



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Análisis estructural y estudio del proceso de captura química  
de CO<sub>2</sub> en óxidos de cerio-litio

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Maestra en Ciencia e Ingeniería de Materiales

PRESENTA:

**Fís. Aurora Otero González**

TUTOR PRINCIPAL:

*Dr. Heriberto Pfeiffer Perea*  
(Instituto de Investigaciones en Materiales)

COMITÉ TUTOR:

*Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre (Instituto de Física)*  
*Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto (Facultad de Química)*

Ciudad Universitaria, CD.MX., abril de 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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

Sustentante:	Fís. Aurora Otero González Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Investigaciones en Materiales Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Presidente:	Dr. José Gonzalo González Reyes Instituto de Investigaciones en Materiales
Primer Vocal:	Dr. Heriberto Pfeiffer Perea Instituto de Investigaciones en Materiales
Segundo Vocal:	Dr. Lauro Bucio Galindo Instituto de Física
Tercer Vocal:	Dr. Carlos Cosío Castañeda Facultad de Química
Secretaria:	Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez Instituto de Ingeniería
Datos del trabajo escrito:	Análisis estructural y estudio del proceso de captura química de CO <sub>2</sub> en óxidos de cerio–litio 126 p 2020





*“En dos partes dividida  
tengo el alma en confusión:  
una, esclava de la pasión,  
y otra, a la razón medida.  
Guerra civil, encendida,  
aflige el pecho importuna:  
quiere vencer cada una,  
y entre fortunas tan varias,  
morirán ambas contrarias  
pero vencerá ninguna.”*

SOR JUANA INÉS DE LA CRUZ  
Décimas



# Agradecimientos

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por aceptar ser mi guía en la realización de este trabajo, por su tiempo dedicado al intercambio de experiencias que ampliaron mis horizontes.

Al Comité Tutor asignado y a los miembros del Jurado de Examen de Grado seleccionados y por evaluar este documento y brindar sus conocimientos y opiniones para su mejora.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, y al proyecto SENER-CONACyT, por el apoyo económico brindado (no. de CVU: 896936 y no. 251801, respectivamente).

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz (Laboratorio de Difracción de Rayos X), el Dr. Omar Novelo Peralta (Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica), al Fís. Josué Esaú Romero Ibarra (Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica) y M. en C. Q. Gerardo Cedillo Valverde (Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear), del Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM), por su apoyo técnico en la aplicación de distintas técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

A todos aquellos profesores e investigadores que aportaron un granito de arena en mi formación como Maestra, muchas gracias.

Al grupo de trabajo de laboratorio, por todas las grandes experiencias compartidas, por los buenos momentos vividos y por el apoyo siempre brindado.

El trabajo de investigación presentado en esta tesis se realizó en el Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, a cargo de la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en el “XXVIII International Materials Research Congress 2019, Materials Research Society, Cancún, Quintana Roo, México”, obteniendo el 2° lugar en el concurso de carteles (no. SD7-P046). De igual manera, se presentaron en el “National Meeting & Expo Fall 2019, American Chemical Society, San Diego, California, United States of America”, obteniendo una mención en el concurso de carteles (no. 3199518).

Al Universo por regalarme un instante de existencia, por darme las herramientas para conocer y comprenderlo, por brindarme siempre nuevas oportunidades de relacionarme plenamente con otros seres, por guiarme y enseñarme que la vida es versátil, que los objetivos se transforman y que las personas cambian, por permitirme valorar lo bella y asombrosa que es la vida.

A mis padres, Carmen y Constantino, ya que ellos son la razón y el motivo de mi existencia y de mis acciones. A Mamá Carmen por ser, aun en su ausencia física, fuerza motora y espíritu alentador en mi vida. A mi tío consentidor Abraham, por todas sus palabras de aliento y razones para siempre salir adelante, por creer en mí.

A nuestra emérita Universidad Nacional Autónoma de México por darme durante once años la oportunidad de formarme humanística, social e intelectualmente.

A la M. en C. Alicia Zarzosa Pérez y al Dr. Enrique Salvador Buzo Córdova por su apoyo incondicional durante años, su amistad brindada y brazos abiertos, así como las oportunidades profesionales que me han brindado.

A Mitzi J. Amador Mejía, R. Saúl García Jiménez y Brenda Carreño Jiménez, por todo su apoyo, motivación, consejos, grandes deseos y por hacer de mi estancia en el posgrado una vivencia agradable y constructiva.

A mis queridas amigas Wendy P. Melgoza Fonseca, Marissa E. Martínez Domínguez, Magaly Sinesio Montoya, Mariel Sinesio Montoya y Martha B. Vázquez Gómez, por seguir hasta la fecha compartido sus vidas, corazón y experiencias, estando siempre a mi lado en todo momento. A Sheila K. Palacios Alvarado, Emmanuel de los Santos Vázquez y J. Carlos Reyes Jaramillo, porque una verdadera amistad está fundamentada en confianza, apoyo, amor y respeto.

A Liliana Genis Salinas.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>4</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>5</b>
1.1. Consecuencias de los gases de efecto invernadero sobre el cambio climático . . . . .	5
1.2. Captura y almacenamiento de dióxido de carbono . . . . .	7
1.2.1. Captura de dióxido de carbono . . . . .	7
1.2.2. Descripción del fenómeno de captura de dióxido de carbono . . . . .	9
1.3. Estado del arte . . . . .	10
1.3.1. Materiales cerámicos alcalinos con la propiedad de capturar dióxido de carbono . . . . .	10
1.3.2. Mecanismo de reacción durante la captura de dióxido de carbono . . . . .	12
1.3.3. Modificación de las propiedades fisicoquímicas de materiales que capturan dióxido de carbono . . . . .	13
1.3.3.1. Modificación microestructural . . . . .	14
1.3.3.2. Modificación en el proceso de reacción . . . . .	14
1.4. Propuesta de investigación . . . . .	15
1.4.1. Justificación de la investigación a desarrollar . . . . .	16
1.4.2. Antecedentes de síntesis de compuestos Li–Ce–O . . . . .	16
1.4.2.1. Hipótesis . . . . .	17
1.4.2.2. Objetivo general . . . . .	17
1.4.2.3. Objetivos particulares . . . . .	17
<b>2. Procedimiento Experimental</b>	<b>19</b>
2.1. Síntesis por reacción en estado sólido . . . . .	19
2.1.1. Síntesis de compuestos de la familia Li–Ce–O . . . . .	20
2.2. Caracterización de la estructura cristalina de los materiales . . . . .	20
2.2.1. Difracción de rayos X . . . . .	20
2.2.1.1. Método de refinamiento de Rietveld . . . . .	21
2.2.1.2. Mediciones por difracción de rayos X . . . . .	22
2.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear en sólidos . . . . .	23
2.2.2.1. Mediciones por resonancia magnética nuclear de sólidos . . . . .	24
2.2.3. Espectroscopía infrarroja . . . . .	25
2.2.3.1. Mediciones por espectroscopía infrarroja . . . . .	25
2.3. Caracterización de la microestructura de los materiales . . . . .	26
2.3.1. Microscopía electrónica . . . . .	26
2.3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	27

2.3.1.2.	Mediciones por microscopía electrónica de transmisión	27
2.3.1.3.	Microscopía electrónica de barrido . . . . .	27
2.3.1.4.	Mediciones por microscopía electrónica de barrido . .	28
2.3.2.	Adsorción y desorción de nitrógeno . . . . .	28
2.3.2.1.	Cálculo del área superficial específica de acuerdo al modelo BET . . . . .	31
2.3.2.2.	Mediciones por adsorción y desorción de nitrógeno .	31
2.4.	Estudio de la captura de dióxido de carbono . . . . .	32
2.4.1.	Análisis termogravimétrico . . . . .	32
2.4.1.1.	Mediciones por análisis termogravimétrico . . . . .	33
<b>3.</b>	<b>Resultados: Caracterización Estructural y Microestructural</b>	<b>35</b>
3.1.	Caracterización de la estructura cristalina . . . . .	35
3.1.1.	Síntesis de compuestos y difracción de rayos X . . . . .	35
3.1.2.	Aplicación del método de refinamiento de Rietveld . . . . .	37
3.1.3.	Espectroscopía por resonancia magnética nuclear . . . . .	42
3.1.4.	Espectroscopía infrarroja . . . . .	45
3.2.	Caracterización de la microestructura . . . . .	48
3.2.1.	Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	48
3.2.2.	Microscopía electrónica de barrido . . . . .	51
3.2.3.	Adsorción-desorción de nitrógeno . . . . .	53
<b>4.</b>	<b>Resultados: Estudio de la Captura de CO<sub>2</sub></b>	<b>57</b>
4.1.	Descripción teórica de la captura de dióxido de carbono . . . . .	57
4.2.	Análisis de captura en procesos dinámicos . . . . .	59
4.3.	Análisis de captura en procesos isotérmicos . . . . .	64
4.3.1.	Atmósfera saturada de dióxido de carbono . . . . .	65
4.3.2.	Atmósfera a presiones parciales de dióxido de carbono . . . . .	69
4.3.3.	Cinética de reacción durante los procesos isotérmicos . . . . .	72
4.3.3.1.	Atmósfera saturada de dióxido de carbono . . . . .	73
4.3.3.2.	Atmósfera a presiones parciales de dióxido de carbono	75
4.4.	Procesos cíclicos de captura de dióxido de carbono . . . . .	77
4.5.	Cambios estructurales y microestructurales como consecuencia de la captura de dióxido de carbono . . . . .	78
4.5.1.	Caracterización estructural de los productos . . . . .	79
4.5.1.1.	Estudios dinámicos . . . . .	79
4.5.1.2.	Estudios isotérmicos . . . . .	80
4.5.2.	Caracterización microestructural de los productos . . . . .	83
4.6.	Comparación entre algunos materiales captadores de dióxido de carbono y los compositos Li–Ce–O . . . . .	85
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>89</b>
<b>A.</b>	<b>Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear</b>	<b>93</b>
<b>B.</b>	<b>Espectroscopia por Radiación Infrarroja</b>	<b>95</b>
<b>C.</b>	<b>Cinética de Reacción de Procesos Isotérmicos</b>	<b>97</b>

---

<b>D. Comparación con otros Capttores de CO<sub>2</sub></b>	<b>99</b>
D.1. Circonato de Litio . . . . .	99
D.2. Circonato de alto contenido de Litio . . . . .	102
D.3. Ortosilicato de Litio . . . . .	103
D.4. Silicato de alto contenido de Litio . . . . .	103
D.5. Aluminato de pentalitio . . . . .	104
D.6. Compositos Li–Ce–O . . . . .	105
<b>Bibliografía</b>	<b>109</b>



# Resumen

A lo largo de la historia geológica, el clima terrestre ha sido modificado a través de milenios producto de diversos fenómenos, como la actividad volcánica o variaciones en el flujo de la radiación solar incidente sobre el planeta. Sin embargo, existen claras e incontables evidencias de que el aumento exacerbado de temperatura global actual se ve propiciado por la liberación desmesurada de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera como consecuencia directa de la indiscriminada quema de combustibles fósiles. A este fenómeno se le conoce como “calentamiento global” y es considerado uno de los problemas más importantes en la historia contemporánea a resolver a mediano plazo debido a las graves consecuencias que tiene. Entre las mismas se encuentran: la generación de enfermedades que afectan la salud de la humanidad, sequías e inundaciones, extinción de especies, pérdida de ecosistemas, biodiversidad y cultivo, acidificación de los mares, entre otros.

Como parte del esfuerzo global para contrarrestar este problema se han implementado diversas medidas de atenuación orientadas a la reducción de emisiones de  $\text{CO}_2$ . Una de las propuestas económicamente accesibles, de efecto a gran escala y con más desarrollo e investigación, es la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ . Entre las múltiples formas de llevar a cabo este proceso, la captura de este gas por medio de materiales sólidos es considerada una de las opciones más viables.

Durante las últimas dos décadas, diversos materiales cerámicos alcalinos han sido propuestos como candidatos con buenas capacidades de captura de  $\text{CO}_2$ . En el presente trabajo se proponen nuevos materiales captadores basados en el sistema  $\text{Li}-\text{Ce}-\text{O}$  con una variación en la cantidad molar  $\text{Li}:\text{Ce}$  desde 1 : 1 hasta 8 : 1. Esta propuesta es novedosa puesto que en ningún trabajo publicado se ha estudiado el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  a partir de compuestos formados por el metal de transición interna cerio (Ce) y el elemento alcalino Litio (Li).

Los materiales de la familia  $\text{Li}-\text{Ce}-\text{O}$  fueron sintetizados por medio de la reacción en estado sólido y caracterizados a nivel estructural y microestructural. En principio, para determinar la estructura de los materiales propuestos se utilizó la técnica de difracción de rayos X junto con la implementación del método de Rietveld para refinamiento de datos, así como el uso de resonancia magnética nuclear y espectroscopia infrarroja. Para estudiar su microestructura, se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y de barrido, así como la determinación de área superficial por medio de la adsorción y desorción de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). Los resultados de estos estudios en conjunto reflejan que el proceso de síntesis dio como producto la formación de composites conformados por los reactivos óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) y óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), la solución sólida  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , además de la for-

mación de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) debido a la exposición de los materiales con el ambiente.

A la par, la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  fue evaluada en todos los compositos tanto en procesos de variación dinámica de temperatura (en un intervalo de 30 a  $900^\circ\text{C}$ ), como en procesos isotérmicos y de ciclabilidad. Cada proceso fue estudiado en diferentes cantidades gaseosas tales como  $\text{CO}_2$  en atmósfera saturada o  $\text{CO}_2$  a presiones parciales al mezclarlo con oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). En todos los casos se presentaron capturas a nivel superficial y volumétrico en intervalos cercanos a los  $400$  y  $700^\circ\text{C}$ , respectivamente, obteniendo la mayor quimisorción del  $\text{CO}_2$  a esta última temperatura (misma que llega a valores del 60 % con respecto al resultado calculado de acuerdo a la estequiometría teórica). Particularmente, el composito con relación molar 8 : 1 mostró una captura cíclica estable del 20 % con respecto al valor teórico calculado a partir del cuarto ciclo de sorción-desorción a  $700^\circ\text{C}$ .

Además, a partir de la implementación de ajustes a modelos de reacción de primer orden y de orden cero se determinaron parámetros cinéticos conforme a la quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Se observó que la variación de las entalpías de activación, producto del análisis de las constantes de rapidez, señala una mayor dependencia con respecto a la temperatura utilizada para la captura conforme aumenta la concentración de  $\text{Li}_2\text{O}$  en los compositos estudiados.

Los materiales producto de cada proceso de captura de  $\text{CO}_2$  fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , con la finalidad de determinar un mecanismo de reacción química. El mecanismo propuesto se comporta de manera similar al propuesto para otros materiales cerámicos alcalinos captadores de  $\text{CO}_2$ , como el circonato de litio.

De acuerdo a los resultados encontrados, los materiales propuestos basados en el sistema  $\text{Li}-\text{Ce}-\text{O}$  muestran que la inserción de átomos de Li en la estructura del  $\text{CeO}_2$  contribuye a generar adecuadas propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  tales como ciclabilidad, alta sorción y buena cinética de reacción. En consecuencia, los compositos estudiados pueden ser comparados directamente con otros cerámicos alcalinos con la propiedad de capturar  $\text{CO}_2$  y representar una nueva propuesta de captadores.

# Abstract

While it is true that Earth's climate has been modified over millennia due to geological phenomena (such as volcanic activity) or variations in solar radiation incident over the planet, there is clear and uncountable evidence that current exacerbated climate change is fueled by the excessive release of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) into the atmosphere as a direct consequence of the indiscriminate burning of fossil fuels. This phenomenon is known as "global warming" and it is considered as one of the most important problems to solve in medium-term in contemporary history because among its severe consequences are the generation of diseases that affect human health, droughts and floods, species, ecosystems, biodiversity extinction, cultivation threats, seas acidification, and so on.

As part of the global effort to halt this problem, several mitigation measures intended for reducing  $\text{CO}_2$  emissions have been implemented. One of the economically accessible, large-scale effect and with more development and research proposals is carbon dioxide capture and storage. Among the multiple ways of carrying out this complex process, the capture of the gas through solid materials is considered one of the most feasible options.

Over the past two decades, numerous alkaline ceramic materials have been proposed as candidates with good  $\text{CO}_2$  capture capabilities. In the present work new captor materials are proposed, based on Li–Ce–O system (with a variation in the Li:Ce molar quantity from 1 : 1 to 8 : 1), with the novelty that there is no evidence of a published paper where  $\text{CO}_2$  capture has been studied from the use of a rare earth (cerium, Ce) with an alkaline element (lithium, Li).

The materials of Li–Ce–O family were synthesized according to the solid-state reaction route and were structurally and microstructurally characterized. Firstly, the structure of every material was determined using X-ray diffraction, along with an implementation of the Rietveld refinement, as well as nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. In order to study the microstructure, techniques such as transmission electronic microscopy and scanning electronic microscopy were used, as well as specific surface area determination by nitrogen ( $\text{N}_2$ ) adsorption-desorption analysis. The analysis of results show that the synthesis process produced the formation of composites containing lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ), doped ( $\text{CeO}_2$ ) with Li atoms materials and lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) as a consequence of the exposure of the materials to the atmosphere.

At the same time, for every composite  $\text{CO}_2$  capture capability was tested in processes under a continuous variation of temperature (in a range from 30 to  $900^\circ\text{C}$ ),

and in isothermal and cycling processes. Every process was tested in different gaseous atmospheres, such as a saturated CO<sub>2</sub> atmosphere or partial pressures of CO<sub>2</sub> in a mixture with oxygen (O<sub>2</sub>) and nitrogen (N<sub>2</sub>). For all measurements, a surface and bulk capture of CO<sub>2</sub> was observed at 400 and 700°C, respectively, obtaining the highest CO<sub>2</sub> chemisorption on the later temperature (which is  $\approx 60\%$  of the expected theoretical value according to the considered theoretical stoichiometry). Particularly, 8 : 1 molar relation composite showed from the 4th cycle of sorption-desorption at 700°C onwards a stable cycling of  $\approx 20\%$  of chemisorption in comparison to the calculated theoretical value.

Even more, kinetic parameters were obtained for every CO<sub>2</sub> capture process using first and zero order chemical reaction models, which showed a variation in entropy of activation values (studied with the use of reaction rate constants), indicating a greater dependence on the temperature used according to the increase in the Li<sub>2</sub>O concentration of the studied composites.

The product materials obtained from the various CO<sub>2</sub> capture studies were characterized by X-ray diffraction, scanning electronic microscopy and N<sub>2</sub> adsorption-desorption analysis, in order to determine a chemical reaction mechanism (which is similar to the proposed for other alkaline ceramic materials that capture CO<sub>2</sub>, such as lithium zirconate).

According to this, the proposed materials based in Li–Ce–O system show that their structure (composites formed by reagents and CeO<sub>2</sub> crystalline structure doped with Li atoms) provide satisfactory properties of CO<sub>2</sub> capture, such as cycling properties, high efficiency in sorption and good chemical reaction kinetics. Thus, the studied composites work as possible competitors faced to a great variety of alkaline ceramics with ideal capturing CO<sub>2</sub> properties.

# Capítulo 1

## Antecedentes

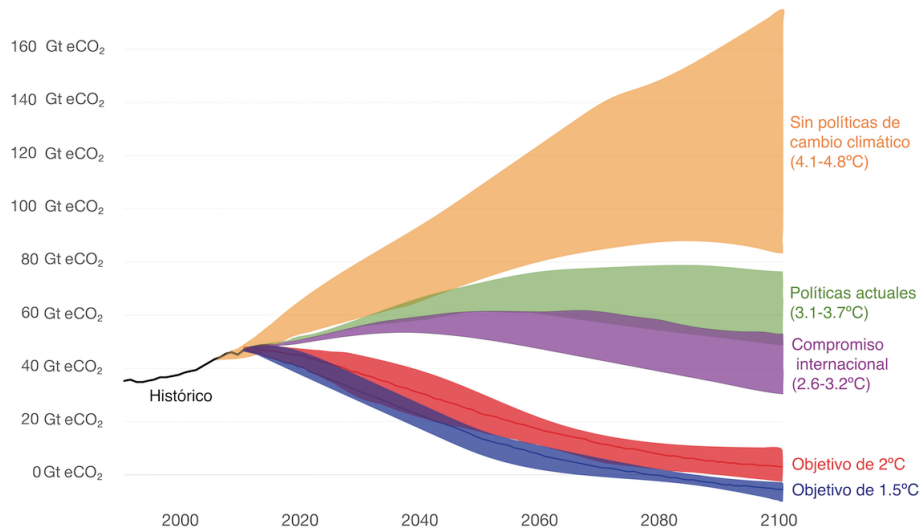
El calentamiento global es un fenómeno imposible de negar y, a pesar de que aun no se determina de manera precisa su origen, es un hecho que la presencia de gases de efecto invernadero en la atmósfera tiene un impacto directo sobre su evolución. Algunas de las consecuencias más graves de este fenómeno son: aumento de la temperatura global, aparición de climas extremos, expansión de enfermedades, crisis alimentarias, extinción de especies, entre otras. En consecuencia, es necesario tomar acción inmediata para su resolución ya que se encuentra en juego la supervivencia de la vida en el planeta. Una de las propuestas para contrarrestar este problema es la reducción de emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera debido a que es el gas de efecto invernadero con más presencia en ésta. A continuación, se explicará la influencia de este gas en el cambio climático y algunas de las propuestas para mitigar su presencia.

