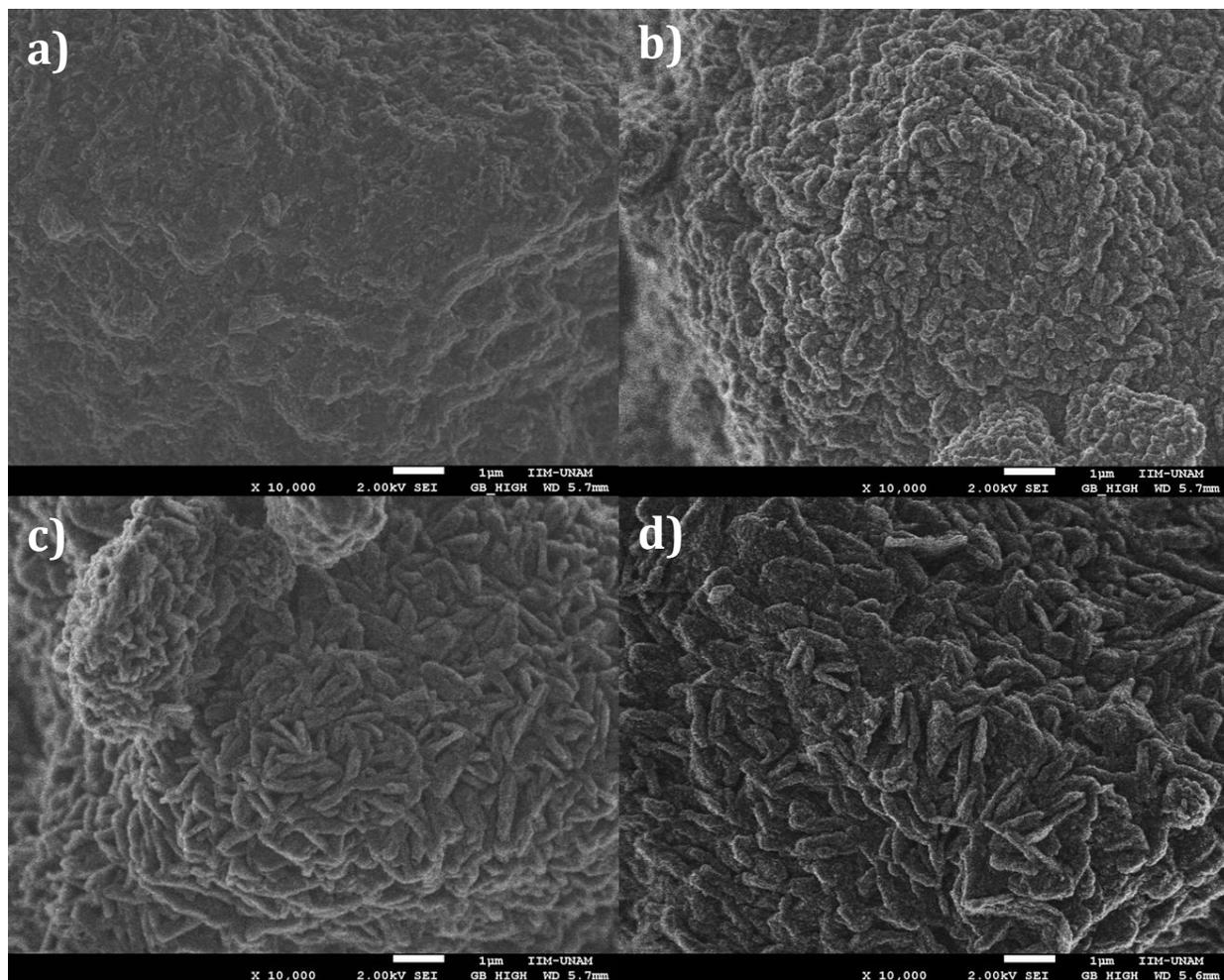
Tabla 3.2. Área superficial del aluminato y solución sólida.

Material	Área (m <sup>2</sup> /g)	Constante BET
Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	0.5	29.7
Li <sub>5</sub> (Al <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> )O <sub>4</sub>	0.6	31.3
Li <sub>5</sub> (Al <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> )O <sub>4</sub>	1.3	21.1
Li <sub>5</sub> (Al <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> )O <sub>4</sub>	1.0	35.5

Todas las muestras presentaron áreas superficiales parecidas con pequeñas diferencias, independientemente del contenido de hierro. El método de síntesis utilizado, reacción en estado sólido, está asociado a las bajas áreas superficiales obtenidas.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Las características morfológicas de los materiales se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido utilizando electrones secundarios. En la figura 3.6 se muestran las micrografías obtenidas por electrones secundarios. El  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> presenta partículas de 32.5  $\mu$ m en promedio, de forma poliédrica. Al hacer una aproximación sobre estas partículas, se observa que la superficie es corrugada. El Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub>, figura b), presenta partículas de 28  $\mu$ m de forma poliédrica, similar al aluminato, que a su vez están compuestas por hojuelas de 0.57  $\mu$ m en promedio. La micrografía c) muestra que el Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O<sub>4</sub> las partículas, que miden 37.5  $\mu$ m de largo, están compuestas por hojuelas de 0.77  $\mu$ m en promedio. Finalmente, en el caso del Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)O<sub>4</sub>, figura d), las hojuelas son de 1.0  $\mu$ m de largo en promedio y las partículas poliédricas son de aproximadamente 25  $\mu$ m en promedio.

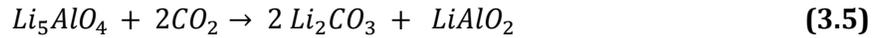


**Figura 3.6. Micrográficas de a)  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  b)  $\text{Li}_5\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  c)  $\text{Li}_5\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$  d)  $\text{Li}_5\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$  obtenidas por MEB con electrones secundarios y una ampliación de 10000 veces.**

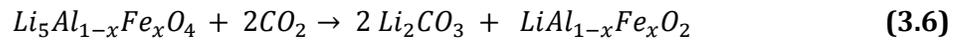
La morfología de las muestras de la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  fue evolucionando según el contenido de hierro. A pesar de que el tamaño de las partículas no mostró una diferencia considerable ( $25\text{-}37.5\ \mu\text{m}$ ), las imágenes evidencian una variación importante en la superficie de las partículas. Se puede apreciar como las hojuelas que se observan en las micrográficas de la solución sólida van evolucionando a medida que se aumenta la concentración de hierro, volviéndose más alargadas y con mayor definición en los bordes. La formación de estas hojuelas puede estar asociada al efecto anisotrópico provocado por el hierro que fue previamente evidenciado por la resonancia magnética nuclear. Además, explica el pequeño aumento del área superficial que exhibe el material al agregar hierro en la estructura cristalina. La morfología observada por esta técnica confirma la formación de partículas densas y no porosas y concuerda con lo encontrado por adsorción de nitrógeno.

### 3.3 Captura de CO<sub>2</sub>

La reacción de carbonatación teórica que ocurre durante la quimisorción del CO<sub>2</sub> en el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> es la siguiente:



Debido a que se tiene una solución sólida, donde los átomos de hierro solo ocupan sitios de aluminio en la red cristalina, la reacción propuesta para la carbonatación en la solución sólida es la siguiente:



La captura teórica máxima para los materiales con estas reacciones propuestas es de 70.02% en masa para el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, 68.45% para el Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub>, 66.94% para el Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O<sub>4</sub> y 65.50% para el Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)O<sub>4</sub>. Esta disminución en la captura total de los materiales se debe al cambio en la masa molecular del aluminato debido a la inserción de hierro.

#### 3.3.1 Termogravimetría

La figura 3.7 muestra los resultados de los experimentos dinámicos realizados bajo una atmósfera saturada de dióxido de carbono con cada una de las muestras, Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>. Como se puede observar, todas las muestras presentan comportamientos muy similares. Entre temperatura ambiente y 200°C ninguna de las muestras presenta algún cambio de masa. Después se dan dos incrementos de masa diferentes a 200-520°C y 520-710°C. Este comportamiento es congruente con los datos experimentales reportados para el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> [25] en donde estos dos incrementos de masa se han atribuido a los procesos de quimisorción ocurridos en la superficie y el volumen del material.

**Figura 3.7. Termogramas dinámicos de captura de CO<sub>2</sub> de 30 a 850°C con un acercamiento a la captura entre 200 y 500°C (recuadro).**

A pesar de que el cambio percibido entre experimentos es muy pequeño, se puede llegar a notar que la captura de CO<sub>2</sub> superficial (entre 200 y 520°C) aumenta proporcionalmente a la concentración de hierro en la solución sólida lo cual se puede deber al aumento en el área superficial. Mientras que la captura volumétrica de los materiales se desplaza a mayores temperaturas reduciendo el incremento total de masa.

Para analizar más a fondo el efecto de la incorporación de hierro en el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se realizaron diferentes análisis isotérmicos, para cada una de las muestras, entre 400 y 700°C. Los resultados del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se muestran en la figura 3.8. Inicialmente, para la isoterma realizada a 400°C el aluminato presenta una ganancia de masa exponencial, ya que captura la mayor parte del CO<sub>2</sub> durante los primeros dos minutos (3.1%), mientras que la ganancia total de masa es de 4.7% después de 180 minutos. Por otro lado, cuando la isoterma fue realizada a 500°C se redujo la captura del material. En este caso, la ganancia inicial de masa fue del 1.0% y el incremento total fue alrededor de 3.3%. En este intervalo de temperatura, los procesos de captura del material están limitados a la quimisorción superficial. En la literatura [25] hay reportes de que el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> sufre un proceso de

sinterización en este intervalo (400-500°C), que tiene como consecuencia una reducción del área superficial del material lo que explica la disminución en la captura de CO<sub>2</sub>. A 500°C el material presenta un área superficial más pequeña que se traduce en una menor reactividad superficial entre el material y el dióxido de carbono.

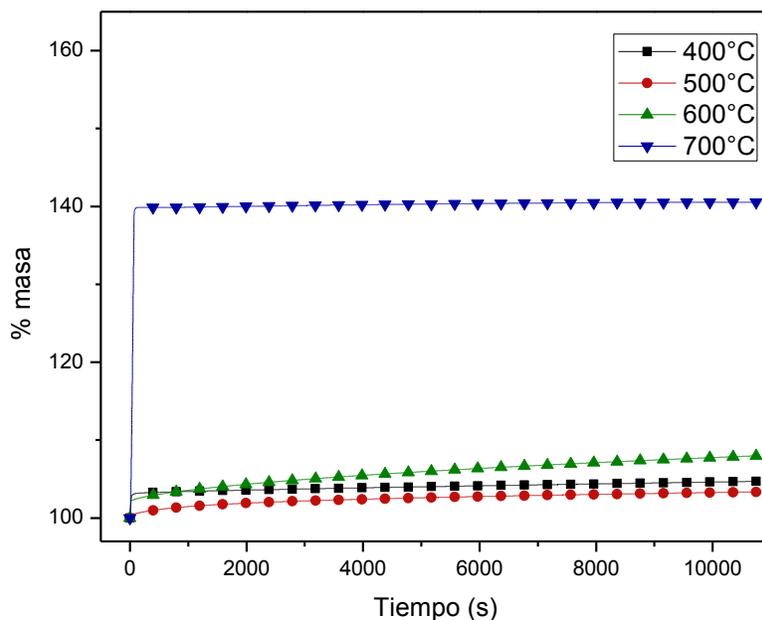


Figura 3.8. Análisis isotérmicos del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> a 400, 500, 600 y 700°C en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

Sin embargo, a temperaturas más altas la tendencia cambia. A 600°C se presenta una menor quimisorción durante el proceso inicial de sorción superficial del 2.5% lo cual se debe a la reducción en el área. Sin embargo, a tiempos más largos el material tuvo una ganancia de hasta 8.1%. Este incremento de masa, a esta temperatura, tiene que estar asociado a la activación de los distintos procesos difusivos en la capa externa de carbonato (compuesta de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y LiAlO<sub>2</sub>). Finalmente, cuando se realizó la isoterma a 700°C se obtuvo la mayor ganancia total de masa, alcanzando 39.9%, durante los primeros tres minutos del experimento y un 40.5% total. En este caso, los procesos superficiales ya no tienen un impacto en la sorción ya que todos los procesos difusivos se encuentran activos. La eficiencia de captura a esta temperatura en este material es del 57%.