### 1.1. Consecuencias de los gases de efecto invernadero sobre el cambio climático

Uno de los factores naturales más importantes que regula la temperatura de la Tierra, manteniéndola a una temperatura mayor que el espacio que rodea al planeta y permitiendo el desarrollo de la vida, es el efecto invernadero. Este proceso se controla gracias a algunos de los gases presentes en la atmósfera, como lo son: vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y ozono troposférico ( $\text{O}_3$ ), denominados gases de efecto invernadero (Greenhouse Gases; GHG, por sus siglas en inglés) [UNFCCC, 2008]. Los GHG tienen la característica de absorber la energía proveniente del Sol y emitirla hacia la Tierra, manteniéndola a una temperatura ideal para la vida. En este contexto, aunque la producción de los GHG es un fenómeno natural del planeta, la concentración de gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , ha aumentado considerablemente debido a la acción humana. Por ello, a pesar de que no hay un consenso sobre la verdadera causa del cambio climático, muchas investigaciones apuntan a que la principal razón del calentamiento global es el aumento desmesurado e incontrolado que han presentado los GHG en la atmósfera.

Debido a su bajo costo, gran disponibilidad y muy alta producción de energía, la quema de combustibles fósiles o de biomasa es utilizada en más del 90% de

las plantas generadoras de energía y diversas industrias a nivel mundial. Una de las consecuencias más significativas que tiene la quema de estos materiales es la generación masiva de GHG. Si bien el vapor de agua es responsable en un 60 % del calentamiento global, 76 % del resto de los gases de efecto invernadero es CO<sub>2</sub>. Su presencia en la atmósfera se debe principalmente a los siguientes factores: 47 % al sector energético, 30 % a la industria, 11 % al transporte, 3 % a edificios comerciales y residenciales, y 9 % a fenómenos naturales [UNFCCC, 2014]. Por lo tanto, debido a la excesiva concentración en la atmósfera, las emisiones de CO<sub>2</sub> representan un problema muy grave e importante a solucionar urgentemente a corto plazo.



*Figura 1.1: Predicción de emisiones de GHG, medidas en gigatoneladas de CO<sub>2</sub>, en determinados escenarios: sin tomar en cuenta alguna política de reducción internacional, tomando en cuenta las políticas internacionales de reducción, predicción actual de la situación tomando en cuenta las políticas especificadas en el Acuerdo de París, tomando en cuenta el límite máximo de 2° C, tomando en cuenta el límite deseado de 1.5° C.*

*Traducida al español de la fuente original: [Ritchie and Roser, 2017].*

En 1992, con la creación de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, se determinó que uno de los problemas de mayor interés a nivel global es “la estabilización de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, debido a que los valores actuales en el planeta producen una grave interferencia antropogénica (o humana) con el cambio climático que experimenta” [IPCC, 2018]. Mas aun, el Acuerdo de París 2015, determinó que “el límite máximo de aumento de temperatura debido al calentamiento global, mismo que puede ser provocado por el cambio climático, es de 2°C para el año 2050. [...] De manera idónea, se espera que el aumento de la temperatura global no pase de los 1.5°C<sup>1</sup>”. Esto se determinó con la finalidad de establecer los límites de cantidad de GHG que pueden ser liberados a la atmósfera en los años subsecuentes. De acuerdo a los valores calculados que predicen las emisiones de gases invernadero a nivel mundial, durante los próximos 15 años serán superados los 2°C máximos esperados [GCCSI, 2018], (figura 1.1). Por lo mismo, las acciones a tomar para solucionar este problema deben ser rápidas, eficaces y de alcance mundial.

<sup>1</sup> Cita parafraseada y traducida de “The Paris Agreement”, determinado por la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (United Nations Framework Convention on Climate Change; UNFCCC, por sus siglas en inglés) [UNFCCC, 2015].

Algunas de las propuestas para la reducción del calentamiento global son: la generación de nuevas fuentes de energía, la disminución de emisión de gases de efecto invernadero, la eliminación de GHG en la atmósfera, entre otras. El combate al cambio climático requiere la aplicación de diversas y variadas tecnologías, así como proyectos que se complementen entre sí. Actualmente, la generación de energía por métodos renovables y/o sustentables no ha dado resultados significativos a gran escala, por lo que a la par, se ha incursionado en la investigación de la reducción del gas de efecto invernadero ya existente en la atmósfera y más nocivo para el planeta: la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (Carbon Dioxide Capture and Storage; CCS, por sus siglas en inglés), misma que provee a mediano plazo su mitigación en el impacto ambiental<sup>2</sup> [Freund et al., 2004].

## 1.2. Captura y almacenamiento de dióxido de carbono

La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> es un proceso que consiste en atrapar este gas de efecto invernadero directamente de fuentes industriales o energéticas, para después transportarlo hacia grandes almacenes con la finalidad de aislarlo de la atmósfera [IPCC, 2005]. En general, el desarrollo actual de esta tecnología no toma en cuenta las emisiones de GHG causadas por el funcionamiento de medios de transporte o producción de energía residencial o comercial, la quema forestal o procesos de extracción de materiales, porque son muy pequeñas en comparación con la gran escala de producción que tienen las industrias y las plantas generadoras de energía.

Por otro lado, la CCS se divide en dos procesos diferentes: a) la captura de CO<sub>2</sub> a partir de su separación de otros gases atmosféricos y, una vez aislado, b) su transporte y almacenamiento. Este trabajo tiene como objetivo proponer una forma de contribuir a la separación de CO<sub>2</sub> con respecto a otros gases y lograr su subsecuente captura.

### 1.2.1. Captura de dióxido de carbono

Dependiendo del tipo de fuente emisora de CO<sub>2</sub>, existen tres métodos propuestos para la captura de este gas, (figura 1.2) [Figuerola et al., 2008]:

- Sistemas en fase de post-combustión: se captura directamente al CO<sub>2</sub> proveniente del gas producto de la quema de combustibles (llamado gas de escape). Para lograr la captura, en vez de liberar el gas de escape a la atmósfera, se hace pasar por un sistema en donde se separa la mayoría del CO<sub>2</sub> contenido en él.
- Sistemas en fase de pre-combustión: se captura el CO<sub>2</sub> a partir de la reacción con oxígeno (O<sub>2</sub>) inyectado en el gas producto de la combustión, obteniendo como consecuencia la generación de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno

---

<sup>2</sup> El desarrollo eficiente de tecnologías de CCS permitiría continuar con la producción inmediata de energía a partir de la quema de combustibles sin generar grandes emisiones de gases invernadero [Freund et al., 2004].

(H<sub>2</sub>). Separando al CO<sub>2</sub> es posible utilizar el H<sub>2</sub> como combustible generador de energía.

- Sistemas por oxi-combustión: se propone una nueva forma de generar la combustión a partir del uso de un flujo casi puro de oxígeno, obteniendo como producto un gas que en su mayoría contiene CO<sub>2</sub> y agua evaporada. Si bien el agua puede ser enfriada y comprimida, el CO<sub>2</sub> va acompañado con otros GHG (como H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> u N<sub>2</sub>O) no condensados a manera de que será necesario separarlo por otros métodos. Algunas técnicas para resolver este problema involucran el uso de membranas<sup>3</sup>.

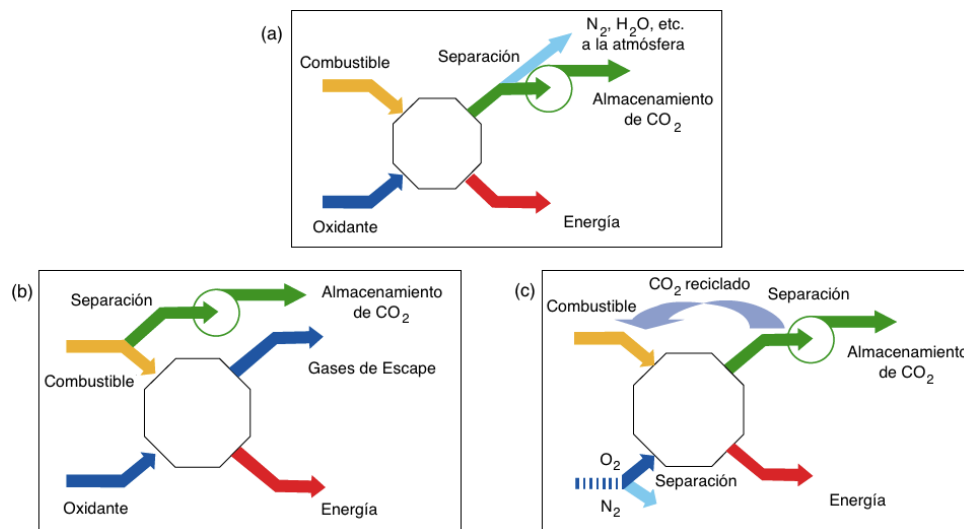


Figura 1.2: Representación general de los procesos de captura de CO<sub>2</sub>: a) captura en post-combustión de CO<sub>2</sub>; b) captura en pre-combustión de CO<sub>2</sub>; c) captura de CO<sub>2</sub> durante la oxi-combustión. Traducida al español de la fuente original: [IPCC, 2005].

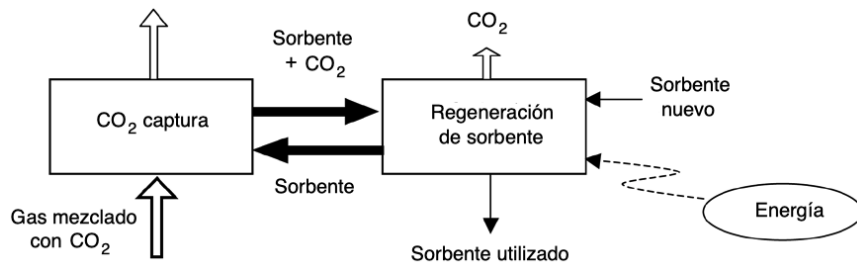
Derivado a que la mayoría de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> liberadas a la atmósfera provienen de fuentes estacionarias de plantas generadoras de energía o de diferentes industrias, se refleja la evidente importancia de los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> en fase de post-combustión. Aún así, con la finalidad de mitigar drásticamente las emisiones de CO<sub>2</sub> es necesario la aplicación de los tres métodos en conjunto sobre todas las grandes productoras de GHG [UNFCCC, 2008].

Un factor muy importante a considerar es que el CO<sub>2</sub> y otros gases GHG no son los únicos presentes en el gas producto de la combustión. En su mayoría, existe una gran cantidad de nitrógeno (N<sub>2</sub>), mientras que en cantidades significativas también están O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, y en menores cantidades hay contaminantes atmosféricos como óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), partículas sólidas, entre otros metales y materiales orgánicos e inorgánicos. De esta manera, la captura del CO<sub>2</sub> se vuelve problemática, compleja y debe ser estudiada con cuidado al tomar en consideración su interacción con otros gases [Kanniche et al., 2010].

<sup>3</sup> Las membranas funcionan como barreras fisicoquímicas selectivas a distintos componentes en cualquiera de los tres estados de la materia.



Para llevar a cabo la separación y captura de  $\text{CO}_2$  en fase de post-combustión, hay diversas propuestas que utilizan membranas, líquidos o sólidos adsorbentes, u otros métodos de captura [IPCC, 2005]. En el presente trabajo se hará énfasis en el estudio de la captura de  $\text{CO}_2$  por medio de materiales cerámicos absorbentes. Estos materiales, al entrar en contacto con un gas de escape producto de la combustión y ser sometidos a altas temperaturas, deben cumplir con las siguientes características: a) absorber el  $\text{CO}_2$  del gas producto e integrarlo a su estructura; b) experimentar un proceso de regeneración en el que liberen el  $\text{CO}_2$  capturado, ya sea por medio del aumento de temperatura, un decaimiento de presión o algún otro método físico; c) una vez regenerados los materiales, serán reutilizados para capturar  $\text{CO}_2$  nuevamente y deberán presentar una buena estabilidad química o mecánica con una pérdida de eficiencia pequeña (menor al 5 %). Así, se propone un método cíclico en donde un solo material puede capturar  $\text{CO}_2$  varias veces y durante tiempos prolongados, (figura 1.3) [UNFCCC, 2008].



*Figura 1.3: Representación general del proceso cíclico de captura de  $\text{CO}_2$ , mismo que involucra la regeneración del material que captura y el almacenamiento del  $\text{CO}_2$  obtenido. Traducida al español de la fuente original: [IPCC, 2005].*

### 1.2.2. Descripción del fenómeno de captura de dióxido de carbono

De manera general, la captura de  $\text{CO}_2$  por medio de materiales cerámicos absorbentes se lleva a cabo por medio de dos procesos fisicoquímicos diferentes: la absorción y la adsorción [Nanda et al., 2019] y [Yu et al., 2012].

- I) En el caso de la adsorción, el  $\text{CO}_2$  que interactúa con la superficie del material lo hace bajo procesos físicos de adhesión y cohesión, en los cuales las partículas del gas se unen a la superficie del material mediante interacciones intermoleculares (interacciones débiles de van der Waals). La unión de átomos de  $\text{CO}_2$  a lo largo de toda la superficie aumenta hasta llegar a un equilibrio sin cambiar la estructura cristalina del material, ya que la interfase gas-sólido no se modifica químicamente o mecánicamente en ningún momento.
- II) En el caso de la absorción, el  $\text{CO}_2$  es introducido en el material que lo captura y se difunde a lo largo de su volumen, ya sea bajo un cambio de presión o de temperatura. Aquí, el  $\text{CO}_2$  está en contacto directo con el material a manera de que sus átomos se distribuyen a lo largo de su superficie sin escapar de él, para después introducirse en su volumen al presentarse reacciones químicas entre los átomos de ambos compuestos. De esta manera, se obtiene una mayor captura de  $\text{CO}_2$ , a nivel volumétrica, con la consecuencia de que el material

experimenta una transformación química en la que los compuestos producto no podrán capturar más  $\text{CO}_2$ <sup>4</sup>.

Por lo anterior, puede describirse la captura de  $\text{CO}_2$  como la conjunción de dos fenómenos: una adsorción física (mejor conocida como fisisorción) y una absorción química (mejor conocida como quimisorción) [Oura et al., 2003]. Cuando un material presenta una captura siguiendo los dos procesos, se dice que ésta se da de acuerdo a una adsorción-absorción o a una *sorción* (concepto que representa a los dos fenómenos en conjunto).

Generalmente, los procesos de fisisorción se presentan a temperaturas y presiones menores que los procesos de quimisorción debido a que en la primera situación no se propicia a la formación de enlaces químicos nuevos. Además, un proceso en el que sólo se presenta una fisisorción, experimentará una menor captura de  $\text{CO}_2$  en comparación con un proceso de quimisorción. Por lo mismo, un material con buena eficiencia de captura de  $\text{CO}_2$  será aquél que presente una *sorción*, es decir, una mezcla de los fenómenos de fisisorción y quimisorción.

### 1.3. Estado del arte

A nivel mundial, hay una gran variedad de materiales cerámicos propuestos para la captura de  $\text{CO}_2$ , donde cada uno debe de cumplir con los siguientes aspectos [Pfeiffer, 2010]:

- alta selectividad y capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  al aumentar la temperatura,
- cinética adecuada y ciclabilidad de captura de  $\text{CO}_2$  en procesos de adsorción y desorción,
- buenas propiedades hidrotermales y mecánicas.

A continuación, se describirán brevemente las características estructurales y microestructurales que la mayoría de los materiales que capturan  $\text{CO}_2$  cumplen. Además, se explicarán algunas de las modificaciones fisicoquímicas que pueden realizarse sobre estos materiales.

#### 1.3.1. Materiales cerámicos alcalinos con la propiedad de capturar dióxido de carbono

De acuerdo a diversos estudios realizados en las últimas décadas, algunos de los materiales que cumplen con las características de captura de  $\text{CO}_2$  previamente mencionadas son los cerámicos alcalinos, también llamados sólidos absorbentes, siendo que los más utilizados están formados con base en litio (Li), sodio (Na) o potasio

---

<sup>4</sup> La única forma en que algún material de este tipo vuelva a capturar  $\text{CO}_2$  es que un agente externo, ya sea una condición física o la interacción química con otro compuesto, provoque que sea liberado el gas absorbido y se regenere el material.

(K) (mismos que se encargan de proveer propiedades que hacen básicos a los cerámicos<sup>5</sup>). Sin embargo, algunos problemas que presentan los óxidos alcalinos es que no siempre pueden utilizarse para formar compuestos con propiedades cíclicas y suelen ser materiales reactivos e inestables. Para mejorar la captura de  $\text{CO}_2$  de estos materiales, se utilizan metales o metales de transición<sup>6</sup> que modifican las propiedades electrónicas de los compuestos formados. Entre los más estudiados están: el circonio (Zr), silicio (Si), cobre (Cu), hierro (Fe), titanio (Ti) y aluminio (Al) [Pfeiffer, 2010], [Kumar and Saxena, 2014] y [Duan and Sorescu, 2010].

Entre los compuestos más estudiados y que están formados por los materiales alcalinos y metales de transición mencionados previamente se encuentran: metacirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) [Nakagawa and Ohashi, 1998] y [Ochoa-Fernández et al., 2006]; circonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) [Lopez-Ortiz et al., 2005] y [Zhao et al., 2007]; aluminato de pentalicio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) [Avalos-Rendón et al., 2009] y [Avalos-Rendón et al., 2012]; ferrato de pentalicio ( $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ ) [Lara-Garcia et al., 2017]. Gaultois et al. han propuesto diversos materiales alcalinos captadores nuevos e innovadores, tales como cincanato de hexalicio ( $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ ) e hipomanganito de hexalicio ( $\text{Li}_6\text{MnO}_4$ ), mismos que se observan en la figura 1.4 en función de sus propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  bajo condiciones de atmósferas saturadas con este gas [Gaultois et al., 2018].

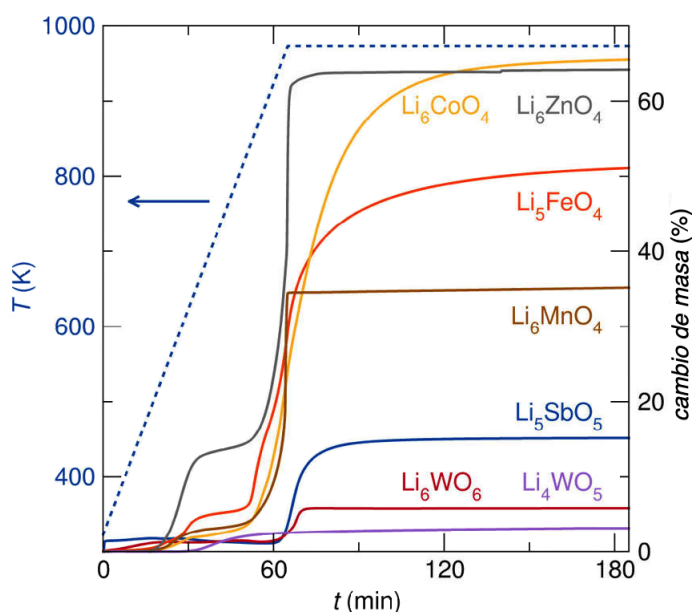


Figura 1.4: Experimentos termogravimétricos que muestran el cambio de masa porcentual debido a la captura de  $\text{CO}_2$  generada por diversos materiales, en función del tiempo y la temperatura. Traducida al español de la fuente original: [Gaultois et al., 2018].

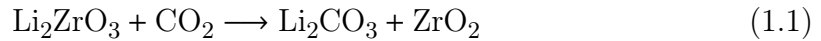
<sup>5</sup> De acuerdo a la línea de investigación de este trabajo, la definición de una reacción ácido-base utilizada es la propuesta por H. Lux y H. Flood, misma que señala lo siguiente: un ácido es una especie que acepta iones oxidantes  $\text{O}^{-2}$  y una base es un donador de iones oxidantes  $\text{O}^{-2}$  [Muller, 1994]. En el caso de este estudio, el material ácido a adherirse al material cerámico alcalino o básico es el  $\text{CO}_2$ .

<sup>6</sup> Los metales de transición son aquellos elementos cuyos átomos tienen incompleta la subcapa electrónica  $d$  o que pueden permitir la existencia de cationes con una subcapa electrónica  $d$  incompleta [Muller, 1994].

### 1.3.2. Mecanismo de reacción durante la captura de dióxido de carbono

Todos los compuestos mencionados que capturan  $\text{CO}_2$ , lo hacen por medio de un proceso de *sorción*. De manera general, se ha propuesto un mecanismo de reacción a microescala que describe el fenómeno completo de la captura [Pfeiffer, 2010], mismo que se presenta a continuación tomando como ejemplo al  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (primer compuesto publicado y propuesto como material captor de  $\text{CO}_2$ ).

En un principio, cuando entra en interacción el  $\text{CO}_2$  gaseoso con la superficie del material  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se presenta una quimisorción (formación de nuevos enlaces químicos) en la que se genera una capa externa que contiene tanto carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) como óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ). Este proceso químico es del tipo reacción ácido-base, en donde el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  actúa como la parte alcalina y el  $\text{CO}_2$  como la parte ácida, llegando a un equilibrio de acuerdo a la siguiente reacción química,



Posteriormente, la formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  produce un cambio de volumen en la capa externa generada, fomentando la aparición de fracturas en el material. Mediante éstas, el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  que se encuentra en el volumen del material experimenta un proceso de difusión hacia la superficie, permitiendo que la captura de  $\text{CO}_2$  continúe. La *sorción* del gas se lleva a cabo gracias a las altas temperaturas utilizadas durante el proceso. Si la temperatura varía, también se modifican los coeficientes de difusión<sup>7</sup>. De esta manera, el movimiento de iones ocurre a través de vacancias en el producto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  generadas por el efecto de la temperatura. Así, los iones de Li se mueven a lo largo de dichas vacancias, saliendo hacia la superficie. A su vez, el  $\text{CO}_2$  experimenta un proceso de difusión de la parte superficial del material hacia su volumen.

De igual manera, es importante considerar que no únicamente los iones del compuesto alcalino, de Li, y la parte ácida, de  $\text{CO}_2$ , se difunden en el proceso descrito. Para completar la reacción de manera más eficiente, es necesario que una parte de los iones de oxígeno presentes en el compuesto  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sean compartidos a lo largo de la formación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Esto señala la existencia a la par de vacancias atómicas de oxígeno. Incluso, puede presentarse la situación en la que se generen como consecuencia al proceso de *sorción* de  $\text{CO}_2$ , fases secundarias que pueden mejorar o reducir los procesos de difusión en el material.