Las isotermas para el Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub> se muestran en la figura 3.9. La tendencia de la captura es similar a la del aluminato, sin embargo la ganancia de masa total es mayor a 400, 500 y 700°C

dónde ésta alcanza 7.5, 12.4 y 47.5% respectivamente. Sin embargo, se vio una disminución en la captura del material a 600°C (7.99%) que parece estar relacionada con el proceso de sinterización. Por lo tanto, este proceso ocurre a una temperatura mayor con respecto a la muestra anterior, debido a que en el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  la menor captura se observó a 500°C, mientras que en esta solución sólida se dio a 600°C. Comparado con el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  la temperatura de sinterización cambió de 500 a 600°C. La eficiencia de la captura a 700°C se mejoró notablemente, alcanzando el 69%.

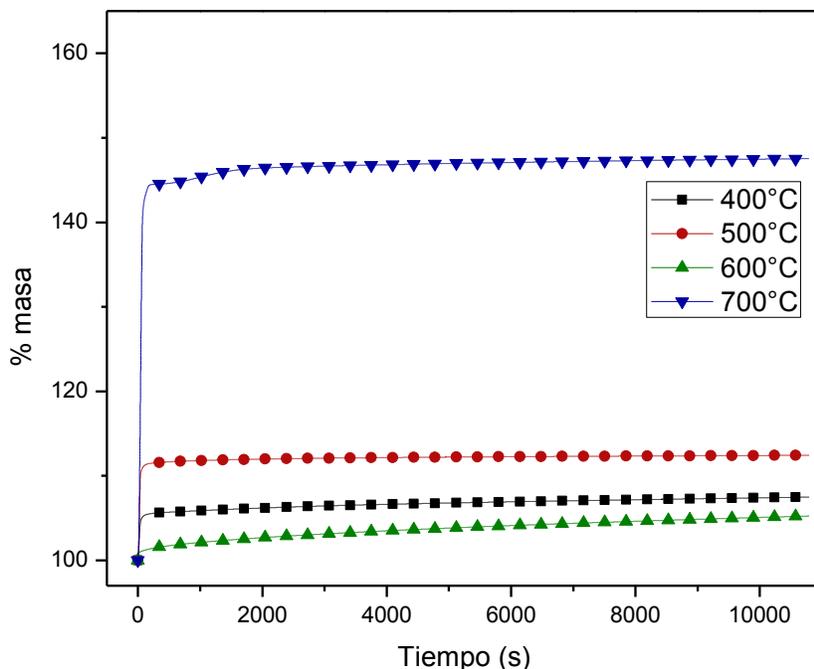


Figura 3.9. Análisis isotérmicos de  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_4$  a 400, 500, 600 y 700°C en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ .

En el caso del  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$  (figura 3.10) la captura de  $\text{CO}_2$  a 400, 500 y 600°C alcanza valores finales muy similares 5.8, 6.0 y 6.58% respectivamente. Las isotermas de 400 y 500°C presentan la mayoría de la ganancia durante los primeros segundos, mientras que la de 600°C exhibe una sorción más lenta. Por otro lado, la captura a 700°C se ve altamente favorecida logrando una ganancia del 62.2% lo cual representa una eficiencia del 92.9%, esto es una mejora significativa comparada con el aluminato de litio. La disminución en la sorción a temperaturas más bajas puede asociarse nuevamente a los procesos de sinterización ya que debido a la presencia del hierro, este proceso ocurre a 600°C en vez de suceder a 500°C.

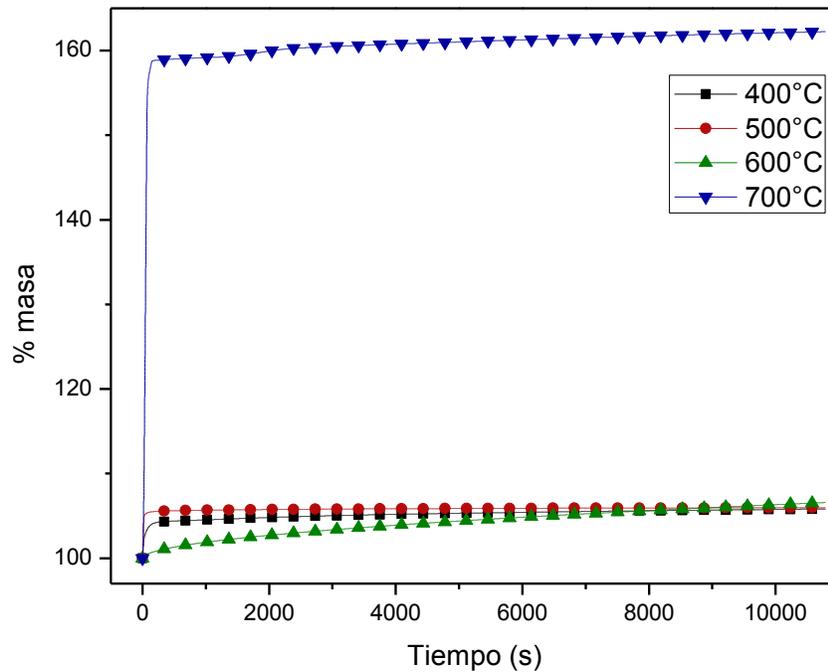


Figura 3.10. Análisis isotérmicos de  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$  a 400, 500, 600 y 700°C en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ .

Finalmente, la captura del  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$  también exhibe una tendencia parecida a los materiales anteriores (figura 3.11). Se observa una disminución considerable en la captura a 500°C, esta alcanza nada más el 6.6% en masa. La isoterma de 400 y 600°C muestran una captura máxima de 18.2 y 13.5% respectivamente. Se puede ver que la isoterma de 600°C no alcanza un equilibrio durante los 180 min del experimento, lo cual se puede deber a que la activación de los procesos difusivos sucede lentamente. A 700°C el material alcanza su mejor captura, 55% que representa una eficiencia del 93.7%.

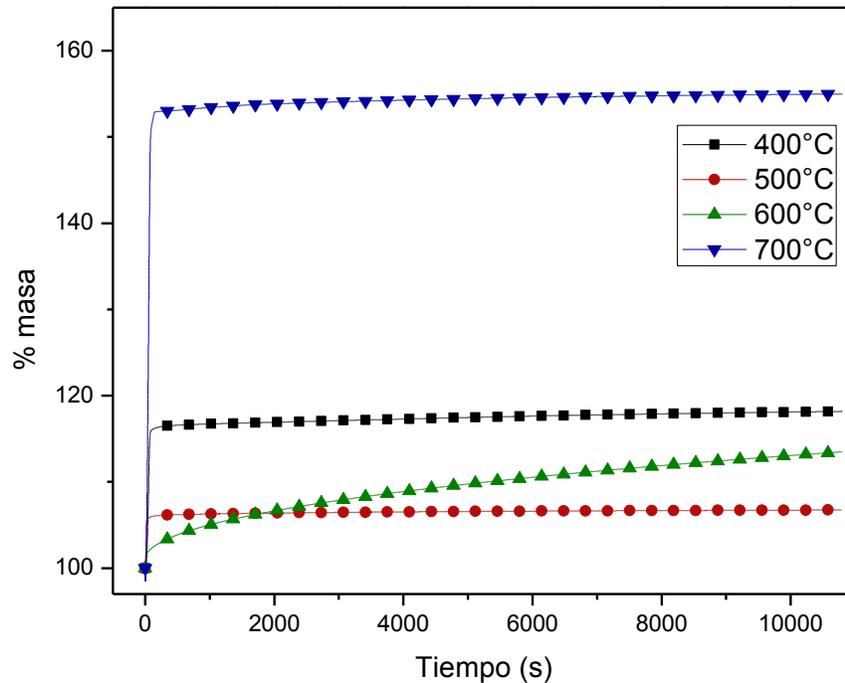


Figura 3. 11. Análisis isotérmicos de  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$  a 400, 500, 600 y 700°C en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ .

En general, la solución sólida, independientemente de la concentración de hierro, exhibe una tendencia de captura similar a la del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Las diferencias más notorias se observaron entre 500 y 600°C. En todas las diferentes concentraciones de la solución sólida se manifiesta un decremento en la captura, asociado a la sinterización, a una temperatura mayor que en el aluminato de litio. Finalmente, a 700°C todas las muestras de la solución sólida siempre presentaron una mayor eficiencia de captura donde la sorción de  $\text{CO}_2$  se incrementó en función del contenido de hierro.

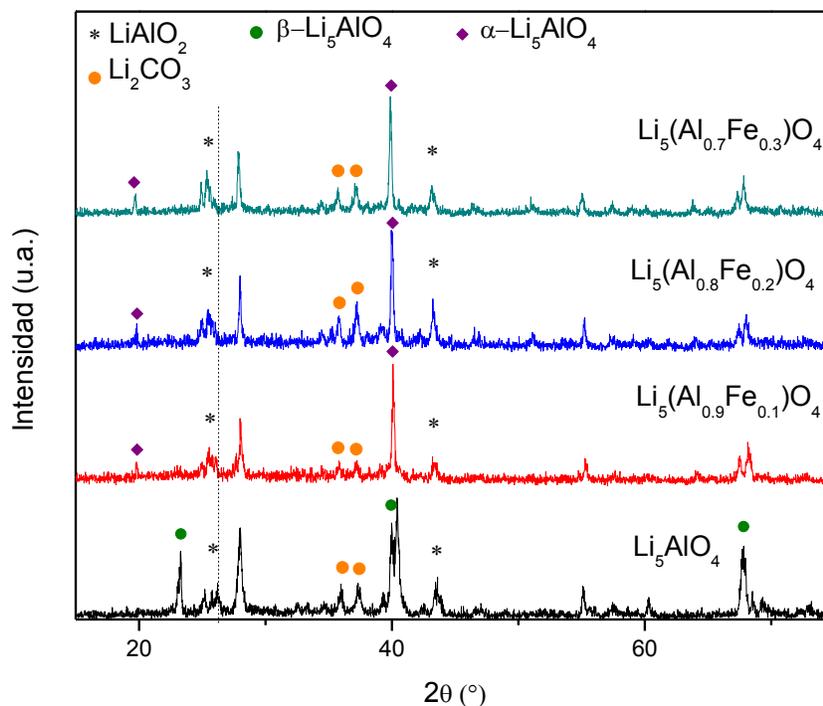
### 3.4 Caracterización de los productos

Con la finalidad de confirmar los resultados anteriores y obtener un mejor entendimiento sobre los procesos de captura de  $\text{CO}_2$ , los productos de las isoterma a 600°C, tanto del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  como del  $\text{Li}_5\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  fueron analizados mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

#### 3.4.1 Difracción de rayos X

En la figura 3.12 se agruparon los difractogramas de los productos de las isoterma de 600°C con el fin de identificar las fases producidas durante la carbonatación del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y la solución sólida. Las

fases observadas se encuentran señaladas en la figura y son el carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y diferentes aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ,  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ).

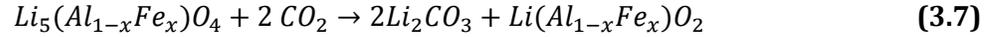


**Figura 3.12. Difractogramas de los productos del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  de las isothermas a  $600^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{CO}_2$ .**

En todos los difractogramas presentados se observan las reflexiones correspondientes al  $\text{LiAlO}_2$  (JCPDS 073-1338) y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (JCPDS 080-1307), lo cual concuerda con las reacciones de carbonatación (3.4 y 3.5). Sin embargo, en el caso de la solución sólida se observa la presencia de  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  (JCPDS 024-0596) mientras que para el aluminato puro la fase observada es la original,  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . Esto indica que, una vez que reacciona con el  $\text{CO}_2$ , la presencia de hierro desestabiliza la estructura del  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  realizando la transición a la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ . La fase  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ , también conocida como fase de alta temperatura (ht), es de mayor energía, por lo que puede desestabilizarse debido a la pérdida de litio que sale para formar carbonato. Esto a su vez lleva a los átomos a adoptar su posición de menor energía, el polimorfo  $\alpha$  que tiene una estructura cristalina ortorrómbica.

Vale la pena remarcar que no se observó ningún producto del hierro, por lo que se cree que este forma una solución sólida de forma  $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_2$  presentada en la siguiente ecuación 3.7. Además existe un corrimiento a la izquierda en las señales asociadas al  $\text{LiAlO}_2$ . En la primera señal,

correspondiente al plano con índices de Miller [110], esta pasa de encontrarse en 26.22° para el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  a 25.38° para el  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$ . Esto indica que el tamaño de la celda cristalina es mayor, ya que la distancia interplanar pasa de 3.95 a 4.07Å. Este corrimiento refuerza la hipótesis de que el hierro se mantiene en la fase del aluminato después de la captura de  $\text{CO}_2$ , sin embargo no se puede descartar que el hierro no se encuentra en la fase  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  generada por la desestabilización de la fase  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ .



### 3.4.2 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías se obtuvieron mediante electrones retrodispersados únicamente para los productos de las isotermas a 600°C del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y el  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$  (figura 3.13). A pesar de que no se observa una variación en el tamaño de partícula, la morfología de la superficie si cambió en comparación con la morfología inicial de los materiales. En ambos casos, la superficie exhibió partículas homogéneas y corrugadas. Se obtuvieron los coeficientes de los electrones retrodispersados del proceso de carbonatación ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiAlO}_2$  con y sin hierro) con la finalidad de determinar a qué compuesto corresponde cada fase.

Los coeficientes de electrones retrodispersados dependen del número atómico promedio, y la ecuación que se emplea para su cálculo es la siguiente (3.8)

$$\eta = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4}\bar{Z}^2 + 8.3 \times 10^{-7}\bar{Z}^3 \quad (3.8)$$

Los número atómicos promedio del  $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  son 8 y 6 respectivamente, mientras que para el  $\text{LiAl}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$  es igual a 8.98. Por tanto, los coeficientes de electrones retrodispersados son  $\eta=0.091$ ,  $\eta=0.064$  y  $\eta=0.104$  respectivamente. Esto corrobora lo mencionado anteriormente, la fase brillante corresponde al aluminato, con o sin hierro, y la fase oscura al carbonato de litio.

El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  carbonatado no muestra una segregación de fases ya que la imagen de los electrones retrodispersados muestra únicamente una fase gris homogénea compuesta por una mezcla de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiAlO}_2$ . Por otro lado, el  $\text{Li}_5\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$  después de la carbonatación exhibe la presencia de dos composiciones superficiales distintas. La mayor parte de la superficie presenta un contraste más oscuro, que corresponde al carbonato de litio, mientras que las partículas brillantes deben de corresponder a las partículas de  $\text{LiAlO}_2$  que contienen hierro, de acuerdo a la composición de fases determinada previamente por DRX.

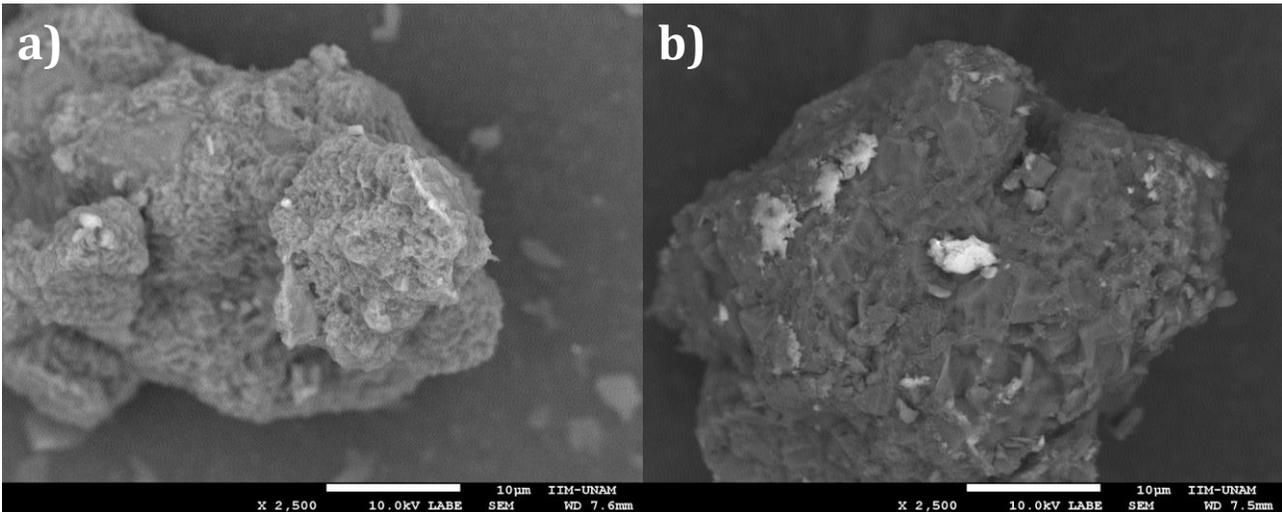
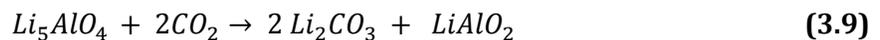