Debido a que el factor limitante que determina la eficiencia y rapidez de captura de  $\text{CO}_2$  es la difusión de iones alcalinos de Li y de oxígeno, una forma de contribuir a que la difusión se realice con eficacia es que la superficie del material que captura sea poroso. De esta manera, si los compuestos que quimisorben presentan una buena área superficial, permitirán una mayor y rápida difusión de iones de su volumen a la superficie mejorando la captura.

---

<sup>7</sup> El coeficiente de difusión señala la facilidad que tiene un soluto de moverse y homogeneizarse en una disolución. Dicho valor depende del tamaño, forma y naturaleza del soluto, y de la viscosidad y naturaleza del solvente. Además, la temperatura del sistema influye directamente en la difusión debido a que fomenta al movimiento térmico aleatorio de las partículas [Kundu and Cohen, 2002].

Para evaluar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de un material, se realizan análisis termogravimétricos en los que se pueden observar los distintos procesos seguidos en el mecanismo de reacción de *sorción* a través del cambio porcentual de masa en dependencia de la variación de temperatura y en función del tiempo<sup>8</sup> [Pfeiffer, 2010]. Particularmente, en el caso del compuesto  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se observa claramente una diferencia de cinética en la captura de  $\text{CO}_2$  a través de los procesos superficiales y volumétricos (en donde la *sorción* superficial ocurre a menores temperaturas que la volumétrica), mientras que en el termograma asociado al compuesto  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  no es posible diferenciar ambos procesos (figura 1.5). Adicionalmente, la captura de  $\text{CO}_2$  es mucho más eficiente cuando los procesos superficiales y volumétricos están separados y son continuos uno después del otro que cuando ocurren al mismo tiempo.

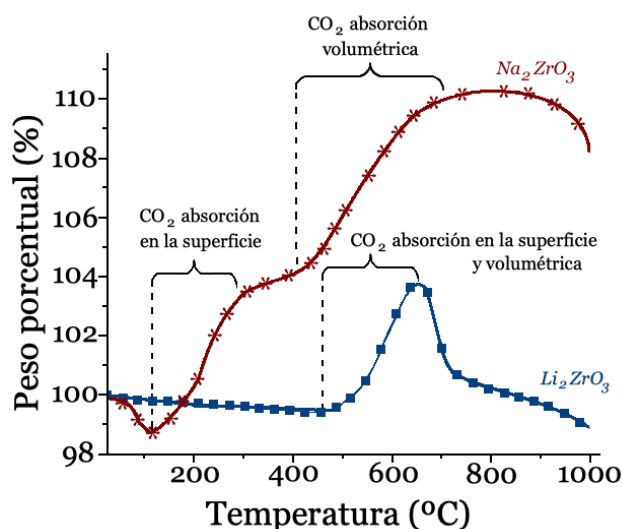


Figura 1.5: Análisis termogravimétrico de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en un flujo saturado de  $\text{CO}_2$ . Los procesos de *sorción* superficial y volumétrica son indistinguibles para el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , mientras que se observan claramente en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Traducida al español de la fuente original: [Pfeiffer, 2010].

### 1.3.3. Modificación de las propiedades fisicoquímicas de materiales que capturan dióxido de carbono

Como parte de las investigaciones sobre materiales que capturan  $\text{CO}_2$ , se ha incursionado en la modificación de sus propiedades físicas y/o químicas con la finalidad de que puedan ser utilizados no sólo en situaciones controladas de laboratorio, sino que puedan capturar  $\text{CO}_2$  en circunstancias más reales. Las modificaciones que pueden ser realizadas para mejorar tanto la cinética como eficiencia de reacción, o el intervalo de temperaturas de captura, se dividen en dos grandes rubros: las propiedades físicas y las propiedades químicas. En ambos casos, modificando ya sea la microestructura de los materiales utilizados o las condiciones físicas bajo las cuáles se puede llevar a cabo la captura, se ven afectadas tanto la rapidez como la eficiencia de reacción.

<sup>8</sup> En este trabajo se hará referencia a la ganancia porcentual en peso asociada a la *sorción* de  $\text{CO}_2$  por cada compuesto estudiado a través de análisis termogravimétrico, como únicamente “captura de  $\text{CO}_2$ ”.

### 1.3.3.1. Modificación microestructural

La modificación a la microestructura más estudiada está relacionada con el cambio de tamaño de partícula del material. En diferentes experimentos, se ha demostrado que la absorción de  $\text{CO}_2$  incrementa cuando el tamaño de partícula es reducido. Es decir, cuando el área superficial de contacto entre el material y el gas aumenta. Así, la difusión de iones a lo largo del volumen del material, producto de la interacción con el  $\text{CO}_2$ , aumenta tanto en rapidez como en cantidad de iones en movimiento [Zhang et al., 2019]. Debido a que uno de los factores más importantes que delimitan la eficiencia de captura de  $\text{CO}_2$  de un material es el proceso efectivo de difusión de los iones, modificar el desarrollo de este fenómeno permite mejorar la reactividad de los materiales con el gas que interactúan.

Retomando el ejemplo del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , su captura de  $\text{CO}_2$  aumenta del 11 al 48 % al disminuir el tamaño de partícula de  $\approx 1 \mu\text{m}$  a 10 nm [Choi et al., 2003]. Así, entre mayor es el área superficial, los iones de Li y oxígeno localizados en ésta pueden interactuar con mayor eficiencia con el  $\text{CO}_2$ .

Una forma de obtener áreas superficiales significativas es trabajar con materiales porosos, porque presentan una buena área superficial, además de estabilidad térmica y química. A pesar de esto, es importante mencionar que materiales cerámicos alcalinos altamente porosos no pueden ser utilizados para capturar  $\text{CO}_2$  debido a que, al ser éste un proceso de absorción volumétrico, tenderían los compuestos a formar una masa sólida al llevarse a cabo un fenómeno de sinterización [Lu et al., 2014].

Algunas de las opciones más favorables para obtener materiales porosos que capturan  $\text{CO}_2$  son composites formados por materiales alcalino-óxido-metálicos, como el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [Qi et al., 2013] y [Lee et al., 2019] o el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  [Palacios-Romero and Pfeiffer, 2008] y [Yañez-Aulestia et al., 2018], porque, mientras las propiedades mecánicas volumétricas difusivas las da el material óxido-metálico, las propiedades de adsorción de  $\text{CO}_2$  las proporciona el cerámico alcalino [Pfeiffer, 2010].

### 1.3.3.2. Modificación en el proceso de reacción

Las modificaciones químicas en los materiales que capturan  $\text{CO}_2$  que mejores resultados han presentado son las soluciones sólidas o materiales dopados con otros materiales alcalinos o diversos metales de transición. En estos casos, la cinética de reacción<sup>9</sup> aumenta debido a que la difusión de átomos a lo largo del volumen del material es más rápida y eficiente [Zhang et al., 2019].

En el caso de la sustitución del Li con otro material alcalino, por ejemplo el sodio (Na), Pfeiffer et al. mostraron que los intervalos de temperatura de absorción, los parámetros cinéticos y la eficiencia del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  fueron modificados al formar diferentes soluciones sólidas, tales como  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$  y  $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$ . Dichas modificaciones están asociadas a cambios en la estructura cristalina de los materiales,

<sup>9</sup> La cinética de reacción hace referencia a la rapidez y eficiencia que tiene un material en reaccionar con otro compuesto bajo determinadas características, como son: la temperatura, propiedades físicas de los materiales o cantidad molar de los compuestos involucrados en la reacción.

como la reducción del tamaño de cristal y/o a la formación de fases secundarias. Particularmente, para el sistema  $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$  se ha encontrado que su captura de  $\text{CO}_2$  es casi el doble que la propia del compuesto  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  [Pfeiffer et al., 2006].

Por otro lado, Xiang et al. mostraron que al sustituir al Zr con otros metales como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{V}^{5+}$ , el tamaño de cristal disminuyó mientras que el área superficial específica y el volumen total por cada poro aumentó significativamente. De igual manera, la sorción de  $\text{CO}_2$  también aumentó debido al incremento y mejora en la difusión de Li en las soluciones sólidas. Incluso, algunas soluciones sólidas como  $\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{Si}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$  presentaron propiedades de ciclabilidad gracias a la difusión de oxígenos en el sistema [Xiang et al., 2015].

## 1.4. Propuesta de investigación

Se proponen como posibles materiales que capturan  $\text{CO}_2$  a compuestos basados en el sistema cerámico Li–Ce–O. El interés de trabajar con este sistema radica en que el cerio (Ce), dentro de la fase cristalina del óxido de cerio (ceria,  $\text{CeO}_2$ ), tiene la propiedad de reducirse parcialmente con facilidad, cediendo parte de los oxígenos enlazados a él y cambiando su estado de oxidación de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ . De esta manera, se espera que la presencia de cerio brinde estabilidad al óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) y ceda oxígenos durante el proceso de *sorción*, permitiendo una mejora en la captura de  $\text{CO}_2$ .

De acuerdo a [Schelter, 2013] y [Krill et al., 1981], cuando se trabaja con el hetero-bimetal Ce, es muy difícil que esté sólo en un estado de oxidación  $\text{Ce}^{4+}$ . Una propiedad única del Ce, entre los demás metales de transición interna<sup>10</sup>, es que tiene una conversión continua entre sus estados de oxidación  $4f^1 - \text{Ce}^{3+}$  y  $4f^0 - \text{Ce}^{4+}$ . Lo anterior se asocia a que la fase cristalina del Ce es octaédrica, observándose vacancias que corresponden a iones de oxígeno que están en constante movimiento a lo largo de la red atómica. Esta característica permite que el  $\text{CeO}_2$  sea muy útil para realizar catálisis heterogénea a partir de la inclusión o emisión de oxígenos. Es decir, el  $\text{CeO}_2$  presenta un inusual movimiento de iones constantemente debido a las vacancias de oxígeno.

Particularmente, debido a sus propiedades estructurales únicas, tales como la generación de vacancias de oxígeno y el cambio de valencia reversible, el  $\text{CeO}_2$  ha sido ampliamente estudiado como un catalizador heterogéneo o como soporte de reacción química. Las vacancias de oxígeno permiten un incremento en la actividad y estabilidad de nanopartículas de diversos metales. Además, sirven como sitios activos para activar catalíticamente los enlaces de oxígenos involucrados en una reacción de sorción de  $\text{CO}_2$ . Dichas propiedades catalíticas recaen en la creación de vacancias de oxígeno como parte del ciclo de oxidación-reducción  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ . Como soporte de partículas metálicas en una catálisis heterogénea fomenta a la reducción del tamaño de partícula y evita la aparición de aglomeraciones o nucleaciones en las vacancias de oxígenos [Campbell and Peden, 2005], [Lu et al., 2015], [Acerbi et al., 2013] y

<sup>10</sup> Un metal de transición interna es aquel que tiene incompleta la subcapa electrónica  $f$  o que tiene sus tres últimas capas electrónicas externas incompletas [Chang, 2010].

[Wang et al., 2016].

En consecuencia, el sistema cerámico Li–Ce–O propuesto cumple con el uso de un material alcalino, Li en este caso, y un material que, si bien no es un metal de transición, también puede cambiar fácilmente de estados de oxidación ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ). Así, se espera que también cumpla con las características señaladas en la sección 1.3.

#### 1.4.1. Justificación de la investigación a desarrollar

Haciendo una extensa revisión de la literatura sobre materiales cerámicos captadores  $\text{CO}_2$  que pertenezcan al sistema Li–Ce–O, se encontró que hasta la fecha no se ha utilizado algún compuesto similar para realizar éste tipo de quimisorción. Las únicas referencias sobre compuestos propios del sistema cerámico señalado, son los propuestos por [Prabu et al., 2010], [Tseng and Lin, 2014] y [Kroeschell et al., 1986]. En los primeros dos artículos, los autores caracterizan brevemente a los compuestos  $\text{LiCeO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{CeO}_3$ , respectivamente, y estudian sus propiedades dieléctricas y de conductividad (encontrando resultados favorecedores pero no determinantes). Mientras que, en el tercer artículo, Kroeschell et. al. proponen una descripción cuantitativa de la fase cristalina del compuesto  $\text{Li}_8\text{CeO}_6$ .

De esta manera, la familia de compuestos a obtener correspondientes al sistema Li–Ce–O representa una propuesta nueva de materiales aptos para la captura de  $\text{CO}_2$ .

#### 1.4.2. Antecedentes de síntesis de compuestos Li–Ce–O

La formación de compuestos de la familia Li–Ce–O permite relacionar directamente a un elemento alcalino con un elemento de variable estado de oxidación. Mientras que en otros trabajos se ha estudiado el uso de distintos metales de transición, en este trabajo se propone el uso del metal de transición interna: el cerio.

Debido a las condiciones de síntesis accesibles, fueron consideradas las propuestas por Tseng & Lin<sup>11</sup> para la formación de todos los compuestos pertenecientes al sistema Li–Ce–O. De manera general, estas condiciones van de la siguiente manera: con el  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  como reactivos, utilizar el método de síntesis por reacción en estado sólido a  $720^\circ\text{C}$  durante 8 h. Específicamente, los resultados de difracción de rayos X que los autores presentan se muestran en la figura 1.6, siendo este resultado idéntico a los difractogramas mostrados por Prabu et al.

Si bien Kroeschell et. al. muestran una nueva fase cristalina, tanto calculada como estudiada por difracción de rayos X perteneciente al compuesto  $\text{Li}_8\text{CeO}_6$ , no fue posible reproducir las condiciones de síntesis propuestas. Por lo mismo, se decidió modificar las condiciones señaladas por Tseng & Lin con la finalidad de obtener no sólo nuevas fases cristalinas asociadas a los compuestos buscados, sino también encontrar las condiciones óptimas para obtener una captura de  $\text{CO}_2$  eficiente.

---

<sup>11</sup> Particularmente, se observa que las condiciones de síntesis propuestas por [Prabu et al., 2010] y [Tseng and Lin, 2014] son estrechamente similares.



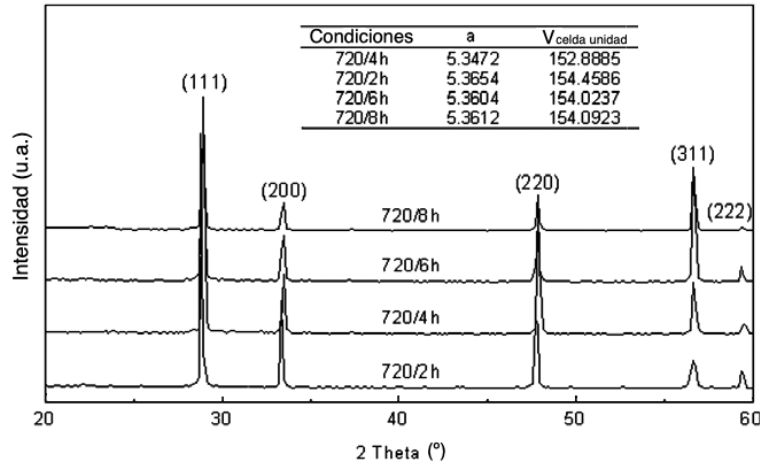


Figura 1.6: Difractogramas asociados a la caracterización estructural del compuesto  $\text{Li}_2\text{CeO}_3$  sintetizado por Tseng & Li a distintos tiempos de tratamiento térmico. Traducida al español y editada de la fuente original: [Tseng and Lin, 2014].

#### 1.4.2.1. Hipótesis

La formación de compuestos de Li–Ce–O con diferentes relaciones molares de Li:Ce presentarán una captura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) alta debido a la facilidad de cambios de estado de oxidación que presenta el metal de transición interna cerio (Ce).

#### 1.4.2.2. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar diferentes compuestos del sistema cerámico Li–Ce–O, variando la relación molar Li:Ce (de 1 : 1 hasta 8 : 1), para analizar sus propiedades estructurales y microestructurales, así como su aplicación en la captura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

#### 1.4.2.3. Objetivos particulares

- Sintetizar los compuestos del sistema Li–Ce–O propuesto mediante la reacción en estado sólido, variando la relación molar Li:Ce, de 1 : 1 hasta 8 : 1.
- Caracterizar estructural y micro-estructuralmente las muestras obtenidas, con la finalidad de determinar la composición química y propiedades estructurales de cada compuesto.
- Evaluar la captura química de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el efecto de la presencia de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) a distintas presiones parciales ( $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ,  $P_{\text{N}_2}$ ).



# Capítulo 2

## Procedimiento Experimental

En este capítulo, se describe el proceso experimental implementado para realizar la síntesis de la familia de compuestos Li–Ce–O propuesta, utilizar técnicas de caracterización estructural y la microestructural por cada cerámico obtenido y analizar los resultados obtenidos en el estudio de captura de CO<sub>2</sub>.

### 2.1. Síntesis por reacción en estado sólido

La reacción en estado sólido es el método de preparación de materiales cerámicos más antiguo y más utilizado debido a su fácil aplicación. Consiste en mezclar mecánicamente los reactivos, quizá formar pastillas o alguna otra forma con ellos, introducirlos en una mufla y calentarlos por largos periodos de tiempo [West, 2013]. Para la formación de los materiales, se mezclan cantidades estequiométricas de cada reactivo<sup>1</sup> y se pulverizan para darles un tamaño de partícula pequeño, uniforme y bien distribuido.

La pulverización de los reactivos tiene como objetivo maximizar el área de contacto de cada uno de ellos. Entre menor tamaño tenga la nucleación<sup>2</sup>, será más fácil compensar la energía libre negativa de formación y la energía libre positiva del núcleo de átomos formado. Así, los núcleos formados por cada reactivo se vuelven inestables y, entre más temperatura se utilice<sup>3</sup>, la interfase que los divide se ve disminuida y mayor energía cinética tendrán los iones de cada aglomeración atómica formada, provocando su difusión de una nucleación a otra. En consecuencia, se obtiene una mezcla atómica de cada uno de ellos. De acuerdo a la rapidez de difusión propia de cada reacción que se lleva a cabo variará el tiempo de síntesis de la alta temperatura que se utilizará [Smart and Moore, 2012].

Una forma de aumentar el área de contacto entre las diferentes especies de los reactivos es formar pastillas con los polvos mezclados mecánicamente a presión hi-

---

<sup>1</sup> Los reactivos utilizados no deben de ser volátiles. Por ello, se recomienda trabajar con carbonatos, acetatos y nitratos [Smart and Moore, 2012].

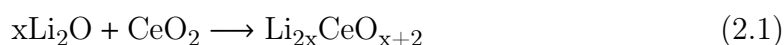
<sup>2</sup> La nucleación está conformada por pequeños cúmulos de cristales estequiométricos formados por la estructura atómica propia de cada uno de los reactivos [West, 2013].

<sup>3</sup> La temperatura a usar durante la síntesis está, generalmente, por debajo del punto de fusión de cada uno de los reactivos. En caso de ser necesaria una mayor temperatura, se debe colocar más cantidad de la estequiométrica esperada del reactivo con menor punto de fusión.

dráulica y, de ser necesario, posteriormente pulverizar las pastillas para obtener un polvo fino y homogéneo.

### 2.1.1. Síntesis de compuestos de la familia Li–Ce–O

En este trabajo, para el sistema de compuesto tipo Li–Ce–O se proponen distintas variaciones en la relación molar de Li:Ce a 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1 y 8 : 1. Cada compuesto fue obtenido por la reacción en estado sólido, empleando como reactivos óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>; Aldrich, 99.9 %) y óxido de litio (Li<sub>2</sub>O; Aldrich, 97 %), con un exceso del 10 % en peso de este último para compensar las pérdidas de litio ocasionadas por la sublimación y la posible hidratación o carbonatación del reactivo al estar en contacto con el ambiente [West, 2013]. El sistema de reacciones a obtener en la que se basó la construcción de la familia de compuestos Li–Ce–O es el siguiente,



donde  $x = 0.5, 1, 2, 3$  y  $4$ . Como referencia inicial para la síntesis de los materiales propuestos, se utilizaron las condiciones utilizadas por [Tseng and Lin, 2014]. Sin embargo, conforme avanzó la investigación, éstas fueron modificadas (como se explicará en la sección 3.1.1) hasta proponer lo siguiente: los polvos de los reactivos se mezclaron mecánicamente en un mortero y con un pistilo, y se formaron pastillas de 2 cm de diámetro con cada una de las composiciones en una prensa hidráulica manual a cinco toneladas durante 5 min. Cada pastilla fue colocada sobre una placa de alúmina y calcinada a una temperatura de 800°C durante 10 h, con una rapidez de calentamiento de 5°C/min. Después de la calcinación, las pastillas obtenidas se molieron mecánicamente hasta obtener un polvo fino y de apariencia uniforme.

## 2.2. Caracterización de la estructura cristalina de los materiales

### 2.2.1. Difracción de rayos X

En 1912, M. von Laue propuso que los sólidos cristalinos están formados por arreglos periódicos tridimensionales de átomos que sirven como puntos de dispersión de cualquier onda electromagnética incidente. Para que las ondas sean dispersadas de esta manera es necesario que tengan una longitud de onda del mismo orden de magnitud que las distancias entre cada uno de los puntos señalados [Eckert, 2012]. La radiación electromagnética de rayos X cumple con esta característica haciendo que las ondas incidentes sobre la materia sólida sean dispersadas por los electrones en los átomos que la constituyen. Así, se genera una difracción<sup>4</sup> de rayos X (X-Ray Diffraction; XRD, por sus siglas en inglés) en un material cristalino [Smart and Moore, 2012].

---

<sup>4</sup> El fenómeno de difracción se presenta cuando hay una relación de fase existente entre dos o más ondas. Como la diferencia de camino entre dos ondas, medida en longitudes de onda, es igual a la diferencia de fase entre ambas, entre mayor sea esta diferencia de camino entonces será mayor la diferencia de fase [Bragg and Bragg, 1913].

Posteriormente, W. H. Bragg y W. L. Bragg consideraron que cuando un haz de rayos X incide sobre un material, los rayos que interactúan con los átomos que lo constituyen son difractados fuera del arreglo periódico de átomos con un ángulo de reflexión idéntico al ángulo de incidencia del haz. Los rayos que no interactúan con algún átomo son transmitidos a lo largo de todo el cristal hasta que son dispersados por otro átomo en un arreglo atómico periódico subsecuente.

Para expresar matemáticamente el comportamiento de la difracción de los rayos X al interactuar con la materia, se utiliza la ley de Bragg, misma que se representa como [Bragg and Bragg, 1913],

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.2)$$

Cuando se cumple esta ley, los haces difractados están en fase e interfieren de forma constructiva entre ellos. Así, la ecuación 2.2 delimita la condición que los ángulos de incidencia deben seguir para poder observar las ondas difractadas sobre los planos atómicos. Entendiendo la forma en que los átomos de un cristal están acomodados en los distintos planos, es posible describir su estructura (única para cada material).

Ahora bien, para generar los rayos X que interactúan con un material cristalino, se necesita de una fuente con un filamento, usualmente de tungsteno, que esté en alto vacío. El filamento funciona como un cátodo que al ser calentado libera electrones, mismos que son acelerados por una diferencia de potencial hacia un ánodo de metal de algún material en particular (dependiente del tipo de experimento a realizar). Entre el cátodo y el ánodo se coloca la muestra del material cristalino a analizar, provocando que los electrones, con longitud de onda característica de los rayos X, incidan sobre él e interactúen con los átomos que lo constituyen [Cullity, 1956].

Después de que los rayos X interactúan con el material cristalino, las ondas reflejadas por interferencia constructiva son recibidas por un detector. Las señales se observan como señales de intensidad variable (de acuerdo a las características de la fuente de rayos X) en función del doble<sup>5</sup> del valor del ángulo de incidencia de los rayos X, en un gráfico llamado difractograma.

### 2.2.1.1. Método de refinamiento de Rietveld

Una vez que se obtienen las señales características de cada material provocadas por la difracción de rayos X, se considera que la caracterización completa de la estructura de éste necesita de un análisis que tome en cuenta factores individuales estructurales y parámetros propios de los instrumentos utilizados para la medición de resultados. A este tipo de análisis se le conoce como refinamiento de datos obtenidos por difracción, y el método de refinamiento más utilizado es el propuesto por H. M. Rietveld en 1969 [Pecharsky and Zavalij, 2005].

---

<sup>5</sup> El doble del valor del ángulo de incidencia de los rayos X, se expresa como  $2\theta$  y equivale al ángulo completo entre el haz transmitido y el reflejado, mismo que es observado directamente en un experimento de difracción.

El método de refinamiento de Rietveld consiste en hacer un ajuste de mínimos cuadrados no lineales entre los datos experimentales obtenidos y la información teórica esperada. Es decir, busca comparar la fase cristalográfica esperada del material analizado con los resultados obtenidos de la caracterización directa por difracción, esperando que la diferencia sea lo más cercana a un valor de cero.

Para llevar a cabo la aplicación del método, se calcula un perfil cristalográfico teórico de posiciones  $2\theta$  características, junto con la distribución e intensidad de cada señal esperada, basándose en los siguientes parámetros [Pecharsky and Zavalij, 2005]:

- información de fondo provocada por la absorción de radiación<sup>6</sup>,
- correcciones relacionadas con el ajuste y calibración del equipo de medición,
- deconvolución de múltiples señales, asimetría de las señales observadas,
- parámetros de celda de acuerdo a la estructura cristalina esperada,
- orientación preferencial, porosidad, extinción de señales,
- factores de escala, desplazamientos atómicos, entre otros.

Ya construida la estructura teórica esperada, se compara con la experimental y es posible obtener información fundamental para la caracterización de un material, como cambios en su estructura atómica, la densidad porcentual de los átomos involucrados, su posición en la celda unitaria, etc.

#### 2.2.1.2. Mediciones por difracción de rayos X

Los polvos obtenidos de cada uno de los compuestos fueron depositados sobre un porta-muestra de vidrio formando sobre éste una superficie uniforme y lisa. Los patrones de difracción de cada una de las muestras obtenidas se midieron en un difractómetro BRUKER AXS D8 ADVANCE con fuente de rayos X de ánodo de cobre ( $\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$ ), una diferencia de potencial de 30 kV y una corriente eléctrica de 30 mA. Cada patrón de difracción fue registrado en un intervalo de  $2\theta$  de 10 a 80°, con tamaño de paso de 0.02°, y las señales obtenidas fueron analizadas con el software MATCH! 3 [Putz, 2016] al compararlas con las cartas del Archivo de Difracción en Polvos (Powder Diffraction File) contenidas en la base de datos del “Crystallography Open Database” (COD, por sus siglas en inglés) [Gražulis et al., 2012].

Los difractogramas correspondientes a la caracterización de cada compuesto fueron estudiados mediante el método de Rietveld para determinar la estructura de los mismos de manera precisa y completa.

De igual manera, para los análisis de difracción de rayos X de los materiales obtenidos después del estudio de captura de CO<sub>2</sub> (ver sección 2.4.1.1), mismos que

---

<sup>6</sup> La radiación de los rayos X que no es dispersada por la materia es, en su mayoría, absorbida por ésta para después volver a ser emitida en forma de radiación de fondo.

serán nombrados en este trabajo como “materiales producto”, se utilizó un difractor SIEMENS D5000 con tubos de rayos X con ánodo de cobalto ( $\lambda_{Co} = 1.7902 \text{ \AA}$ ), una diferencia de potencial de 34 kV y corriente eléctrica de 30 mA.

### 2.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear en sólidos

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR, por sus siglas en inglés) es una técnica muy estudiada y utilizada para describir la estructura y geometría de una molécula o cristal en específico. Al igual que otro tipo de espectroscopía, esta técnica estudia los cambios de niveles de energía dependientes de la absorción o emisión de radiación electromagnética a una determinada frecuencia [Robinson et al., 2014].

Para describir el fenómeno de NMR, se asume que un núcleo atómico gira alrededor de un eje y, por ende, tiene un momento angular de espín<sup>7</sup>. Además, al estar el núcleo cargado eléctricamente, de acuerdo a la ley de Ampère<sup>8</sup>, produce un momento magnético que está orientado a lo largo del eje de giro y es proporcional al momento angular. De acuerdo a las propiedades de espín de cada núcleo dadas por el número cuántico magnético (que señala los diferentes posibles ejes de giro), pueden existir al menos dos diferentes estados de rotación: uno paralelo y otro antiparalelo, ambos sobre un mismo eje de rotación (es decir, en la misma dirección pero en sentidos contrarios) [Griffiths, 2004].

Cuando se hace incidir radiación de radiofrecuencia en una molécula, ésta no tiene energía suficiente como para hacer vibrar, rotar o excitar electrónicamente a un átomo en una molécula, pero sí la necesaria para modificar el espín nuclear de la misma. Es decir, colocando a una molécula en un campo magnético externo, uniforme y de gran intensidad, las ondas de radiofrecuencia que incidan sobre el núcleo analizado serán absorbidas por éste y se modificará la dirección del eje de giro, alineándose a la dirección que el campo magnético externo tiene<sup>9</sup>. Sin embargo, este alineamiento sólo se presentará si las radiofrecuencias incidentes son del mismo orden que la frecuencia de resonancia (o natural) del núcleo con el que interactúan [Skoog et al., 2018].

De manera general, un núcleo que absorbe energía incidente y llega a un estado excitado, después de emitir la energía vuelve a su estado base. Posteriormente, absorbe nuevamente energía incidente y se repite el proceso de absorción-emisión de radiación. Así, el núcleo alterna su equilibrio entre estados excitados y no excitados. A este fenómeno se le conoce como resonancia nuclear. Cada núcleo tiene una frecuencia de resonancia distinta ante la que podrá absorber y emitir radiación de manera continua [Griffiths, 2004].

---

<sup>7</sup> La propiedad de espín señala que la naturaleza de la mayoría de las partículas es girar alrededor de un eje determinado, produciendo un campo magnético local alrededor de ellas.

<sup>8</sup> La ley de Ampère señala que cualquier carga eléctrica en movimiento genera un campo magnético local [Jackson, 1962].

<sup>9</sup> De acuerdo a lo descrito por J. J. Larmor en 1897, para un núcleo dado hay una relación directa entre la radiofrecuencia absorbida por éste y el campo magnético externo al cual es sometido [Jackson, 1962].

En un experimento común de NMR, el núcleo analizado es sometido a un campo magnético de gran intensidad y, de manera periódica, se le hacen incidir pulsos breves de radiofrecuencias de gran escala. La radiación electromagnética incide de manera pulsada con la finalidad de dar un tiempo de relajación al núcleo y así evitar que los campos magnéticos locales producidos por otros núcleos de la misma naturaleza o por electrones en el entorno químico tengan efecto unos sobre otros. Además, si bien la orientación del campo magnético externo está fija, la orientación de cada núcleo con respecto al campo no es necesariamente la misma, por lo que el espectro obtenido se mostrará como bandas ensanchadas. Esta variación en la orientación de los núcleos es debida a la interacción electrónica con otras partículas cercanas localmente [Skoog et al., 2018].

Las señales producto de la NMR, llamadas de decaimiento, son las frecuencias características a las que el núcleo entra en resonancia bajo el campo magnético externo; es decir, cuando la oscilación de las frecuencias incidentes es igual a la frecuencia intrínseca del núcleo. Esta frecuencia depende no sólo de la magnitud del campo magnético estático, sino también del entorno químico y las propiedades magnéticas (estados de espín) de cada núcleo [Griffiths, 2004].

Por medio de una transformada de Fourier, las señales de decaimiento son digitalizadas y graficadas a partir de su intensidad en función de la frecuencia de resonancia del núcleo (llamada desplazamiento químico). Los cambios en el desplazamiento químico están causados por los pequeños campos magnéticos locales producidos por el entorno químico del núcleo, mismos que se oponen al campo magnético externo<sup>10</sup>. En consecuencia, el núcleo se ve más expuesto al campo efectivo de otras partículas que al campo externo. Así, la diferencia entre el campo aplicado y la variación de éste debido a la densidad electrónica alrededor del núcleo define el valor real del desplazamiento químico. Entre mayor sea el campo magnético producido localmente, el núcleo estará más “protegido” del campo externo y el desplazamiento químico será cada vez menor [Robinson et al., 2014].

Como la NMR depende directamente de la “facilidad” con la que un núcleo atómico cambia su momento angular de espín ante la presencia de un campo magnético, esta técnica permite estudiar la diferencia y relación de distintos entornos químicos en un mismo núcleo atómico (porque el valor de las radiofrecuencias utilizadas depende del entorno químico del núcleo), lo que determina su estructura molecular. Si se conoce el tipo de molécula estudiada, incluso se puede determinar cuánta cantidad de cada átomo está presente en las moléculas analizadas.

### 2.2.2.1. Mediciones por resonancia magnética nuclear de sólidos

Cada compuesto sintetizado fue estudiado en un equipo BRUKER NMR AVANCE 400, en donde cada muestra fue colocada en un campo magnético de 9.39 T y se analizó el efecto del campo magnético inducido alrededor del núcleo  ${}^7\text{Li}$ . Como consecuencia de la excitación del núcleo por medio de ondas de radiofrecuencia

---

<sup>10</sup> Bajo la presencia de un campo magnético externo, los electrones en un núcleo giran en torno a un plano perpendicular al campo aplicado, provocando un nuevo campo magnético [Jackson, 1962].



provocadas por la resonancia nuclear magnética, se obtuvieron distintas señales asociadas a la interacción de éstas con el núcleo estudiado y con los electrones satélites que lo rodean.

Para cada compuesto se realizaron experimentos con frecuencias de resonancia a 7 y 25 kHz. Los desplazamientos químicos obtenidos por cada compuesto fueron comparados entre sí con la finalidad de encontrar algún efecto de la interacción entre el Li y el Ce, con ayuda del programa MestReNova [Mestrelab Research S. L., 2017]. Adicionalmente, los experimentos medidos a alta frecuencia permitieron descartar las señales propias de los satélites del entorno del núcleo  ${}^7\text{Li}$  y estudiar sólo el desplazamiento químico del núcleo central por cada compuesto.

### 2.2.3. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (Infrared Spectroscopy; IR, por sus siglas en inglés) es una técnica que relaciona los cambios de niveles de energía que las moléculas experimentan debido a la interacción directa con la radiación electromagnética infrarroja [Skoog et al., 2018].

La radiación infrarroja no es suficientemente energética como para provocar una dispersión de radiación por parte de la muestra estudiada, por lo que, la energía producida debido a la absorción de fotones de dicha radiación provoca únicamente pequeños cambios de energía entre estados vibracionales y rotacionales en una molécula<sup>11</sup>. Si la frecuencia de la radiación es igual a la frecuencia resonante (o natural) de vibración o rotación de la molécula, la radiación será absorbida y producirá un cambio en la amplitud del movimiento de ésta [West, 2013].

En un análisis por IR, la frecuencia de la radiación infrarroja incidente varía, y cuando se alcanzan modos vibracionales o rotacionales resonantes (o naturales) se obtienen señales que relacionan la intensidad de absorción de la radiación en función del número de onda de la frecuencia de radiación<sup>12</sup>.

En materiales sólidos, la radiación infrarroja mayormente utilizada para su caracterización es la llamada “infrarrojo medio”, misma que comprende el intervalo de números de onda  $[4000, 400] \text{ cm}^{-1}$ . Pequeñas diferencias en la estructura y la composición de una molécula resultan en cambios significativos en la distribución de las señales propias de la radiación absorbida en la llamada región característica  $[1500, 600] \text{ cm}^{-1}$ . La interpretación de esta región es complicada debido a que las señales observadas son una mezcla de varias interacciones provenientes del movimiento de enlaces vecinos. Sin embargo, cada compuesto tiene señales de absorción características representadas explícitamente en esta zona [Robinson et al., 2014].

---

<sup>11</sup> Las transiciones de niveles de energía rotacionales son menos intensas que los cambios de niveles de energía vibracionales, por lo que los primeros le dan una estructura fina al espectro vibracional [Jackson, 1962].

<sup>12</sup> El número de onda es directamente proporcional tanto a la energía como a la frecuencia de vibración o rotación característica de la molécula [McMurry, 2016].

### 2.2.3.1. Mediciones por espectroscopía infrarroja

Las muestras sólidas de cada material fueron colocadas sobre un cristal de diamante, con alto índice de refracción y soldado a un metal duro de carburo de tungsteno (WC), para realizar un análisis espectral en la región infrarroja del espectro electromagnético. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro BRUKER ALPHA ATR, realizando lecturas en un intervalo de  $[4000, 400] \text{ cm}^{-1}$  y con 32 escaneos por cada muestra. La técnica de reflectancia total atenuada (Attenuated Total Reflectance; ATR, por sus siglas en inglés) involucra la reflectancia<sup>13</sup> de la radiación infrarroja hacia el material, generando una mayor penetración sobre éste. Una de las ventajas de un espectrofotómetro ATR es que las muestras sólidas o líquidas no necesitan alguna preparación particular para su medición directa.

En cada uno de los resultados, se optó por analizar la zona característica y no la región perteneciente a grupos funcionales ( $\leq 1500 \text{ cm}^{-1}$ ), con la finalidad de observar y estudiar algún cambio en el número de onda, en la forma o en la intensidad de las señales particulares obtenidas por cada compuesto.

## 2.3. Caracterización de la microestructura de los materiales

### 2.3.1. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una herramienta muy útil para la caracterización de la morfología, estructura y composición atómica de la superficie de un sólido. La forma general en que se utiliza esta técnica consiste en hacer incidir electrones a una muestra y estudiar dos formas de respuesta radioactiva posible [West, 2013]:

- I) Cuando los electrones son transmitidos a través de la muestra estudiada (por lo que ésta debe tener un grosor menor a  $\approx 2000 \text{ \AA}$ ).
- II) Cuando los electrones son reflejados al incidir en la muestra e interactuar con los electrones del sólido<sup>14</sup>.

Independientemente de la forma en que los electrones emitidos a través o desde la superficie de una muestra son estudiados, la formación de imágenes por microscopía electrónica se lleva a cabo de la siguiente manera: una fuente genera electrones y los envía a través de una diferencia alta de potencial eléctrico hacia lentes condensadoras que trabajan con campos electrostáticos o magnéticos con la finalidad de dar dirección a éstos y hacerlos incidir sobre la muestra sólida a estudiar [Smart and Moore, 2012]. Posteriormente, lentes ópticas y planos de difracción se encargan de recibir los electrones emitidos por la muestra y dirigirlos hacia una película fotográfica o pantalla fluorescente en donde serán formadas las imágenes correspondientes a la superficie del sólido.

---

<sup>13</sup> La reflectancia es la capacidad de la superficie de un material de reflejar la energía incidente en forma de radiación electromagnética [Hecht, 2016].

<sup>14</sup> Muchas veces, para aumentar el efecto de la reflexión de electrones que inciden sobre una muestra, se cubre al material estudiado con una fina capa de algún metal, aumentando la conducción de electrones.

De acuerdo al tipo de electrones obtenidos después de la interacción con el material sólido que se desee estudiar, la microscopía electrónica se divide en dos tipos: la microscopía electrónica de transmisión, que describe la estructura y composición atómica de la muestra al analizar los electrones transmitidos a través de ella, y la microscopía electrónica de barrido, que permite estudiar la morfología y topografía de la muestra al analizar los electrones reflejados al incidir en su superficie.

### 2.3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión

En la microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electronic Microscopy; TEM, por sus siglas en inglés), puede obtenerse tanto imágenes amplificadas (al estudiar los electrones que atravesaron la muestra estudiada) de gran calidad como patrones de difracción propios del material. Esto se debe a que si la muestra sólida tiene una estructura cristalina, los electrones incidentes al ser muy energéticos pueden ser difractados por los átomos del material que se encuentran distribuidos en diferentes planos (de manera similar a como ocurre en la difracción de rayos X). De esta manera, los electrones que atraviesan la muestra proveen información sobre la celda unidad atómica o grupo espacial del material [Egerton, 2005].

Una técnica de microscopía electrónica complicada pero que provee una amplia y detallada información sobre un material, es la conocida como microscopía electrónica de transmisión de barrido (Scanning Transmission Electronic Microscopy; STEM, por sus siglas en inglés). Esta consiste en analizar en conjunto tanto los electrones transmitidos a través de una muestra como los reflejados por ella misma; es decir, se llevan a cabo, al mismo tiempo, la microscopía SEM (misma que se explicará en la sección 2.3.1.3) como la TEM. Un equipo de microscopía electrónica con esta propiedad analiza tanto los electrones difractados, retro-dispersados y secundarios, como los transmitidos elástica e inelásticamente. De esta manera, se puede saber de manera precisa tanto la morfología y topología de un material, así como su composición y estructura atómica [Cowley, 1997].

### 2.3.1.2. Mediciones por microscopía electrónica de transmisión

Se depositaron pequeñas cantidades de muestra sobre distintas rejillas de cobre en forma de películas y recubiertas con polietilenglicol, de acuerdo al método de deposición en vacío, para obtener micrografías con la ayuda de un equipo JEOL JEM-1200EX. Sobre algunas muestras de los compuestos originales, se utilizó la técnica de escaneo por microscopía electrónica de transmisión (STEM), permitiendo obtener una directa correlación entre las imágenes obtenidas e información espectral para caracterizar la distribución de elementos en el volumen de cada muestra. La resolución de medición de las micrografías varió entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electronic Microscopy; SEM, por sus siglas en inglés), se analizan los electrones reflejados o dispersados desde la superficie de una muestra. En general, dependiendo del tipo de radiación provocada a partir de la interacción de electrones incidentes sobre una muestra sólida, se pueden presentar dos tipos de electrones emitidos: a) los secundarios, que inciden

sobre un sólido y colisionan elásticamente con los electrones del mismo, para después ser emitidos fuera de la muestra; y b) los retro-dispersados, que son emitidos como producto de la excitación de niveles de energía electrónicos del material debido a los electrones incidentes.

Como los electrones emitidos varían a nivel energético entre ellos mismos, la forma en que pueden ser analizados en conjunto es dividir el haz de electrones incidente en dos haces diferentes. Cada uno de ellos será manipulado mediante campos electrostáticos o magnéticos, con la finalidad de que se muevan de manera perpendicular entre sí mismos y abarquen un área rectangular en la muestra analizada. Así, se obtiene información de punto a punto<sup>15</sup> acerca de los electrones emitidos por ambos, misma que es recopilada y unida para la formación de imágenes [Egerton, 2005].

#### 2.3.1.4. Mediciones por microscopía electrónica de barrido

Por separado, se depositaron pequeñas cantidades de cada uno de los compuestos sobre películas de grafito para obtener micrografías con ayuda de un equipo JEOL JSM-7600F y así identificar el tamaño de partícula y morfología. Las mediciones fueron realizadas en los compuestos originales y en el material producto obtenido a partir de los análisis termogravimétricos (ver sección 2.4.1.1), y cada material fue recubierto con una fina capa de oro para su mejor observación. Las micrografías obtenidas fueron tomadas con el uso de electrones retrodispersados producidos a una diferencia de potencial de 10 kV, permitiendo la observación de la composición de las muestras y lograr diferenciar las fases presentes. Las micrografías obtenidas tienen una resolución de 10  $\mu\text{m}$ , con un aumento de  $\times 2500$ .

Tanto en las micrografías obtenidas por SEM como por TEM, se midió el tamaño de partícula promedio con ayuda del programa IMAGEJ [Rasband, 2005].