Figura 3.13. Micrografías de los productos de las isoterma a 600°C de A)  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y B)  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$

### 3.5 Análisis cinético

Las isoterma de captura de  $\text{CO}_2$  del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y las diferentes composiciones de la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  se ajustaron a un modelo matemático para obtener las constantes de reacción. Debido a que el proceso se lleva a cabo en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  se puede asumir que durante los primeros instantes del experimento la reacción que se lleva a cabo es de primer orden. Para llevar a cabo estos cálculos se tiene que expresar la ganancia de masa en términos de la concentración de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

La reacción general entre el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  está dada por:



Por lo que la velocidad de reacción queda descrita por:

$$r = k[\text{CO}_2]^\alpha [\text{Li}_5\text{AlO}_4]^\beta \quad (3.10)$$

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

Considerando que  $\alpha=0$ :

$$r = k[\text{CO}_2]^\alpha [\text{Li}_5\text{AlO}_4]^\beta = k(1)[\text{Li}_5\text{AlO}_4]^\beta \quad (3.11)$$

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

$$\ln[Li_5AlO_4] = -kt \quad (3.12)$$

En la tabla 3.3 se encuentran las constantes de velocidad obtenidas mediante la regresión lineal de las distintas isotermas ajustadas al modelo cinético de primer orden.

**Tabla 3.3. Constantes cinéticas de las isotermas de captura de CO<sub>2</sub> del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y las diferentes composiciones de la solución sólida Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>.**

Material	Temperatura (°C)	k (x10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	400	1.93	0.9951
	500	0.04	0.9913
	600	1.78	0.9865
	700	3.31	0.9773
Li <sub>5</sub> (Al <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> )O <sub>4</sub>	400	2.12	0.9947
	500	5.01	0.9968
	600	1.24	0.9868
	700	5.21	0.9834
Li <sub>5</sub> (Al <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> )O <sub>4</sub>	400	1.70	0.9964
	500	4.14	0.9963
	600	0.08	0.9803
	700	4.08	0.9844
Li <sub>5</sub> (Al <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> )O <sub>4</sub>	400	2.02	0.9808
	500	3.91	0.9815
	600	1.88	0.9957
	700	4.4	0.9768

En las constantes de reacción de las isotermas de captura no se observa una tendencia clara. Esto se puede deber a la cantidad de factores que intervienen en la captura de CO<sub>2</sub>, tales como temperatura, área superficial, procesos difusivos, etc. Sin embargo, cabe mencionar que en todos los casos, las constantes de la solución sólida de diferentes concentraciones, son mayores a las del aluminato de litio lo cual confirma cinéticamente el efecto del hierro en la captura de CO<sub>2</sub>.

### 3.6 Efecto del oxígeno en la captura de CO<sub>2</sub>

Basado en los resultados anteriores y en el hecho de que también los átomos de oxígeno deben difundir en el cerámico durante el proceso de carbonatación, se realizaron distintos experimentos en presencia de oxígeno. Se ha demostrado que la adición de una pequeña cantidad de oxígeno ( $P_{O_2} \approx 0.05$ ) en el flujo de CO<sub>2</sub> tiende a incrementar la cinética de quimisorción en los cerámicos alcalinos.<sup>[41]</sup> Por lo tanto, se analizó el efecto del oxígeno en los procesos de captura del Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)O<sub>4</sub> donde ya se había demostrado que el contenido de hierro en la estructura cristalina modificaba las propiedades del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> tales como la microestructura, la temperatura de sinterización y la reactividad con el CO<sub>2</sub>. Se eligió el Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)O<sub>4</sub> ya que fue la concentración más alta que se pudo obtener mediante la técnica de síntesis utilizada.

En la figura 3.14 se presentan los experimentos termogravimétricos dinámicos realizados para la muestra de Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)O<sub>4</sub> en presencia de oxígeno ( $P_{O_2}=0.05$ ) y en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>, con fines comparativos.

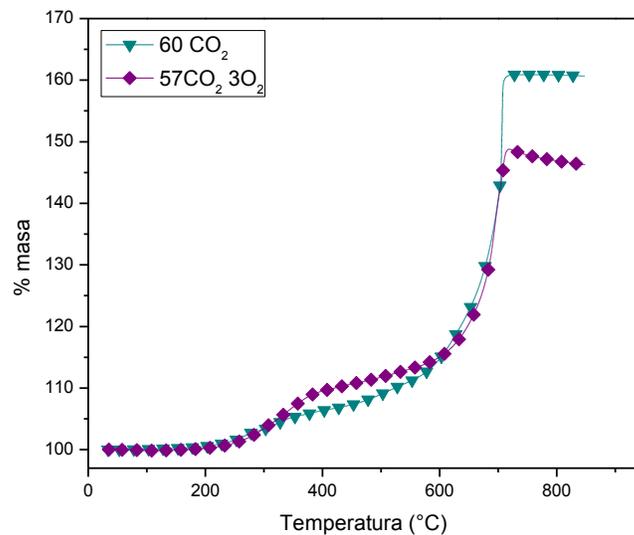


Figura 3.14. Termogramas dinámicos para el Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)O<sub>4</sub> con O<sub>2</sub> ( $P_{O_2}=0.05$ ) y en ausencia del mismo.

A pesar de que ambos termogramas presentan tendencias similares, se puede ver claramente que la adición de oxígeno mejora la captura de CO<sub>2</sub> entre 320 y 580°C. Esto indica que la adición de O<sub>2</sub> mejora la captura superficial del material. Sin embargo, en la captura en volumen la adición de

oxígeno parece disminuir la captura. Además la desorción de  $\text{CO}_2$  parece activarse a  $720^\circ\text{C}$  debido a la presencia de este gas; se ha demostrado que la presencia de oxígeno favorece la desorción en los cerámicos alcalinos [41].