### 2.3.2. Adsorción y desorción de nitrógeno

El concepto de adsorción está definido como la retención de moléculas, átomos o iones propios de un fluido que se encuentra rodeando la superficie de un material sólido. Este fenómeno depende directamente de distintas propiedades físicas, como el tamaño y forma de las moléculas del fluido, la porosidad del sólido, la temperatura y la presión a la que se encuentren ambos en un mismo sistema, entre otros. Cuando la retención de partículas en la superficie de una muestra se ve gradualmente disminuida, hasta que todas son liberadas nuevamente al entorno que rodea al material, se conoce como desorción [Sing et al., 2008].

De manera general, se pueden describir dos tipos de adsorción de acuerdo a la naturaleza con la que se lleva a cabo la interacción de las moléculas del fluido y del sólido:

---

<sup>15</sup> Una diferencia clara entre las técnicas de SEM y TEM es que la formación de imágenes de la primera se da punto a punto, mientras que la formación de imágenes de la segunda es casi instantánea.

- I) La fisisorción, que representa el proceso físico en donde un fluido entra en contacto directo con la superficie de un sólido y es adsorbida por este último de acuerdo a la acción de interacciones intermoleculares y fuerzas de dispersión<sup>16</sup>.
- II) La quimisorción, que representa el proceso químico característico de enlaces covalentes en donde se forman nuevos enlaces químicos.

Un material que tiene una superficie altamente porosa permitirá una mayor adhesión de moléculas de algún fluido que rodee al primero. Por lo mismo, estudiar la cantidad de moléculas que pueden ser adsorbidas por un sólido ayudará a describir su área superficial. Es decir, entre más porosa sea la superficie, mayor será su área y se presentará una mayor cantidad de moléculas adsorbidas. En consecuencia, determinar el área superficial específica de un sólido provee información estrechamente vinculada con su microestructura [Fagerlund, 1973].

Para medir el grado de adsorción que presenta un sólido se mide el aumento de la masa de la muestra que adsorbe al fluido (método gravimétrico) o la cantidad de fluido adsorbido mediante una diferencia de volumen (método volumétrico). La forma más común de análisis es la determinación de adsorción-desorción estática volumétrica con un gas inerte de análisis, que suele ser nitrógeno ( $N_2$ ) o argón (Ar). El proceso de medición se realiza de la siguiente manera [Rouquerol et al., 2013]:

- Se coloca la muestra sólida pulverizada en una celda de volumen cerrado. Con afán de que las mediciones de adsorción del gas de análisis sobre el sólido sean efectivas, se deben eliminar todas las especies fisisorbidas en el material por su interacción directa con la atmósfera. Esto se logra sometiendo la muestra en la celda a un alto vacío y con una temperatura elevada, siempre situada por debajo de la utilizada para la síntesis.
- Para conocer el volumen del material se utiliza el valor la celda sin muestra y se sustrae el volumen del sólido (procedimiento que se realiza al conocer la densidad del material). Como sólo se busca estudiar el cambio de volumen en el entorno inmediato al sólido, que es en donde se lleva a cabo el proceso de fisisorción, se elimina el volumen restante conocido como “volumen muerto”.
- Después, la celda que contiene la muestra es colocada en un sistema a temperatura constante por debajo del punto crítico del material<sup>17</sup> y se introduce en ella un gas de análisis, usualmente nitrógeno<sup>18</sup>. De manera inmediata, se varía la presión del gas dentro de la celda con un incremento constante y se mide el cambio del volumen que rodea a la muestra (mismo que está relacionado directamente con la cantidad de gas que está siendo adsorbido).

---

<sup>16</sup> Un factor igual de importante a considerar para que se lleve a cabo la fisisorción es la geometría de la superficie del material sólido y la forma y tamaño de las moléculas del fluido que lo rodea.

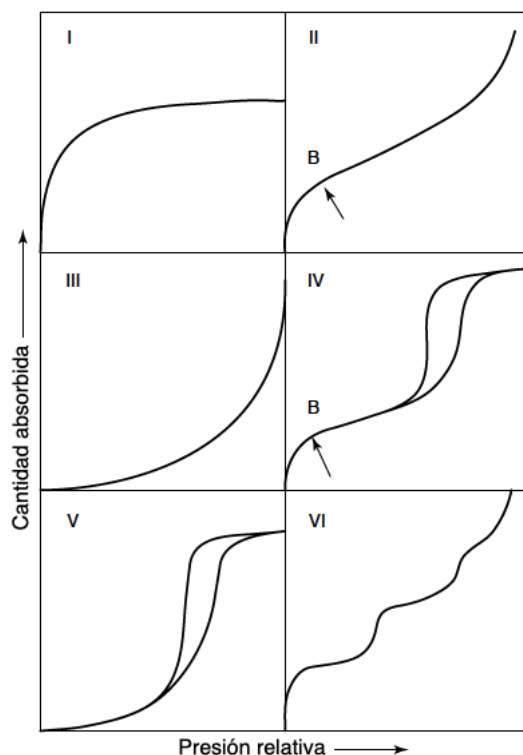
<sup>17</sup> Para mantener al sistema siempre a una temperatura por debajo del punto crítico de cualquier material, se utiliza nitrógeno líquido (77 K) o argón líquido (87 K) [Sing et al., 2008].

<sup>18</sup> Experimentalmente se ha encontrado que el  $N_2$  es un buen gas de análisis debido a que la toma de mediciones con éste resulta en isothermas bien definidas (como se explica más adelante). Esto se debe a que, como la accesibilidad a los poros depende del tamaño y forma de las moléculas del gas de análisis, los valores obtenidos para el área interna o volumen de poro dependen directamente del volumen de este gas [Thommes et al., 2015].

- Cuando se alcanza la presión necesaria para condensar el gas de análisis, se da inicio al proceso de desorción, en donde la presión disminuye gradualmente.

La información obtenida a partir de este proceso experimental está dada como la cantidad volumétrica  $n$  de gas de análisis absorbida en función de la presión relativa  $p/p_o$  dentro de la celda (donde  $p$  es la presión de equilibrio que varía a lo largo de las mediciones y  $p_o$  es la presión de saturación de vapor de adsorción a la temperatura utilizada). Como la temperatura utilizada es constante, al gráfico obtenido se le conoce como isoterma de adsorción-desorción [Thommes et al., 2015].

En 1985, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAC, por sus siglas en inglés), determinó que existen seis tipos de isothermas por fisisorción [Sing et al., 2008], mismas que se muestran en la figura 2.1.



*Figura 2.1: Clasificación de isothermas de fisisorción: se muestra la cantidad de gas adsorbida en función de la presión relativa. El punto B señalado representa el cambio de adsorción de monocapa a multicapa. Traducida al español de la fuente original: [Sing et al., 2008].*

En un sólido, el comportamiento de las moléculas del fluido adsorbidas depende del llenado de los poros en la superficie del material. Idealmente, una capa de moléculas cubriría toda la superficie del sólido. Sin embargo, experimentalmente, la superficie de éste está formada por varias capas de paredes porosas (es decir, es una superficie con multicapas). En las isothermas tipo IV y V se observa una histeresis asociada a la metaestabilidad de adsorción-desorción: cuando se presenta la adsorción, los poros más cercanos al fluido se llenan de moléculas hasta llegar a un momento en donde se excede su ensanchamiento, provocando el llenado de poros

en subsecuentes capas. Posteriormente, en el proceso de desorción, se lleva a cabo una transición reversible de líquido a vapor, y como la evaporación no involucra un proceso de nucleación<sup>19</sup>, la liberación de moléculas al entorno del sólido no se realiza con la misma rapidez de difusión que en el caso de la adsorción [Thommes et al., 2015].

### 2.3.2.1. Cálculo del área superficial específica de acuerdo al modelo BET

Uno de los modelos más utilizados para el cálculo de área superficial de un material sólido pulverizado, es el propuesto por S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller en 1938. Este análisis, conocido como modelo BET, señala que la adsorción de moléculas en la superficie de un sólido se lleva a cabo a través de distintas monocapas (siguiendo los resultados experimentales, proponen un modelo de multicapas). Conociendo el tamaño de molécula del gas de análisis y el volumen adsorbido de éste a determinados valores de presión relativa, es posible obtener la capacidad de adsorción por monocapa ( $n_m$ ), por cada valor de volumen<sup>20</sup>. Para esto, se aplica la ecuación BET que va de la siguiente manera [Thommes et al., 2015],

$$\frac{p/p_o}{n(1 - p/p_o)} = \frac{1}{n_m C} + \left( \frac{C - 1}{n_m C} \right) p/p_o \quad (2.3)$$

donde  $p/p_o$  es la presión relativa que depende de la cantidad volumétrica  $n$  de gas de análisis adsorbido y  $C$  es una constante relacionada directamente con la entalpía de adsorción. Entre menor tamaño tengan los poros en la superficie de material estudiado, mayor será la energía necesaria para que la fisisorción pueda llevarse a cabo<sup>21</sup>.

El valor de capacidad de adsorción por monocapa ( $n_m$ ) se obtiene a partir de la solución gráfica a la ecuación 2.3, resultado que permite calcular el área superficial de la muestra sólida,  $a_s(BET)$ , conociendo el área promedio molecular que ocupan las moléculas del gas de análisis<sup>22</sup> ( $\sigma_m$ ) y la masa  $m$  del sólido estudiado [Thommes et al., 2015], de la siguiente manera,

$$a_s(BET) = \frac{n_m N_a \sigma_m}{m} \quad (2.4)$$

donde  $N_a = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  es el número de Avogadro.

### 2.3.2.2. Mediciones por adsorción y desorción de nitrógeno

Se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre cada compuesto mediante el uso de un equipo BELSORP MINI II BEL JAPAN, a temperatura constante de 77 K. Cada muestra fue colocada en una celda de cuarzo y des-gasificada previamente a temperatura de 100°C en una línea de vacío por 24 h,

<sup>19</sup> Cuando se lleva a cabo el proceso de adsorción, el gas de análisis se condensa debido a la temperatura criogénica, pasando por un proceso de nucleación.

<sup>20</sup> A la relación entre la capacidad de adsorción de una monocapa de acuerdo al cambio de volumen en el sistema se le conoce como ajuste lineal o linealización de una isoterma de adsorción o gráfico tipo BET [Fagerlund, 1973].

<sup>21</sup> Es por esta razón que la constante  $C$  delimita la forma que tomará la isoterma, de acuerdo a las gráficas observadas en la figura 2.1 [Thommes et al., 2015].

<sup>22</sup> El área promedio molecular asociada al nitrógeno líquido en su punto de ebullición, a 77 K, se asume como  $\sigma_m(N_2) = 0.165 \text{ nm}^2$ , [Thommes et al., 2015].

en un equipo BELPREP VAC II BEL JAPAN, con la finalidad de limpiar la superficie de partículas sólidas ajenas a las muestras. Posteriormente, bajo la presencia de  $N_2$  como gas de análisis se incrementó la presión dentro de cada celda y se midió el número de moléculas de gas absorbidas en la superficie de los materiales hasta llegar a un punto de equilibrio. De igual manera, se midió la desorción del gas de análisis a medida que la presión fue reducida lentamente.

Para calcular las áreas superficiales correspondientes a cada medición realizada, se utilizó el programa BELMASTER (incluido en la programación del equipo utilizado), mismo que hace uso del modelo de determinación de área superficial específica por análisis de multicapa (BET).

## 2.4. Estudio de la captura de dióxido de carbono

Como propuesta de aplicación de los sistemas pertenecientes a la familia Li–Ce–O, se estudiaron las propiedades de captura de  $CO_2$  de cada uno de ellos. Posteriormente, los resultados obtenidos se utilizaron como una caracterización más a cada compuesto analizado debido a que, como se observará en el capítulo 4, las propiedades de captura de  $CO_2$  cambian de acuerdo a la variación molar Li:Ce de 1 : 1 a 8 : 1.

### 2.4.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis; TGA, por sus siglas en inglés) mide de forma continua el cambio de la masa de una muestra sometida a una atmósfera controlada como función de la temperatura y/o del tiempo [Skoog et al., 2018].

Los experimentos que involucran esta técnica van de acuerdo al siguiente procedimiento: en un crisol se coloca la muestra a medir y después es introducido dentro de un horno térmicamente aislado del resto del equipo (mismo que ajustará la temperatura a la cual se quiere realizar las mediciones). La temperatura dentro del horno se mide con ayuda de un termopar colocado lo más cerca posible a la muestra, evitando la contaminación de ésta.

Posteriormente, se utiliza un gas inerte ( $N_2$  o Ar) como gas de purga dentro del horno para evitar que la muestra se oxide. Un mezclador de gases se encarga de cambiar al gas de purga por algún otro, para variar el tipo de atmósferas dependiendo del experimento que se desee realizar.

La muestra de masa constante inicial, se calienta con una rapidez constante hasta llegar a una temperatura necesaria para propiciar la interacción del material con los compuestos de la atmósfera que lo rodean<sup>23</sup>. Una vez que dicha interacción se presenta hay un cambio en su masa, mismo que se mide por medio de una balanza

---

<sup>23</sup> Los valores de las temperaturas a las que reacciona la muestra analizada dependen directamente de la composición natural del material estudiado, de la rapidez de calentamiento y de la atmósfera con la que interactúa de manera directa.



de alta precisión (en la cual el crisol con la muestra queda colocado). El cambio de masa puede ser medido ante una variación de temperatura o ante la variación del tiempo a una temperatura constante.

Algunas de las principales aplicaciones de los análisis termogravimétricos son: el estudio de los procesos de adsorción y desorción de gases, transiciones de fase, descomposición térmica de compuestos, entre otras [West, 2013].

#### 2.4.1.1. Mediciones por análisis termogravimétrico

La captura química de  $\text{CO}_2$  se desarrolló en una termobalanza TA INSTRUMENTS TGA550 DISCOVERY y se dividió el trabajo en dos rubros: a) análisis de la quimisorción en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  (Praxair, grado 3.0), y b) análisis de la quimisorción en atmósferas con presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y bajo la presencia de  $\text{O}_2$  (Praxair, grado 2.6). En la tabla 2.1 se observan las características de los gases utilizados en cada atmósfera de estudio.

Tabla 2.1: Nomenclatura utilizada para la descripción de los estudios realizados por análisis termogravimétrico.

Relación de gases	Nomenclatura
95 % $\text{CO}_2$ - 5 % $\text{O}_2$	$P_{\text{CO}_2} = 0.95, P_{\text{O}_2} = 0.05$
20 % $\text{CO}_2$ - 80 % $\text{N}_2$	$P_{\text{CO}_2} = 0.20, P_{\text{N}_2} = 0.80$
20 % $\text{CO}_2$ - 5 % $\text{O}_2$ - 75 % $\text{N}_2$	$P_{\text{CO}_2} = 0.20, P_{\text{O}_2} = 0.05, P_{\text{N}_2} = 0.75$

Para cada rubro se realizaron distintos de experimentos, tales como:

- I) *Estudios dinámicos*: se analizó el comportamiento de cada compuesto al ser sometido a una variación de la temperatura desde 30 hasta 900°C, con una rapidez de calentamiento de 5°C/min, y un flujo de  $\text{CO}_2$  constante de:
  - a. 60 mL/min en atmósfera saturada  $\text{CO}_2$ ,
  - b. 57 mL/min en  $P_{\text{CO}_2}$ , con 3 mL/min de  $P_{\text{O}_2}$ ,
  - c. 12 mL/min en  $P_{\text{CO}_2}$ , con 48 mL/min de  $P_{\text{N}_2}$ ,
  - d. 12 mL/min en  $P_{\text{CO}_2}$ , con 3 mL/min de  $P_{\text{O}_2}$  y 45 mL/min de  $P_{\text{N}_2}$ .
- II) *Estudios isotérmicos*: cada compuesto fue analizado isotérmicamente a 400, 500, 600 y 700°C, iniciando bajo un flujo de  $\text{N}_2$  (Praxair, grado 4.8) de 60 mL/min hasta llegar a la temperatura deseada y efectuando un cambio en el gas a  $\text{CO}_2$  (saturado o a presiones parciales), con flujo constante idéntico al utilizado en los estudios dinámicos, durante 180 min.
- III) *Estudio sobre la ciclabilidad*: tomando el compuesto de relación molar Li:Ce tal que 8 : 1, y dos atmósferas de  $\text{CO}_2$  distintas (saturada y a presión parcial de 20 %  $\text{CO}_2$  – 80 %  $\text{N}_2$ ), se analizó la quimisorción y desorción continua de  $\text{CO}_2$  bajo las siguientes características: durante la etapa de quimisorción se sometió la muestra a una temperatura de 700°C a lo largo de 100 min en la atmósfera a estudiar; después, durante la etapa de desorción se mantuvo la misma temperatura a lo largo de 200 min, cambiando el gas de atmósfera a

uno de N<sub>2</sub> con 60 mL/min. Este proceso se repitió nueve veces de manera continua.

Los productos de quimisorción en distintas atmósferas de CO<sub>2</sub>, saturada y a presiones parciales, obtenidos a partir de los estudios dinámicos, isotérmicos y de ciclabilidad fueron analizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, con el fin de estudiar el mecanismo de reacción sobre cada compuesto.

Una vez obtenidos los resultados con base en las mediciones realizadas bajo las condiciones especificadas en el capítulo 2, se optó por realizar el análisis de resultados en dos partes: 1) se presenta la caracterización estructural y microestructural, mostrando una explicación sustancial sobre una posible descripción cristalina de los materiales estudiados, y 2) se presenta la caracterización del material de acuerdo a su capacidad y eficiencia de captura de CO<sub>2</sub>.

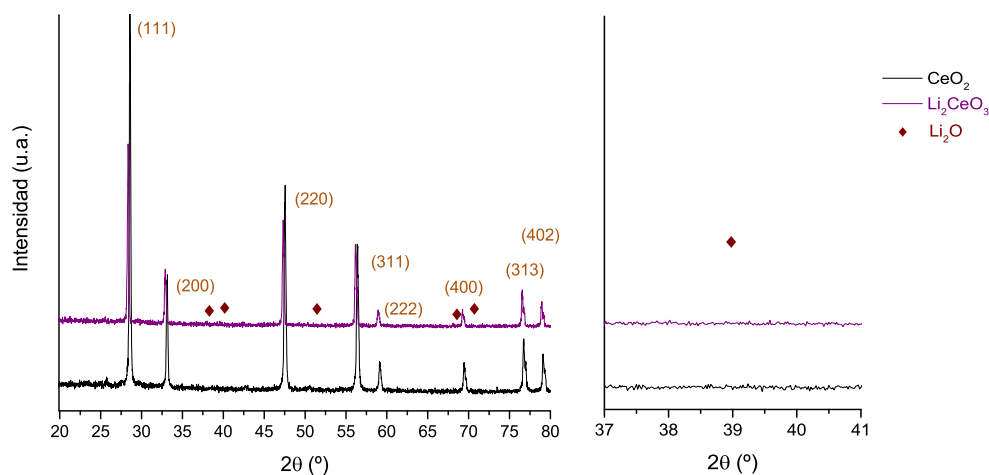
# Capítulo 3

## Resultados: Caracterización Estructural y Microestructural

### 3.1. Caracterización de la estructura cristalina

#### 3.1.1. Síntesis de compuestos y difracción de rayos X

Como se planteó en el capítulo 1, en principio se utilizaron las condiciones de síntesis propuestas por [Tseng and Lin, 2014] (sección 1.4.2) para la formación de los compuestos buscados. Al analizar por difracción de rayos X el material obtenido que corresponde al propuesto estequiométricamente por ellos,  $\text{Li}_2\text{CeO}_3$ , se encontró que las señales medidas corresponden únicamente al reactivo  $\text{CeO}_2$  y que el reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$  no se observa, tal como se muestra en la figura 3.1.



*Figura 3.1: Comparación entre el patrón de difracción obtenido al caracterizar el compuesto  $\text{Li}_2\text{CeO}_3$  sintetizado de acuerdo a lo propuesto por [Tseng and Lin, 2014] y el patrón de difracción característico del reactivo  $\text{CeO}_2$ .*

Comparando directamente los difractogramas presentados por Tseng & Lin (figura 1.6) y los difractogramas de la figura 3.1, se encuentra que las señales de mayor intensidad presentes en los difractogramas obtenidos pertenecen a la fase cristalina

reportada del  $\text{CeO}_2$  (COD, 9009008) y que no es posible observar algún cambio en ella (que señale la presencia del otro reactivo). A partir de esto, se cambiaron las condiciones de síntesis hasta establecer las propuestas en la sección 2.1.1 con la finalidad de obtener un material de fase diferente al  $\text{CeO}_2$ .

Los correspondientes patrones de difracción obtenidos para cada compuesto formado bajo las nuevas condiciones propuestas se muestran en la figura 3.2, observándose los picos asociados a los planos cristalinos característicos de las fases de los reactivos  $\text{CeO}_2$  (COD, 9009008) y  $\text{Li}_2\text{O}$  (COD, 9009059). Debido a que el  $\text{Li}_2\text{O}$  se carbonata fácilmente a presión y temperatura ambiente, es de interés estudiar también la presencia del carbonato de litio,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (COD, 9008283). De esta manera, al encontrarse una mezcla de los reactivos se determina que los materiales obtenidos son compositos y no compuestos puros.

En consecuencia, para representar a la familia del sistema de compositos estudiados será asumida una nueva notación nominal tal que  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , en donde  $x = 0.5, 1, 2, 3$  y  $4$ , que representa la cantidad molar de Li con respecto a la cantidad de Ce introducido en cada material. De tal forma, los compositos estudiados muestran una mezcla de los compuestos  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y del  $\text{CeO}_2$  con iones de Li insertados en su celda como producto del proceso de síntesis propuesto (este resultado es sustentado con la posterior aplicación del método de Rietveld, sección 3.1.2, y los resultados de NMR, sección 3.1.3).

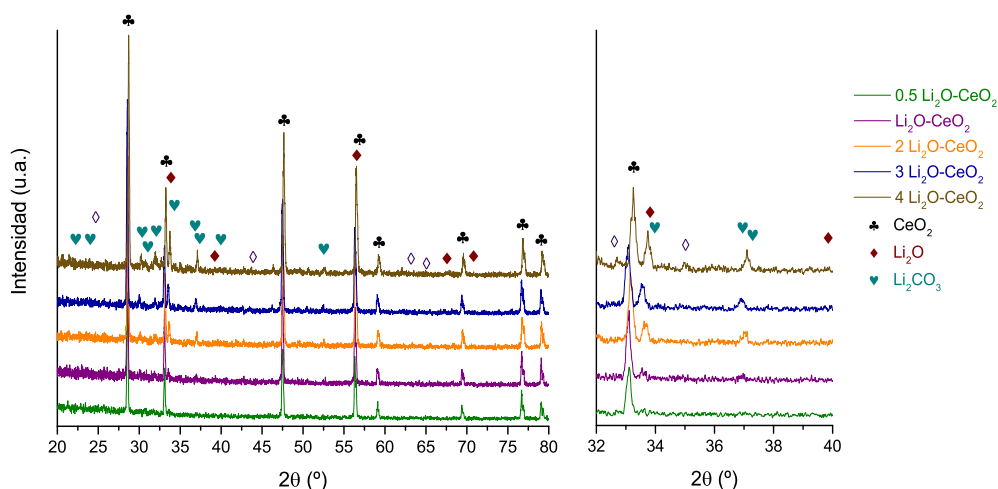


Figura 3.2: Patrones de difracción obtenidos de la caracterización de la familia de compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  dados por las condiciones nuevas de síntesis.

Bajo las nuevas condiciones de síntesis propuestas se observa en los difractogramas de la figura 3.2 que conforme aumenta la cantidad molar de Li en cada composito, mayor es la cantidad de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Aún así, la presencia del óxido y del carbonato de litio se encuentra en una relación menor al 20 % en comparación a las intensidades de los picos obtenidos correspondientes al  $\text{CeO}_2$ . Para justificar este resultado, se sugiere que parte del Li está siendo introducido en la celda del compuesto  $\text{CeO}_2$  debido a que el proceso térmico y tiempo de síntesis propician una

mayor interacción entre los reactivos en comparación con las condiciones utilizadas inicialmente.

Además, se observan algunos picos (marcadas con rombos de contorno morado) que no pueden ser asociados a ninguno de los reactivos  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  o el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y que conforme aumenta la cantidad de Li en cada composito, aumenta la intensidad de éstos. Aún así, su intensidad es menor al 15 % en comparación con la el pico de mayor intensidad observado (característico del  $\text{CeO}_2$ , asociada al plano (1 1 1)).

Puesto que la técnica de difracción de rayos X depende de la densidad de electrones alrededor de un núcleo, y siendo que el Li tiene una escasa densidad electrónica, no es posible observar las posiciones en las que éstos se encuentran en la celda cristalina. De esta manera, con el objetivo de verificar si los átomos de Li realmente están siendo introducidos en la celda cristalina del compuesto  $\text{CeO}_2$ , en el refinamiento de datos de los difractogramas obtenidos se analizó algún cambio estructural directo en dicho reactivo.

### 3.1.2. Aplicación del método de refinamiento de Rietveld

Se aplicó el método de Rietveld a los patrones de difracción obtenidos sobre cada uno de los compositos al mezclarlos con óxido de aluminio (alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Este compuesto se utilizó como patrón de referencia interna (un “estándar interno”) ya que tiene señales  $2\theta$  distintas a los reactivos, por lo que permite cuantificar algún cambio en las señales asociadas a éstos. Cada uno de los difractogramas fue colocado en posiciones  $2\theta$  a manera de que todas las señales del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (COD, 1000032) se encontraran en los mismos valores en cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ . En consecuencia, fue posible estudiar cambios en forma y posición de los picos observados sobre cada composito y compararlos directamente entre ellos.

La alúmina fue mezclada mecánicamente en molienda manual con cada uno de los compositos estudiados en una relación  $\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  de peso porcentual de 40 : 60 y con el reactivo  $\text{CeO}_2$  en la misma relación porcentual  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2$ . En la figura 3.3 se observan los difractogramas asociados a cada uno de los compositos y al reactivo  $\text{CeO}_2$ , mezclados todos con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La señal de mayor intensidad correspondiente al  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , asociada al plano cristalino (1 1 3), sirvió como referencia para posicionar simultáneamente a todos los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  con respecto al valor de  $2\theta$  de  $25.58^\circ$ . Utilizando el programa Profex [Döbelin and Kleeberg, 2015], el refinamiento realizado proporcionó los resultados que se muestran en las tablas 3.1 y 3.2, así como en las figuras 3.4.a y 3.4.b. Además, para tener una muestra comparativa en cada experimento realizado sobre los compositos, se formó una muestra más, dándole el nombre de “Mecánica”, con la finalidad de hacer referencia a que únicamente es una mezcla mecánica manual (sin ser sometida a algún tratamiento térmico) de los reactivos  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{CeO}_2$  en la cantidad molar de Li:Ce de 8 : 1.

Los resultados de la tabla 3.1 muestran que el reactivo  $\text{CeO}_2$  y la mezcla “Mecánica” presentan valores similares de tamaño de cristal, resultado esperado y evidente. Al comparar al  $\text{CeO}_2$  con el compuesto  $3\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  se observa un aumento del tamaño de cristal en una razón aproximada de dos veces. Este resultado indica que la presencia del Li durante el tratamiento térmico en la síntesis propició una formación de grandes cúmulos de  $\text{CeO}_2$  aislados del resto de los reactivos presentes en los compositos. Sin embargo, también se observa una disminución del tamaño de cristal conforme aumenta la cantidad molar de Li del compuesto  $3\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  al  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  independientemente del plano cristalino de referencia. Lo anterior, implica que los cúmulos de  $\text{CeO}_2$  son cada vez más pequeños debido a que el  $\text{Li}_2\text{O}$  generó una interfase entre éstos al fundirse (debido a que el  $\text{Li}_2\text{O}$  sublima a partir de los  $720^\circ\text{C}$  [Mosqueda et al., 2006]). Particularmente, los tamaños de cristal de los compositos  $0.5\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y  $2\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  no fueron medidos cuantitativamente debido a que su tamaño de cristal supera el límite de resolución del equipo utilizado para obtener los difractogramas estudiados.

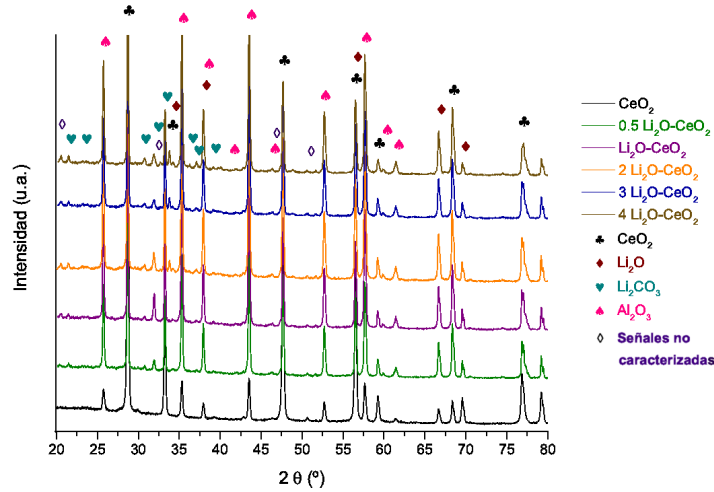


Figura 3.3: Patrones de difracción característicos de la mezcla mecánica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (compuesto de referencia) y los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  estudiados. Sobre estos difractogramas se implementará el método de refinación de datos de Rietveld.

Tabla 3.1: Variaciones en el parámetro de celda cúbica  $a$  y en el tamaño de cristal de cada compuesto  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  en tres planos atómicos asociados a la fase del  $\text{CeO}_2$ .

Composito	Parámetro $a$ [Å]	Tamaño de cristal [nm]		
		(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)
$\text{CeO}_2$	5.412(1)	64.8	64.8	64.8
$0.5\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	5.411(9)	–	–	–
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	5.411(8)	–	–	–
$2\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	5.412(6)	–	–	–
$3\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	5.412(1)	142.5	142.5	142.5
$4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	5.411(6)	126.7	128.3	127.1
Mecánica	5.411(8)	59.2	59.2	59.2

Además, no se muestra un cambio cuantificable en el parámetro de celda cúbica  $a$ , lo que puede deberse al tamaño iónico del Li, que es 0.89 veces más pequeño que el  $\text{Ce}^{4+}$  [Shannon, 1976]. Si bien, estos resultados preliminares no concluyen que le Li sea el responsable de las variaciones mínimas observadas, dan pie a la realización de otras técnicas de caracterización con la finalidad de complementar y comparar resultados.

Por otro lado, en la tabla 3.2 se observan las cantidades porcentuales de presencia por reactivo en los cerámicos, normalizados a un 100 % de material, a partir del refinamiento por el método de Rietveld sobre los difractogramas estudiados. Conforme aumenta la cantidad molar de Li se presenta un aumento gradual de equivalencia porcentual referente a la presencia del compuesto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , mientras que la cantidad de compuesto  $\text{CeO}_2$  se ve reducida significativamente.

Estos resultados permiten reafirmar que los materiales formados son compositos sobre los cuales se plantea buscar a los compuestos de la familia Li–Ce–O propuestos. Además, el reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$  tiene una presencia porcentual pequeña en cada uno de los compositos en comparación con los demás reactivos a pesar de que en la síntesis se utilizó una cantidad significativa de este reactivo. Dicho resultado se asocia a que una parte del  $\text{Li}_2\text{O}$  se transformó en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (siguiendo la ecuación 3.1), mientras que otra cantidad fue introducida en la estructura del  $\text{CeO}_2$ . El  $\text{Li}_2\text{O}$  restante que no reaccionó con el  $\text{CO}_2$  de la atmósfera o con el  $\text{CeO}_2$  es el observado en la tabla 3.2.



*Tabla 3.2: Cantidad porcentual de presencia de cada reactivo en los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  obtenida a partir del análisis por el método de Rietveld realizado sobre los difractogramas de la figura 3.3.*

Composito	% de presencia de $\text{CeO}_2$	% de presencia de $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$	% de presencia de $\text{Li}_2\text{O}$
0.5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	66.49	29.56	3.95
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	57.35	39.13	3.52
2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	50.20	41.32	8.48
3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	47.59	36.50	15.92
4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	29.96	52.92	17.12
Mecánica	63.17	15.37	21.46

Si bien no se observan cambios en las distancias interplanares de la estructura del  $\text{CeO}_2$ , debido a que el parámetro de celda  $a$  no presenta variaciones en cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , el módulo al cuadrado del factor de estructura<sup>1</sup> sí presenta valores diferentes (figura 3.4.b). Estas variaciones en la intensidad están relacionados con la densidad de electrones presentes en la red atómica que conforma a un

<sup>1</sup> El módulo al cuadrado del factor de estructura multiplicado por valor conjugado representa la dispersión de los haces incidentes generada por cada uno de los átomos involucrados en la red cristalina. Es decir, representa la intensidad de los picos observados. Este valor está dado por  $|F_{hkl}|^2 = f e^{i\phi} f e^{-i\phi}$  [Cullity, 1956].

compuesto. Así, los resultados de la figura 3.4.b señalan que el entorno electrónico alrededor de los átomos de Ce en su red cristalina está cambiando conforme varía la cantidad de Li en cada compuesto, lo que sugiere que una fracción significativa del total de átomos de Li están siendo introducidos en la red cristalina de la ceria.

Particularmente, se observa en la 3.4.b que la muestra “Mecánica” presenta el módulo al cuadrado del factor de estructura de menor valor<sup>2</sup> por cada uno de los planos estudiados de acuerdo a la estructura característica del CeO<sub>2</sub>. El aumento de estas intensidades en cada uno de los compósitos xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> implica un movimiento en las posiciones atómicas de los átomos involucrados en cada plano cristalino. En consecuencia, los átomos de Li externos que están siendo introducidos a la estructura de la ceria generan un reacomodo atómico en la misma.

Debido a que la técnica de difracción de rayos X depende directamente de la densidad de electrones alrededor de un núcleo, y siendo que el Li tiene un número muy pequeño de electrones, se procedió a estudiar los cambios en la estructura del CeO<sub>2</sub> a manera de observar si la introducción de átomos de Li en ésta genera una pequeña distorsión en su red cristalina.

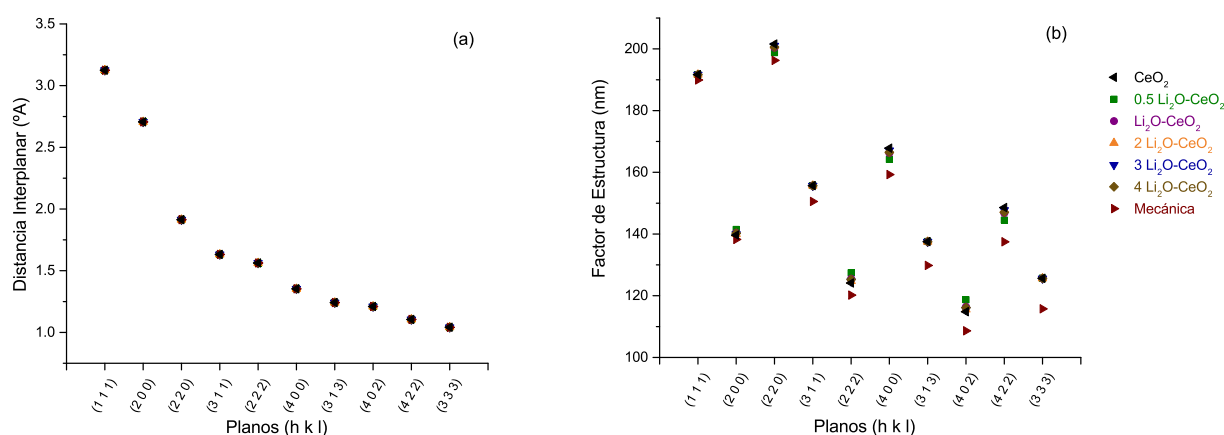


Figura 3.4: Variación en (a) la distancia interplanar y en (b) el módulo al cuadrado del factor de estructura en los primeros diez planos atómicos asociados a la estructura cúbica del CeO<sub>2</sub> analizada por cada compuesto xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.

En consecuencia, se estudió únicamente el pico de mayor intensidad correspondiente a la fase del CeO<sub>2</sub>, asociado al plano (1 1 1), en el cuál puede observarse un ligero cambio asimétrico en las posiciones  $2\theta$  del valor máximo de cada señal y un cambio en la forma del perfil de las señales estudiadas. Esto se debe a una convolución de señales pertenecientes al reactivo CeO<sub>2</sub> y a la solución sólida xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>. Particularmente, estos cambios  $2\theta$  son a valores menores, como se observa en la tabla 3.3, lo que indica que la celda cúbica de la ceria está dilatándose (figura 3.5).

<sup>2</sup> El valor del módulo al cuadrado del factor de estructura multiplicado por valor conjugado asociado a la muestra de mezcla “Mecánica” representa el valor referente propio de la estructura del reactivo CeO<sub>2</sub> original.



La posible razón a este ensanchamiento es que, de acuerdo con [Shannon, 1976], los radios iónicos del  $\text{Ce}^{4+}$  con número de coordinación<sup>3</sup> 6 (celda octaédrica) y el  $\text{Li}^{1+}$  con número de coordinación 6, son 1.01 Å y 0.90 Å, respectivamente. Si bien la ubicación de iones de Li puede darse de manera intersticial o sustitucional, se considera que la mayoría de los iones de Li contenidos en la estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$  son insertados intersticialmente. Lo anterior debido a la dilatación significativa observada en el cambio de forma de perfil de la señal de difracción estudiada. Esto se debe a que los radios iónicos de ambos átomos involucrados son cercanos. Así, entre mayor cantidad molar de Li hay en cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , menor el valor de  $2\theta$  correspondiente a la señal estudiada.

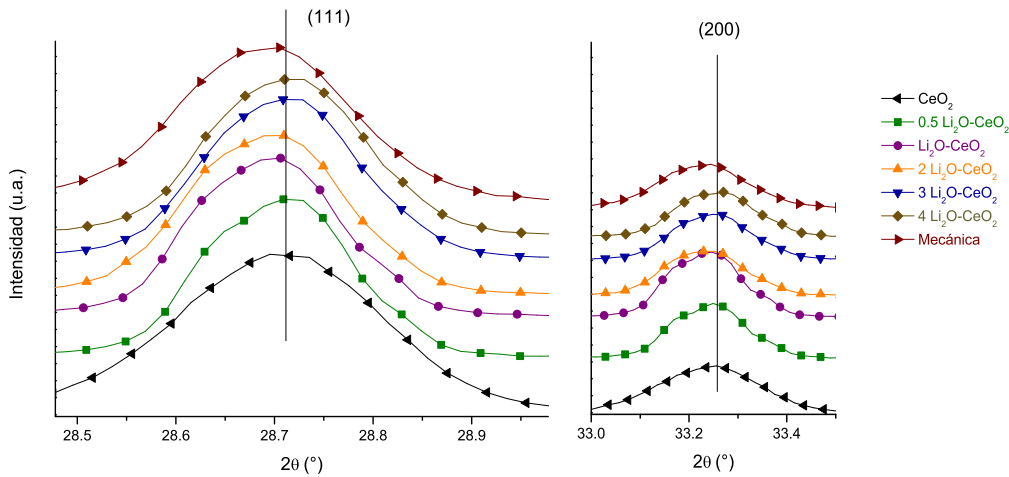


Figura 3.5: Señales de mayor intensidad, plano (1 1 1), correspondientes a la fase del  $\text{CeO}_2$  para cada uno de los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  estudiados. Se observa un ligero cambio en la posición  $2\theta$  correspondiente a una expansión en la celda cristalina asociada.

Tabla 3.3: Valores  $2\theta$  asociados a la señal de mayor intensidad correspondiente a la fase del  $\text{CeO}_2$ , plano (1 1 1), para cada uno de los compositos estudiados.

Composito	$2\theta$ [°]
$\text{CeO}_2$	28.730
$0.5 \text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	28.736
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	28.705
$2 \text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	28.697
$3 \text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	28.719
$4 \text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	28.723
Mecánica	28.728

Como se mencionó en la sección 1.4, el compuesto  $\text{CeO}_2$  nunca contiene únicamente el cerio en estado de oxidación  $\text{Ce}^{4+}$ , sino también está presente el  $\text{Ce}^{3+}$  (de radio iónico de 1.15 Å) [Shannon, 1976]. Siendo que la introducción de los iones de Li en la estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$  provoca cambios en los estados de oxidación

<sup>3</sup> El número de coordinación señala la cantidad de enlaces que puede formar el átomo central de una red cristalina [Muller, 1994].

del Ce, también se generan vacancias de oxígenos dentro del material  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  para compensar la carga eléctrica agregada. Conforme aumenta la cantidad de Li de acuerdo a la relación molar Li:Ce hay una propensión mayor a cambiar de estado  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  y generar un mayor número de vacancias de oxígenos. Aún así, ya que los radios iónicos no son muy diferentes, se encuentra un límite sobre la cantidad máxima de iones de Li asociados al  $\text{Li}_2\text{O}$  que pueden ser introducidos en la estructura del  $\text{CeO}_2$ . Este límite se observa en la figura 3.5 y en la tabla 3.3, en donde se encuentra que los compositos  $3\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  presentan un comportamiento muy similar.

De esta manera, la caracterización por difracción de rayos X, y la correspondiente aplicación del método de Rietveld a los subsecuentes difractogramas obtenidos, indican que los materiales estudiados son compositos formados por los reactivos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y por la solución sólida  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

Finalmente, en la tabla 3.4 se observan los valores de error asociados al factor esperado ( $R_{exp}$ ), el perfil analizado ( $R_{wp}$ ), el error estadístico  $\chi^2$  y los errores asociados a casa fase observada ( $R_{fase}$ ), obtenidos a partir del refinamiento por el método de Rietveld. De acuerdo a los resultados obtenidos, el análisis de refinamiento realizado es eficiente y detallado.

*Tabla 3.4: Valores  $2\theta$  asociados a la señal de mayor intensidad correspondiente a la fase del  $\text{CeO}_2$ , plano (1 1 1), para cada uno de los compositos estudiados.*

Composito	$R_{exp}$ [%]	$R_{wp}$ [%]	$\chi^2$ [%]	$R_{\text{Li}_2\text{O}}$ [%]	$R_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ [%]	$R_{\text{CeO}_2}$ [%]
$\text{CeO}_2$	3.09	5.02	2.36	–	–	5.67
$0.5\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	3.60	6.82	3.58	9.09	4.99	9.69
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	3.47	6.82	3.86	6.94	4.39	8.51
$2\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	3.21	4.70	2.14	4.00	4.32	3.59
$3\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	3.37	5.23	2.40	4.70	5.00	4.35
$4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	3.42	5.26	2.36	4.33	4.90	4.00
Mecánica	3.08	6.47	4.41	6.33	6.01	8.25

### 3.1.3. Espectroscopía por resonancia magnética nuclear

Para describir con mayor precisión la interacción entre los átomos involucrados en los sistemas Li–Ce–O, se realizaron mediciones de espectroscopía por resonancia magnética nuclear en sólidos, alrededor del núcleo  $^7\text{Li}$ .

En un principio, se realizaron mediciones a 7 kHz para observar si el comportamiento de los materiales estudiados es similar a otros sistemas formados por iones de Li y algún metal de transición [Levasseur et al., 2000], o con algún otro elemento no metálico [Alam et al., 1999]. De acuerdo a estas referencias, los espectros presentados contienen una señal central de mayor intensidad, mientras que los satélites tienen una menor intensidad comparativa del 10 % con respecto a la señal principal y son simétricos en valores de partes por millón [ppm] positivos y negativos. Un resultado similar para los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  puede ser observando en la figura A.1 del anexo A.