Para analizar más a fondo este fenómeno se realizaron experimentos isotérmicos en presencia de oxígeno ( $P_{\text{O}_2}=0.05$ ) y fueron comparadas con aquellos en ausencia de este gas. A  $400^\circ\text{C}$  (figura 3.15) la ganancia en presencia de oxígeno es considerablemente menor (5.45%) que en ausencia de este (18.1%). A  $500^\circ\text{C}$  se observa una ganancia mayor cuando  $P_{\text{O}_2} = 0.05$ , la captura del material es de 11.2% comparado con 6.7% en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ . A  $600^\circ\text{C}$ , no se observa una diferencia muy grande en la captura, la cual alcanza un 13.8% en presencia de  $\text{O}_2$  y 13.5% en ausencia de este. A  $700^\circ\text{C}$ , la ganancia de masa no tiene una diferencia significativa entre las diferentes condiciones.

**A)**

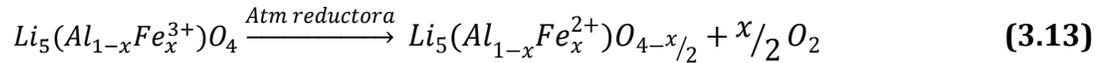
**B)**

**Figura 3.15** Conjunto de isotermas de 400 a  $700^\circ\text{C}$  del  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$  en donde A)  $P_{\text{O}_2}=0$  y B)  $P_{\text{O}_2}= 0.05$

Estos resultados muestran claramente como la adición de oxígeno a la atmósfera del experimento, mejora la captura de  $\text{CO}_2$  principalmente a nivel superficial ( $500^\circ\text{C}$ ). Esto se debe a la disponibilidad del oxígeno que se encuentra en la atmósfera. A estas temperaturas, el oxígeno puede ser disociado en la superficie del material por la presencia del hierro. Este es el oxígeno que se utiliza para la formación del ion carbonato  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ; por otro lado, cuando no se cuenta con la disponibilidad de este gas en la atmósfera, el oxígeno debe ser tomado de la red cristalina, lo cual es una limitante de la captura en este intervalo de temperaturas.

Por lo tanto, el hierro puede estar afectando la quimisorción del CO<sub>2</sub> de dos maneras diferentes:

1) El hierro tiene la propiedad química de disociar moléculas de oxígeno, facilitando así el proceso de carbonatación, a nivel superficial; 2) el hierro puede presentar dos estados de oxidación lo que puede llevar a una más rápida y mayor afinidad con el oxígeno y difusión de este, al reducirse de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> facilitando la salida del oxígeno de la estructura cristalina del Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> (reacción 3.13).



Es por estas razones que la eficiencia de la captura mejora cuando se añade hierro a la muestra y también explica la disponibilidad del oxígeno a nivel superficial cuando se añade oxígeno a la atmósfera, mejorando la captura en este proceso.

## Capítulo 4. Conclusiones

El aluminato de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) y la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  se obtuvieron a través de una síntesis por el método de estado sólido convencional.

Se encontró que el límite de solubilidad del hierro en el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , utilizando este método de síntesis, fue de  $x=3$ , es decir, del 30% ya que para valores mayores de  $x$  se observa la formación de otra fase.

Las muestras fueron caracterizadas estructural y microestructuralmente, dónde se encontró que la fase cristalina del aluminato se mantiene y el hierro ocupa únicamente posiciones de aluminio, provocando un incremento en el tamaño de la celda cristalina. El área superficial de las muestras varió de  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  para el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  hasta  $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$  para el  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_4$  lo cual se debe al método de síntesis utilizado.

El aluminato y la solución sólida  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  son materiales capaces de quimisorber  $\text{CO}_2$  desde  $200$  hasta  $800^\circ\text{C}$ . La adición de hierro en el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  provocó que la sinterización del material ocurriera a mayores temperaturas, pasando de  $500$  a  $600^\circ\text{C}$ . La eficiencia de captura a  $700^\circ\text{C}$  mejoró de acuerdo al contenido de hierro en la solución sólida siendo del 57% para el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  hasta alcanzar el 93.7% para el  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$ .

De acuerdo a la caracterización estructural de los productos isotérmicos mediante difracción de rayos X, se forman  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_2$  como productos de la sorción de  $\text{CO}_2$ . En cuanto al  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  restante, cambia su configuración estructural y pasa a la fase  $\alpha$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en la solución sólida ya que sufre una desestabilización por la presencia del hierro.

La adición de oxígeno en la atmósfera mejora la captura de  $\text{CO}_2$  a nivel superficial, ya que la disponibilidad del oxígeno facilita la carbonatación al no requerir de los procesos difusivos para obtener el oxígeno necesario.

## Bibliografía

- [1] <http://docentes.educacion.navarra.es/metayosa/CTMA/Impacto5.html> 20/11/16
- [2] <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases> 20/11/16
- [3] IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I,II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland 151 pp.
- [4] <https://www.epa.gov/climate-impacts/climate-impacts-ecosystems> 20/11/16
- [5] Choi S., Drese J.H. and Jones C.W., *Adsorbent material for carbon dioxide capture from large anthropogenic sources*, Chem. Sus. Chem., (2009), 2, 796-854.
- [6] McCash E.M., *Surface Chemistry*, Oxford University Press, Cambridge, 2002. Pág. 53-59, 72-77, 135-143.
- [7] Pfeiffer H., Chapter 15. *Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors. in Advances in CO<sub>2</sub> conversion and utilization*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, (2010), 235-253.
- [8] Exhaust and outlet temperatures for some common fuels— natural gas, liquefied petroleum, diesel and more. (25/11/2016) [http://www.engineeringtoolbox.com/fuels-exhaust-temperatures-d\\_168.html](http://www.engineeringtoolbox.com/fuels-exhaust-temperatures-d_168.html)
- [9] Nakagawa, K.; Ohashi, T. *A reversible change between lithium zirconate and zirconia in molten carbonate*. Electrochemistry, (1999), 67, 618-621.
- [10] Nair B.N.; Yamaguchi T.; Kawamura H. *Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: structure and properties of the powders*. J Am Ceram Soc. (2004), 87, 68-74.
- [11] Pfeiffer H., Bosch P., *Thermal stability and high-temperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate (Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)*. Chem Mater (2005), 17, 1704-1710.
- [12] Venegas, M. J.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Kinetic and reaction mechanism of CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: study of the particle size effect*. Ind Eng Chem Res (2007), 46, 2407-2412.
- [13] Rodríguez.Mosqueda R., Pfeiffer H., *Thermokinetic analysis of the CO<sub>2</sub> on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by using different gas flow rates and particle sizes*. J Phys Chem A, (2010), 114, 4535-4541.
- [14] Ortíz-Landeros J., Gómez-Yáñez C., Pfeiffer H., *Surfactant-assisted hydrothermal crystallization of nanostructures lithium metasilicate (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) hollow spheres: II-Textural analysis and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sorption evaluation*, J Solid State Chem, (2011), 184, 2257-2262.