Al estudiar con precisión los espectros correspondientes a los compositos (figura A.1), se observa en la figura 3.6 que en la señal característica principal del  ${}^7\text{Li}$  (obtenida a una radiofrecuencia de 7 kHz) hay un desplazamiento de señales de cada composito hacia valores de partes por millón cada vez más positivos conforme varía la relación molar Li:Ce. Dichos valores de desplazamiento químico pueden observarse con detalle en la tabla A.3 del anexo A.

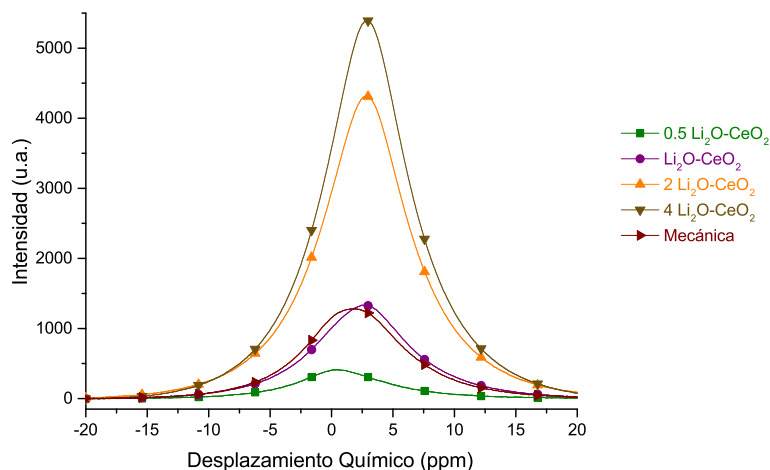


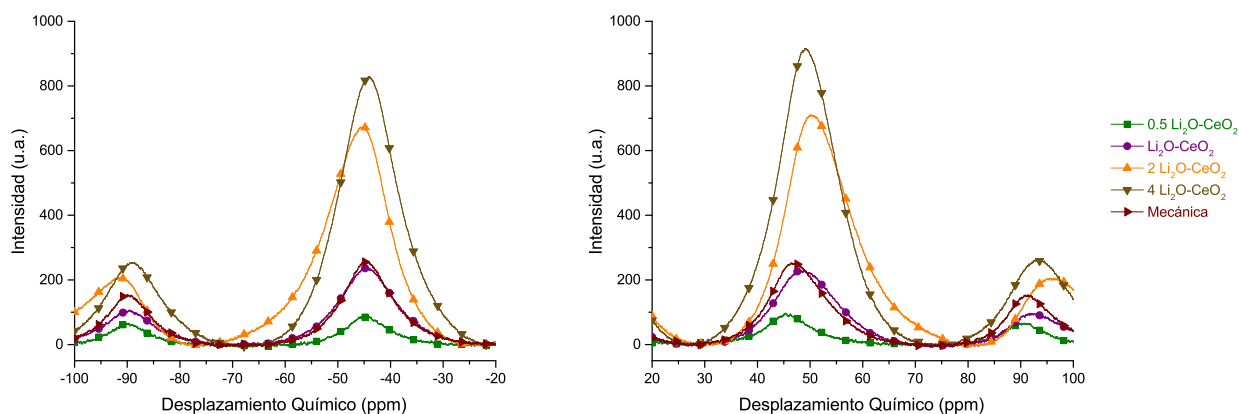
Figura 3.6: Señal característica del núcleo  ${}^7\text{Li}$  obtenida mediante la medición de los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  por medio de resonancia magnética nuclear a una radiofrecuencia de 7 kHz.

Más aun, en la figura 3.7a, los satélites de valores negativos de desplazamiento químico conservan su forma y posición al aumentar la cantidad molar de Li. Sin embargo, en la figura 3.7b se observa que las señales asociadas a los satélites de valores positivos de partes por millón cambian de ancho e intensidad, bajo las mismas condiciones que los satélites en valores negativos. Incluso, también cambian de valores de posición de desplazamiento químico, como se puede observar en las tablas A.1 y A.2 del anexo A. De esta manera, hay una pérdida de simetría entre valores de desplazamiento positivos y negativos, lo que involucra un cambio de estructura alrededor del núcleo  ${}^7\text{Li}$ .

Para observar con mayor detalle estos cambios en el desplazamiento químico de cada una de las señales, se realizaron mediciones sobre los compositos a 25 kHz. En este caso, al trabajar con una mayor radiofrecuencia la interacción con el núcleo  ${}^7\text{Li}$  es más precisa, perdiendo las señales características de los satélites (propias de otros átomos de Li que interactúan entre sí mismos en el material). Así, puede observarse únicamente la señal característica del núcleo estudiado. Este resultado se muestra en la figura 3.8 y los valores correspondientes a la mayor intensidad por cada señal obtenida se encuentran en la tabla 3.5.

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 3.5 se muestra que, en efecto, conforme aumenta la cantidad molar Li:Ce en los compositos estudiados, mayor es el cambio a desplazamientos químicos mayores y positivos. En la relación molar de 1 : 1 se tiene un valor de 1.82 ppm, mientras que para la relación 8 : 1 el valor es de 4.35 ppm. Particularmente, se observa que el desplazamiento químico asociado al

composito  $0.5 \text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y a la mezcla “Mecánica” tienen un valor similar, mismo que corresponde directamente a la señal característica del  $\text{Li}_2\text{O}$  utilizado en cada material. Sin embargo, hay una diferencia de casi el doble de valor en partes por millón cuando la relación molar pasa de  $1 : 1$  a  $2 : 1$ , lo que significa que con esa cantidad de Li en los compositos empieza a presentarse un cambio en el entorno electrónico del núcleo  $^7\text{Li}$ . Cabe señalar que a partir de valores de relación molar  $6 : 1$  se observa que los cambios en desplazamiento químico son pequeños, lo que significa que el entorno electrónico del núcleo  $^7\text{Li}$  ya está saturado de otras especies externas (que sólo pueden corresponder al  $\text{CeO}_2$ ) y no puede modificarse más la estructura del material.



(a) Valores de [ppm] negativos.

(b) Valores de [ppm] positivos.

Figura 3.7: Satélites característicos tanto en valores positivos como negativos de desplazamiento químico de las mediciones por resonancia magnética nuclear de los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  a 7 kHz de radiofrecuencia.

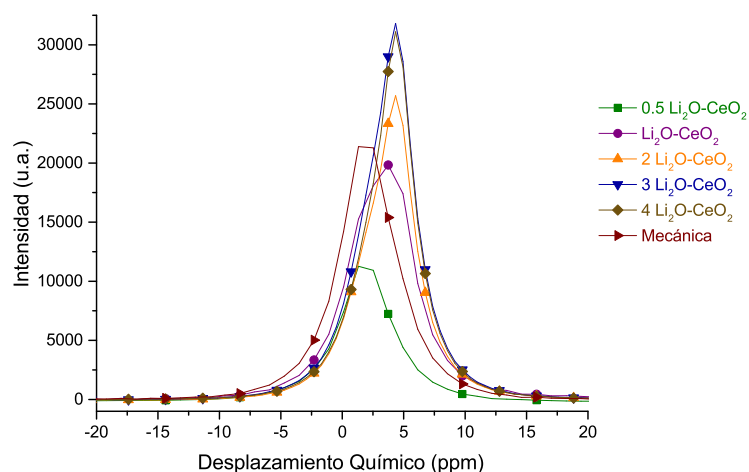


Figura 3.8: Señal principal característica del núcleo  $^7\text{Li}$  para cada uno de los compositos estudiados. Mediciones tomadas en una radiofrecuencia de 25 kHz.

Como el núcleo estudiado tiene un entorno electrónico que se ve afectado a consecuencia del campo magnético externo, entre mayor sea la densidad de los electrones,

menor valor tendrá el desplazamiento químico de cada señal. Sin embargo, al observar en los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  que el movimiento es hacia valores positivos de partes por millón, significa que la densidad electrónica es cada vez menor, por lo que el núcleo  $^7\text{Li}$  está cada vez más “desprotegido” del campo magnético externo. Que la densidad de electrones sea cada vez menor, implica que éstos interactúan con mayor intensidad con algún otro átomo en el material. Siendo que el sistema estudiado está formado por Li, Ce y O, la interacción con los oxígenos es clara en el reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$ , pero conforme aumenta la cantidad de Li en los compositos cambia la densidad electrónica porque hay nuevas interacciones con los iones de oxígeno asociados al  $\text{CeO}_2$ .

Tabla 3.5: Valores de desplazamiento químico de la señal correspondiente al núcleo  $^7\text{Li}$  por cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

Mediciones a 25 kHz (resonancia magnética nuclear)	
Composito	Desplazamiento químico [ppm]
0.5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	1.82
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	3.64
2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	4.25
3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	4.31
4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	4.35
Mecánica	1.90

Aunado a esto, la forma de cada señal y la poca simetría entre los valores negativos y positivos (figura 3.7) de desplazamiento químico implican un cambio en el entorno químico. El crecimiento en la intensidad de las señales conforme aumenta la cantidad de Li en los compositos indica que hay un mayor número de núcleos de Li interactuando con el campo magnético externo inducido. Es decir, estos cambios señalan un crecimiento en la interacción de los átomos Ce y Li y la inminente formación de enlaces entre ellos, de manera que se obtiene de los espectros una convolución de varias señales características al núcleo  $^7\text{Li}$ , tales como: a) las pertenecientes al reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$ , b) las pertenecientes al consecuente reactivo  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y c) las pertenecientes a la solución sólida  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

Con esto, se deduce que, si bien de acuerdo a las condiciones de síntesis se obtuvieron compositos que contienen al reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$  y el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , también están mezclados la solución sólida  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

### 3.1.4. Espectroscopía infrarroja

Se midieron los reactivos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  en función de la transmisión de radiación en el infrarrojo medio incidente sobre ellos (figuras 3.9 y 3.10). Cada espectro asociado a un composito fue comparado con los pertenecientes a los reactivos con la finalidad de determinar la aparición o pérdida de alguna banda de vibración.

Las bandas de vibración mostradas en los espectros característicos de los reactivos (figura 3.9), fueron comparadas inicialmente con las referencias para el  $\text{CeO}_2$ , [Zamiri et al., 2015], para el  $\text{Li}_2\text{O}$ , [Wang and Andrews, 2009], y para el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , [Brooker and Bates, 1971], con la finalidad de determinar específicamente el valor de número de onda de cada banda de vibración. Sin embargo, los resultados obtenidos tanto de los reactivos base como de los composites propuestos a investigar no arrojan datos precisos, por lo que el análisis realizado es meramente cualitativo.

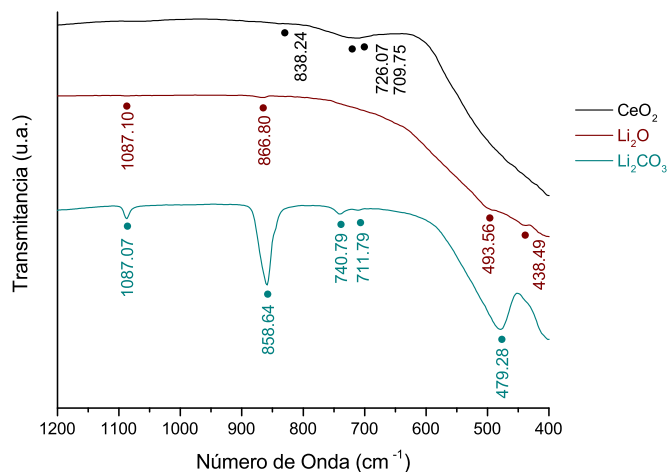


Figura 3.9: Espectros de la zona característica del infrarrojo medio pertenecientes a los reactivos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  y el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

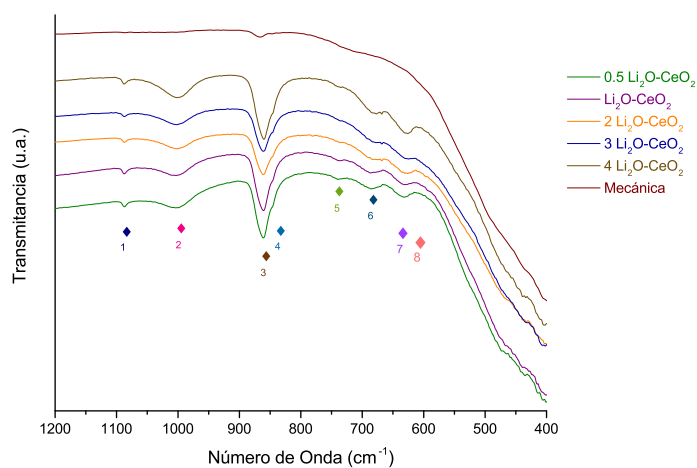


Figura 3.10: Espectros de la zona característica del infrarrojo medio pertenecientes a los composites  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

En la figura 3.9 se observa que tanto el  $\text{Li}_2\text{O}$  como el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  comparten algunas bandas de vibración y, debido a que siguen la reacción química de la ecuación 3.1, las demás bandas observadas son producto de la absorción de  $\text{CO}_2$  y el subsecuente cambio estructural. Para el reactivo  $\text{CeO}_2$ , en apariencia, no se observan bandas de vibración significativas en su zona característica del espectro.

En las tablas 3.6 y 3.7 se muestran los valores de las posiciones asociadas a las bandas de vibración obtenidas de los espectros correspondientes a los compositos estudiados (figura 3.10). Al comparar las bandas de vibración, marcadas con números, junto con las mostradas en la figura 3.10, se observa que algunas bandas propias del consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se encuentran en los espectros de los compositos (como las bandas 1, 3 y 5).

*Tabla 3.6: Números de onda asociados a las bandas de vibración observadas en la zona característica de los espectros obtenidos por radiación infrarroja para los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ . En la parte inferior se muestran los compuestos asociados a las bandas estudiadas.*

Composito	Banda 1 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Banda 2 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Banda 3 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Banda 4 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0.5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	1087.01	999.34	860.65	845.36
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	1087.01	1000.36	860.65	845.36
2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	1087.02	1002.40	860.65	845.36
3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	1087.02	1002.40	860.65	845.36
4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	1087.02	998.32	859.63	845.36
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{CeO}_2$

*Tabla 3.7: Números de onda asociados a las bandas de vibración observadas en la zona característica de los espectros obtenidos por radiación infrarroja para los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ . En la parte inferior se muestran los compuestos asociados a las bandas estudiadas.*

Composito	Banda 5 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Banda 6 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Banda 7 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Banda 8 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0.5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	739.31	686.28	666.90	632.23
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	738.29	686.28	666.90	632.23
2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	735.23	678.12	667.92	630.19
3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	735.23	683.92	667.92	629.07
4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	734.21	677.70	667.92	628.15
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	$x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	$x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$

Debido a que el compuesto  $\text{Li}_2\text{O}$  no presentó señales observables al momento de medirlo, es de esperar que tampoco pudieran ser observadas dichas señales en los compositos estudiados. Al igual, la cuarta banda de vibración característica del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y todas las bandas en el intervalo  $[500, 400] \text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a los reactivos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  y el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  no se observan en ningún composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

De acuerdo a las tablas 3.5 y 3.6, puede proponerse que la banda 4 corresponde al  $\text{CeO}_2$ . Siendo esto correcto, la señal mencionada se encuentra en números de onda más pequeños que en el reactivo original, lo que equivale a la formación de nuevos enlaces con mayores energías, posiblemente con el  $\text{Li}_2\text{O}$  introducido en su celda. No obstante, debido a que sólo una señal presenta esta característica, son necesarios otros experimentos para confirmar la propuesta.

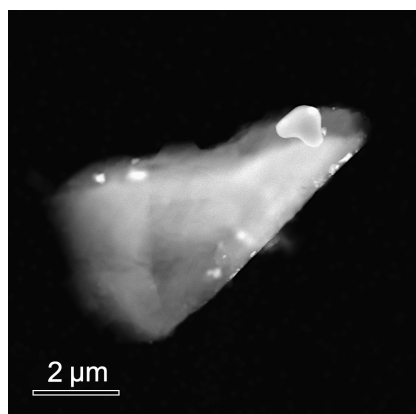


Por otro lado, una característica de las bandas 2, 6, 7 y 8, es que, conforme aumenta la cantidad de Li en la relación molar Li:Ce, aumenta la intensidad de cada una de éstas, llegando a tal punto que su presencia y forma bien definida es observada con claridad en el composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ . Estas nuevas señales pueden proponerse como pertenecientes a la efectiva formación de  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ . Dicho resultado se apoya en los resultados obtenidos por difracción de rayos X y espectroscopia por resonancia magnética nuclear, ya que éstas garantizan la existencia de la solución sólida.

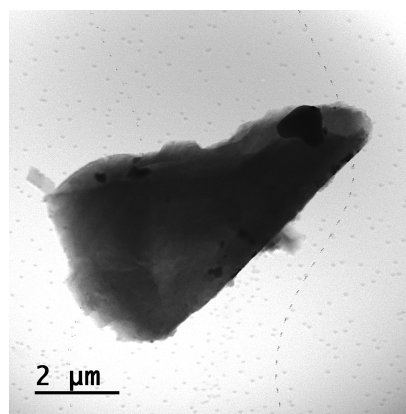
## 3.2. Caracterización de la microestructura

### 3.2.1. Microscopía electrónica de transmisión

Las micrografías tomadas al utilizar la técnica TEM para el composito  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  (figura 3.11) y el composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  (figura 3.13) se obtuvieron por campo oscuro, utilizando un haz difractado para formar las imágenes, y en campo claro, utilizando el haz central para formar las imágenes. Particularmente, el Li es un elemento con un número de electrones tan pequeño que no interactúa significativamente con el haz de electrones incidentes y, por lo mismo, no puede ser observado en ninguna de las micrografías. De igual manera, se realizaron estudios de STEM en cada una de las imágenes obtenidas.



(a) Micrografía por campo oscuro.



(b) Micrografía por campo claro.

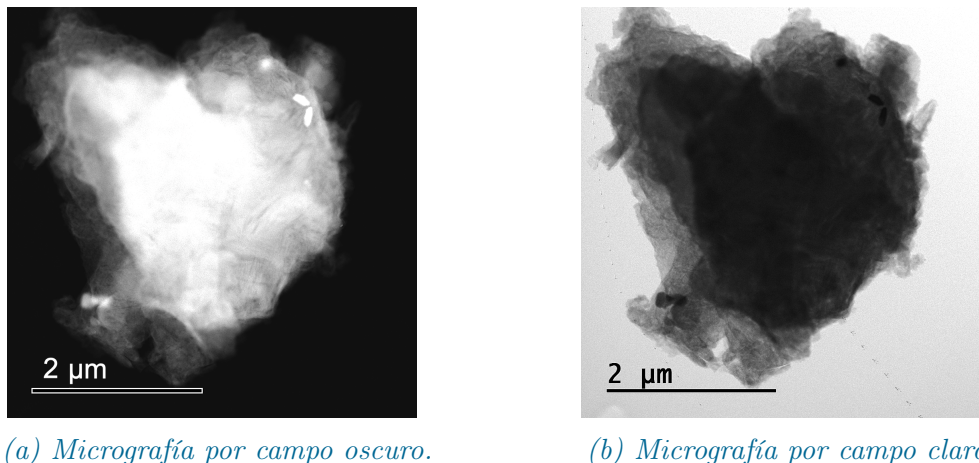
Figura 3.11: Micrografías por campo oscuro y campo claro obtenidas sobre el composito  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  a partir del uso de la técnica de TEM.

El tamaño de partícula medido de acuerdo al diámetro de las formaciones observadas en las figuras 3.11 y 3.13, se encuentra en la tabla 3.8 para cada uno de los compositos estudiados. Así, se observa que conforme aumenta la cantidad molar de Li en los compositos estudiados, disminuye el tamaño asociado al  $\text{CeO}_2$ .

En las figuras 3.11 y 3.13 se muestra que, en apariencia, tanto el  $\text{CeO}_2$  como el  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  están separados en aglomeraciones o cúmulos distintos y delimitados por una superficie (suave en el caso de los asociados al  $\text{CeO}_2$ ). Sin embargo, estos cúmulos no están aislados entre sí mismos, sino embebidos uno en los otros, lo que significa que existe algún tipo de interacción.



Para comprobar este resultado, se aplicaron las técnicas de STEM y EDS<sup>4</sup>, mediante las cuales se obtuvieron las figuras 3.13a, perteneciente al composito  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , la figura 3.13b, perteneciente al composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y las subsecuentes figuras 3.14 y 3.15, respectivamente.



(a) Micrografía por campo oscuro.

(b) Micrografía por campo claro.

Figura 3.12: Micrografías por campo oscuro y campo claro obtenidas sobre el composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  a partir del uso de la técnica de TEM.

Tabla 3.8: Tamaño de partícula de los cúmulos de  $\text{CeO}_2$  observados en las micrografías obtenidas por la técnica de TEM.

Composito	Diámetro [ $\mu\text{m}$ ]
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	$\approx 0.26$
$4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	$\approx 0.20$

En las imágenes obtenidas por EDS, se muestra que el Ce (de color verde) está agrupado en su mayoría en aglomeraciones bien definidas y aisladas. Sin embargo., alrededor de las agrupaciones de Ce, se encuentra O (de color rojo) y C (de color azul). El carbono presente en las muestras analizadas pertenece al consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , mismo que se observa homogéneo en la superficie o contorno de las muestras. Como puede apreciarse en las figuras 3.14b y 3.15b, además de la formación de aglomeraciones, el Ce también está distribuido en zonas donde hay mayor presencia de oxígeno y carbono. Esto sugiere la existencia de las soluciones sólidas  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  debido a que, si bien el Li no se observa de manera directa y clara, es un hecho la existencia de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

<sup>4</sup> Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (Energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDS, por sus siglas en inglés) es un tipo de espectroscopía en la que se utilizan los rayos X característicos emitidos por la materia al interactuar con el haz de electrones incidente en ella. Detectando el valor de la energía del espectro de emisión, es posible identificar el tipo de elementos presentes en la muestra [West, 2013].