- [15] Durán-Muñoz F., Romero-Ibarra I.C., Pfeiffer H., *Analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption reaction mechanism in lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>): A new option for high-temperature CO<sub>2</sub> capture.* J Mat Chem (2013), 1, 3919-3925.
- [16] Palacios-Romero, L.M.; Pfeiffer H. *Lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>): A new posible ceramic material for CO<sub>2</sub> chemisorption.* Chem Lett, (2008), 37, 862-863.
- [17] Togashi N., Okumura T., Ktsuyoshi O., *Synthesis and CO<sub>2</sub> absorption property of Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> as novel CO<sub>2</sub> absorbent.* J Ceram Soc, (2007), 115, 324-328.
- [18] Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, C.; Pfeiffer, H. *Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO<sub>2</sub> and Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>): A new option for the CO<sub>2</sub> absorption.* J Phys Chem A, (2009), 113, 6919-6923.
- [19] Kang, S. Z.; Wu, T.; Li, X.; Mu. *Low temperature biomimetic synthesis of the Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> nanoparticles containing Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and high temperature CO<sub>2</sub> capture.* J Mater Lett, (2010), 64, 1404-1406.
- [20] Xiao, Q.; Tang, X.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. *Citrate route to prepare K-doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sorbents with excellent CO<sub>2</sub> capture properties.* Chem Eng J (2011), 174, 231-235.
- [21] Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Textural, structural and CO<sub>2</sub> chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium (Li<sub>4-x</sub>Na<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>).* Chem Mater, (2008), 20, 7171-7176.
- [22] Romero-Ibarra I. C.; Durán-Muñoz, F.; Pfeiffer, H. *Influence of the K-, Na- and K-Na- carbonate additions during the CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>).* Greenhouse Gas Sci Technol, (2014), 4, 145-154.
- [23] Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. *Effect of the oxygen addition on the thermokinetic properties of CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.* Ind Eng Chem Res, (2010), 49, 9038-9042.
- [24] Ochoa-Fernandez, E.; Zhao, T. J.; Ronning, M.; Chen, D. *Effects of steam addition on the properties of high temperature ceramic CO<sub>2</sub> acceptors.* J Environ Eng-asce (2009), 135, 397-403.
- [25] Ávalos-Rendón, T.; Lara, V. H.; Pfeiffer, H. *CO<sub>2</sub> Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs (α- and β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>).* Ind Eng Chem Res, (2012), 51, 2622-2630.
- [26] Qiushi, G.; Xiaojun, C.; Tao, G.; Chengjian, X.; Linjie, Z.; Jianchao, H.; Xinggui, L. *First-principles study of the structural, electronic, dynamical, and thermodynamic properties of Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.* J Nuc Sci, (2015), 465, 170-176.
- [27] Tema 5. Disoluciones sólidas.  
<http://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCericos/Unidad%205.pdf> (11/12/2016)
- [28] Alcántar-Vázquez, B.; Diaz, C.; Romero-Ibarra, I.C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *Structural and CO<sub>2</sub> chemisorption analyses on Na<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solutions.* J Phys Chem C, (2013), 117, 1483-1491.

- [29] Ortíz-Landeros, J.; Gómez-Yáñez, C.; Palacios-Romero, L.M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *Structural and thermochemical chemisorption of CO<sub>2</sub> on Li<sub>4-x</sub>(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> and Li<sub>4-x</sub>(Si<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> solid solutions*. J Phys Chem A, (2012), 116, 3163-3171.
- [30] West A., Basic Solid State Chemistry, Wiley 2 Edición, Inglaterra 1999.
- [31] Skoog, D. A.; Holler, F.; Nieman, T. A.; Principios de Análisis Instrumental, McGraw-Hill, Madrid 2001.
- [32] Callister W.D., Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Grupo Editorial Iberoamerica, México, 1987.
- [33] Sing, K.S.W; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure & Appl Chem., (1985), 57, 603-619
- [34] Capítulo 3. Adsorción en sólidos mesoporosos (01/10/2016)  
<http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
- [35] Fagerlund, *Determination of specific surface by the BET method*, Materials and Structures, vol. 6, No 3, 239-245
- [36] Smart, L.E.; Moore, E.A., Solid state chemistry, Taylor & Francis Group, Florida, 2005.
- [37] <https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/> (05/10/2016)
- [38] <http://www.usc.es/gl/investigacion/riaidt/rm/rmn/introduccion.html> (20/10/2016)
- [39] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Harper-Collins, Principles of Inorganic Chemistry, NY, 1993.
- [40] Follstaedt, D.M.; Biefeld R.M., *Nuclear-magnetic-resonance study of Li<sup>+</sup> motion in lithium aluminates and LiOH*. Phys Rev B, (1978), 18, 5928
- [41] Huggins, R.A., *Recent Results on Lithium Ion Conductors*, Electrochimica Acta, (1977), 22, 773-781.
- [42] Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. (Springer, 2004)
- [43] Lara-García, H.A., Pfeiffer H., *High and efficient Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> chemisorption using different partial pressures and enhancement produced by the oxygen addition*. Chem Eng J, (2017), 313, 1288-1294.
- [44] Holland, T.J.B; Redfern, S.A.T, *Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics*. Min Mag, (1997), 61, 65-77.