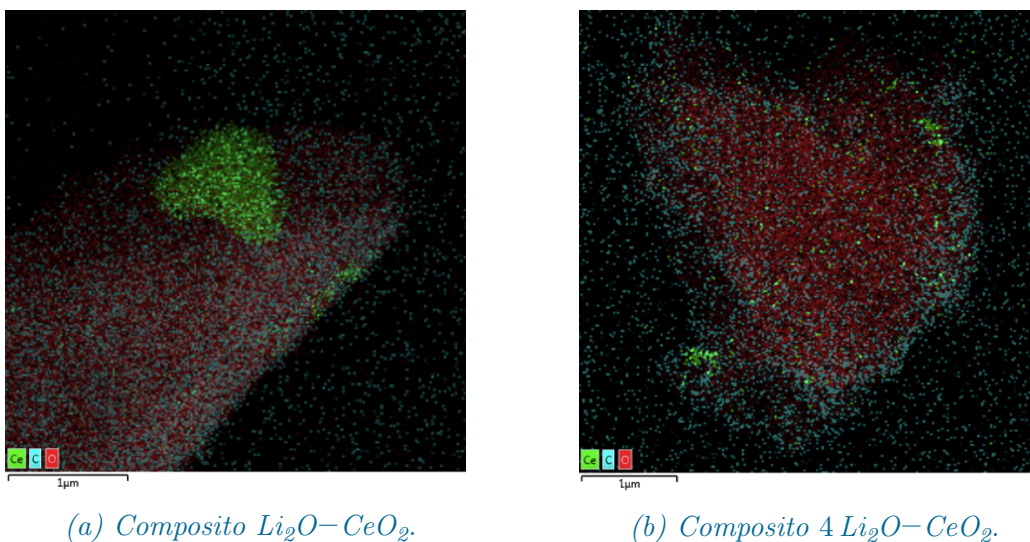


Figura 3.13: Resultados del uso de la técnica EDS sobre las micrografías correspondientes a los compositos  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

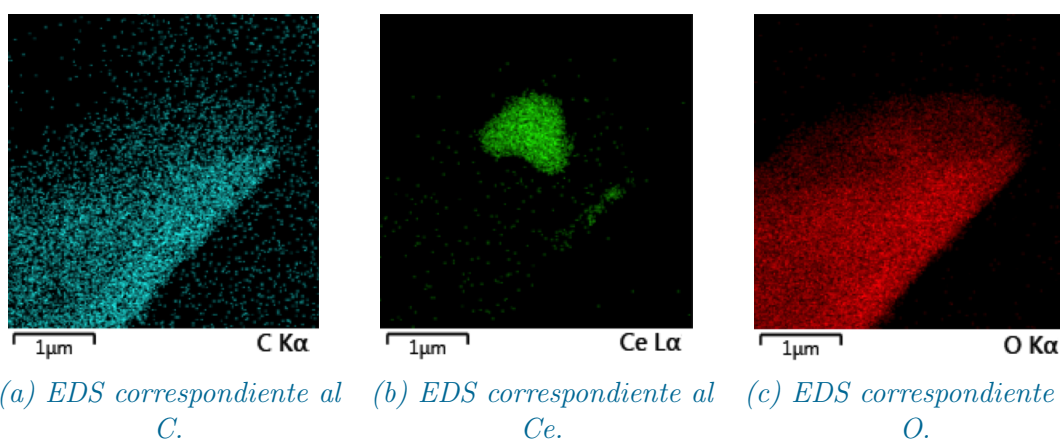


Figura 3.14: Resultados del uso de la técnica EDS sobre las micrografías correspondientes al composito  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

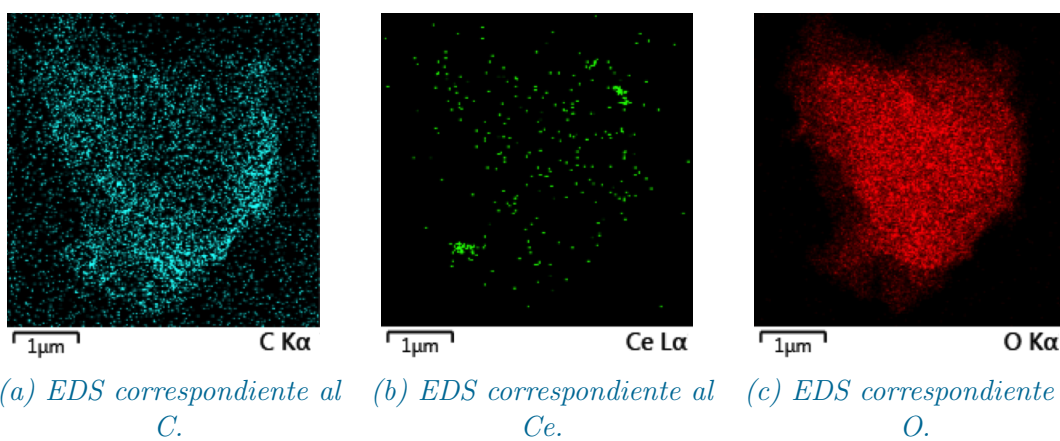


Figura 3.15: Resultados del uso de la técnica EDS sobre las micrografías correspondientes al composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

De manera general, el oxígeno es el elemento con más presencia atómica porcentual en las muestras debido a que forma parte de cada uno de los integrantes de los compositos: los reactivos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y la solución sólida  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

En la tabla 3.9 se muestran las cantidades atómicas porcentuales correspondientes a los compositos  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , respectivamente, mismas que señalan la presencia de cada elemento en los materiales estudiados. De acuerdo a los valores obtenidos se observa que en las micrografías de campo oscuro las zonas de mayor luminosidad contienen una gran presencia de  $\text{CeO}_2$ . Esta presencia disminuye drásticamente en las zonas más opacas, pero aún así sigue teniendo una presencia estocástica muy pequeña.

En consecuencia, las micrografías obtenidas por TEM sustentan los resultados obtenidos en la caracterización de la estructura. Es decir, mezclados con los reactivos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  y el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , existen las soluciones sólidas  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

*Tabla 3.9: Resultados obtenidos a partir de la aplicación de la técnica EDS. Se muestra la cantidad atómica porcentual de presencia de cada elemento en el material.*

Zona de mayor luminosidad			Zona de mayor luminosidad		
Elemento	Cantidad atómica	%	Elemento	Cantidad atómica	%
C	13.10		C	16.95	
O	60.29		O	77.81	
Ce	26.61		Ce	5.24	
Zonas tenues y opacas			Zonas tenues y opacas		
Elemento	Cantidad atómica	%	Elemento	Cantidad atómica	%
C	16.99		C	16.69	
O	80.00		O	81.28	
Ce	3.01		Ce	2.03	
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$			$4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$		

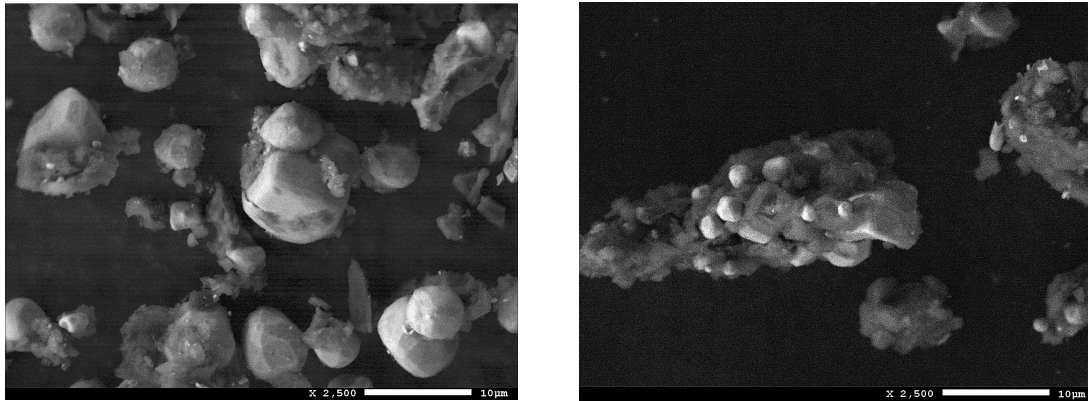
### 3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías tomadas al utilizar la técnica SEM para el composito  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  (figura 3.16a) y el composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  (figura 3.16b) se obtuvieron al hacer incidir un haz de electrones sobre cada uno de los materiales a manera de estudiar los electrones retrodispersados (mismos que permiten obtener un contraste de luminosidad dependiendo de la densidad electrónica de los compuestos analizados provenientes de la interacción con la materia). Observando las micrografías, las regiones más oscuras son aquellas en las que los átomos presentes contienen un entorno electrónico denso que no permite la fácil transmisión del haz de electrones incidente en el material, mientras que las regiones más tenues son las que contienen átomos con una densidad electrónica menor. A partir de los resultados encontrados, se asocia que las zonas de mayor luminosidad pertenecen al  $\text{CeO}_2$  ( $\bar{Z}_{\text{CeO}_2} = 19.67$ ) por tener una mayor densidad de electrones en sus órbitas que el resto de los elementos involucra-

dos en la formación de los compositos,  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\bar{Z}_{\text{Li}_2\text{O}} = 4.67$ ) y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $\bar{Z}_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 6$ ).

En las micrografías obtenidas se muestran aglomeraciones uniformes y homogéneas de  $\text{CeO}_2$  rodeadas de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Todo el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  que se encuentra en la superficie de los cúmulos de  $\text{CeO}_2$ , dentro del cual está embebido, proviene de la reacción química de la ecuación 3.1 natural del  $\text{Li}_2\text{O}$  con el  $\text{CO}_2$  a presión y temperatura atmosférica.

En la figura 3.16a se observa una menor cantidad de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en comparación con la figura 3.16b, debido a la cantidad molar de Li presente en cada composito. Es decir, la relación molar Li:Ce tal que 2 : 1 y 8 : 1, representa un aumento de la cantidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  producido y el  $\text{Li}_2\text{O}$  presente en cada composito. Más aun, se encuentra que conforme aumenta la cantidad de Li en los compositos, los cúmulos observados están cada vez menos dispersos y más cercanos unos de otros. Particularmente, en la micrografía correspondiente al composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , se observan grandes zonas de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con una gran cantidad de cristales de  $\text{CeO}_2$  embebidos.



(a) Composito  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

(b) Composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

*Figura 3.16: Micrografías tomadas por electrones retrodispersados al caracterizar la superficie de los materiales de acuerdo a la técnica de SEM. Los cúmulos de mayor luminosidad están asociados al  $\text{CeO}_2$  y al  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , mientras que las zonas más opacas pertenecen al  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y al  $\text{Li}_2\text{O}$  (en menor cantidad).*

El tamaño de partícula medido sobre las aglomeraciones de  $\text{CeO}_2$  se observa en la tabla 3.10 para cada uno de los compositos estudiados. Al igual que los resultados de la técnica TEM, conforme aumenta la cantidad de Li en los compositos, es menor el tamaño de partícula de  $\text{CeO}_2$ .

*Tabla 3.10: Tamaño de partícula de los cúmulos de  $\text{CeO}_2$  observados en las micrografías obtenidas por el uso de la técnica de SEM.*

Composito	Diámetro [ $\mu\text{m}$ ]
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	mín $\approx 3.75$ máx $\approx 12.13$
$4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	mín $\approx 0.72$ máx $\approx 4.65$

Comparando directamente las tablas 3.8 y 3.10 se observa que en una escala mayor, del orden de pocas decenas de micrómetros y dada por las micrografías obtenidas con la técnica de SEM, se encuentra un número significativo de cúmulos asociados a cristales de  $\text{CeO}_2$ ; mientras que a una escala menor, del orden de pocas décimas de micrómetros y dada por las micrografías obtenidas con la técnica de TEM, se encuentran únicamente uno o dos pares de aglomeraciones asociadas con cristales de  $\text{CeO}_2$ . Esto significa que la técnica de TEM permite analizar individualmente las aglomeraciones cristalinas de  $\text{CeO}_2$  observadas con la técnica de SEM, encontrando que en ambos estudios se observa una difusión de  $\text{Li}_2\text{O}$  dentro de la estructura del  $\text{CeO}_2$ .

Luego entonces, ambas técnicas de microscopía electrónica muestran cualitativamente que el producto de la síntesis propuesta por cada material estudiado tiene como resultado la mezcla del reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$  y el consecuente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y la existencia de las soluciones sólidas  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ . Sobre las micrografías obtenidas con la técnica de SEM no se utilizó la herramienta de EDS debido a que los resultados a obtener son completamente similares a los presentados previamente por la técnica de STEM.

### 3.2.3. Adsorción-desorción de nitrógeno

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de la caracterización por adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  se encuentra que las isotermas para cada composito estudiado siguen un comportamiento tipo II, característico de materiales no porosos o macroporosos [Rouquerol et al., 2013].

Se observa que cuando la cantidad de Li presente en los compositos aumenta, también crece la cantidad volumétrica de  $\text{N}_2$  adsorbido (figura 3.17). Esto se debe a que durante la síntesis, el  $\text{Li}_2\text{O}$  fundido que se encuentra entre las aglomeraciones de material de  $\text{CeO}_2$  evita un proceso de sinterización entre éstos. Este resultado concuerda con lo propuesto en la sección 3.1.2, ya que los resultados de la tabla 3.1 muestran una disminución en el tamaño de cristal de cada composito conforme la cantidad molar de Li introducida aumenta. Además, debido a que la muestra “Mecánica” presenta una cantidad volumétrica adsorbida de  $\text{N}_2$  aproximadamente cinco veces mayor que el composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , siendo que ambos materiales tienen una relación molar Li:Ce de 8 : 1, se espera que el área superficial específica de la muestra sea mucho mayor que cualquiera de los compositos estudiados.

Utilizando las ecuaciones 2.3 y 2.4, y mediante el uso del programa BELMaster, se obtienen los resultados mostrados en la tabla 3.11. Estos resultados señalan que el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido y, en consecuencia el valor de área superficial específica calculada, aumenta conforme es más grande la cantidad de Li en la relación molar Li:Ce. De acuerdo a la figura 3.17, no se percibe una histéresis entre la adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  asociada a una condensación capilar<sup>5</sup> en ninguno de los compositos.

---

<sup>5</sup> La condensación capilar sucede cuando los poros superan un máximo crítico de ensanchamiento provocado por la adsorción del gas de prueba. Si la condensación del gas en un poro cerrado se ve retrasada como consecuencia de una metaestabilidad termodinámica en las multicapas superficiales



Particularmente, se observa que la muestra  $3\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  presentan los mayores valores tanto de volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido como de área superficial específica calculada. Lo anterior indica que en la relación molar 6 : 1 se encuentra el límite de adsorción para el sistema  $\text{Li}-\text{Ce}-\text{O}$ . De esta manera, a partir del composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  se obtienen valores menores debido a una saturación el la muestra al adsorber el gas de análisis.

De manera general, el método por reacción en estado sólido tiene como consecuencia un tamaño de partícula grande y bien distribuido (como se observa en las micrografías obtenidas por SEM, figura 3.16), debido al uso de temperaturas elevadas durante periodos de tiempo largos [Ganguli and Chatterjee, 1997]. Es por esto que los valores de área superficial de los compositos disminuyen hasta un orden de magnitud en comparación con la muestra “Mecánica” de referencia. Más aun, se observa que conforme aumenta la cantidad de  $\text{Li}$  en los compositos se presenta una mayor área superficial debido a la fundición del  $\text{Li}_2\text{O}$  a partir de los  $720^\circ\text{C}$ . Como la temperatura utilizada para la síntesis es de  $800^\circ\text{C}$ , entre mayor cantidad de  $\text{Li}_2\text{O}$  en los compositos, mayor sublimación del reactivo y menores las aglomeraciones formadas por  $\text{CeO}_2$ .

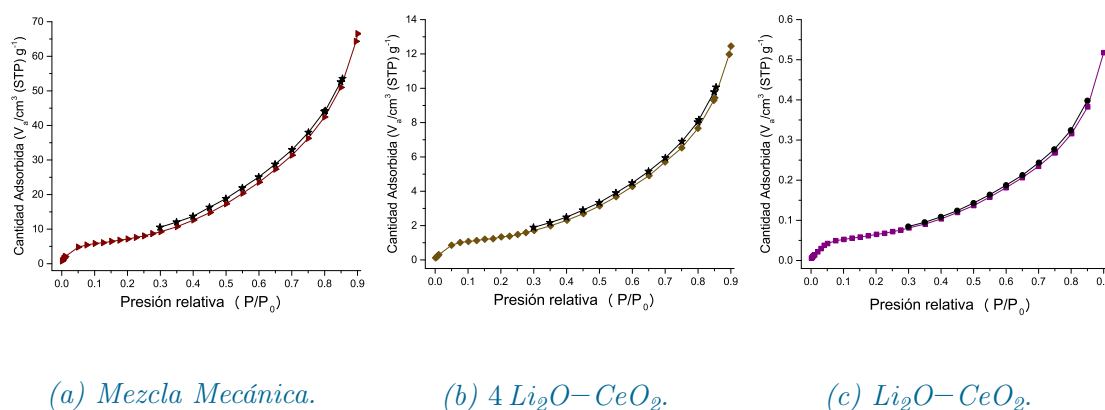


Figura 3.17: Isothermas obtenidas a partir de la medición de adsorción y desorción (punteado de estrellas) de  $\text{N}_2$  al variar la presión de equilibrio del sistema.

De acuerdo a [Xu et al., 2016]<sup>6</sup>, el área superficial específica del  $\text{Li}_2\text{O}$  obtenida por el modelo BET es de aproximadamente  $40.1\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (al ser característica de materiales macroporosos, explica la fácil carbonatación del compuesto a presión y temperatura ambiente). En comparación, las muestras  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  señalan que la presencia del compuesto  $\text{CeO}_2$  disminuye hasta más de un orden de magnitud el área superficial del reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$ . Esta disminución puede asociarse con la formación de cúmulos de  $\text{CeO}_2$  o que la fundición del  $\text{Li}_2\text{O}$  no permitió la presencia de poros.

Como uno de los objetivos al caracterizar a los compositos propuestos es evaluar su eficiencia de captura de  $\text{CO}_2$ , de acuerdo a los resultados de la tabla 3.11, se espera que conforme aumenta la cantidad de  $\text{Li}$  en los materiales, aumentará la quimisorción

del compuesto estudiado, entonces se presenta una histéresis en las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  [Rouquerol et al., 2013].

<sup>6</sup> Los resultados presentados por [Xu et al., 2016] con respecto al estudio de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  sobre el compuesto  $\text{Li}_2\text{O}$  son:  $V_m : 0.073\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $a_s(\text{BET}) : 40.1\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

del gas en la superficie de cada composito como consecuencia del aumento del área superficial encontrado. Más aun, es de interés observar si a partir de la relación molar de Li:Ce 6 : 1 se presentarán disminuciones en la *sorción*. D ser acertada esta propuesta, indicará un límite para el sistema Li–Ce–O. Este análisis se presenta en el siguiente capítulo.

*Tabla 3.11: Cantidad de gas  $N_2$  adsorbido para formar la primera capa ( $V_m$ ) y área superficial específica ( $a_s(BET)$ ) calculada por el modelo BET para cada uno de los compositos  $xLi_2O-CeO_2$  estudiados.*

Composito	$V_m$ [cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> ]	$a_s(BET)$ [m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ]
0.5 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	0.041	0.18
Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	0.058	0.25
2 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	0.993	4.32
3 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	2.173	9.45
4 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	1.206	5.25
Mecánica	6.471	28.16





# Capítulo 4

## Resultados: Estudio de la Captura de $\text{CO}_2$

### 4.1. Descripción teórica de la captura de dióxido de carbono

De las distintas formas de describir el mecanismo de reacción que se lleva a cabo en un material durante la captura de  $\text{CO}_2$ , para este trabajo, se tomará en cuenta el descrito previamente en la sección 1.3.2, haciendo una generalización a todos los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y cumpliendo con  $x = 0.5, 1, 2, 3$  y  $4$ .

Durante el proceso de captura de  $\text{CO}_2$ , la reacción química involucrada mantiene a los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  como parte alcalina y al  $\text{CO}_2$  gaseoso como una especie ácida (figura 4.1.1). Cuando este gas interactúa con la superficie de los materiales  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , se presenta una quimisorción a altas temperaturas en la que se forma una capa externa que contiene tanto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  como  $\text{CeO}_2$ , de acuerdo con la ecuación 3.1 (figura 4.1.2).

Como consecuencia de la continua generación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CeO}_2$ , se produce un aumento gradual del volumen en la capa externa generada, fomentando la aparición de fracturas mediante las cuales el  $\text{CO}_2$  gaseoso puede interactuar con una mayor cantidad de superficie de los materiales (figura 4.1.3). Al mismo tiempo, átomos de los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  que se encuentran en el volumen del material experimentan un proceso de difusión hacia la superficie, pasando a través de la capa externa formada, gracias al intercambio continuo de iones de Li y oxígeno (figura 4.1.4). Así, se presentan dos procesos de captura de  $\text{CO}_2$  como consecuencia de la difusión de átomos a través de vacancias atómicas: uno a nivel superficial y otro, posteriormente, a nivel volumétrico.

El reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$  presente en los compositos se mueve a lo largo de la capa externa generada, formando una interacción directa con el  $\text{CO}_2$  y provocando un mayor crecimiento de la misma, de tal manera que sobre las fracturas en el material también se genera una superficie compuesta por  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CeO}_2$ . Una vez que los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  ya no pueden interactuar de manera directa con el  $\text{CO}_2$ , la captura del gas se lleva a cabo únicamente por un proceso de difusión.

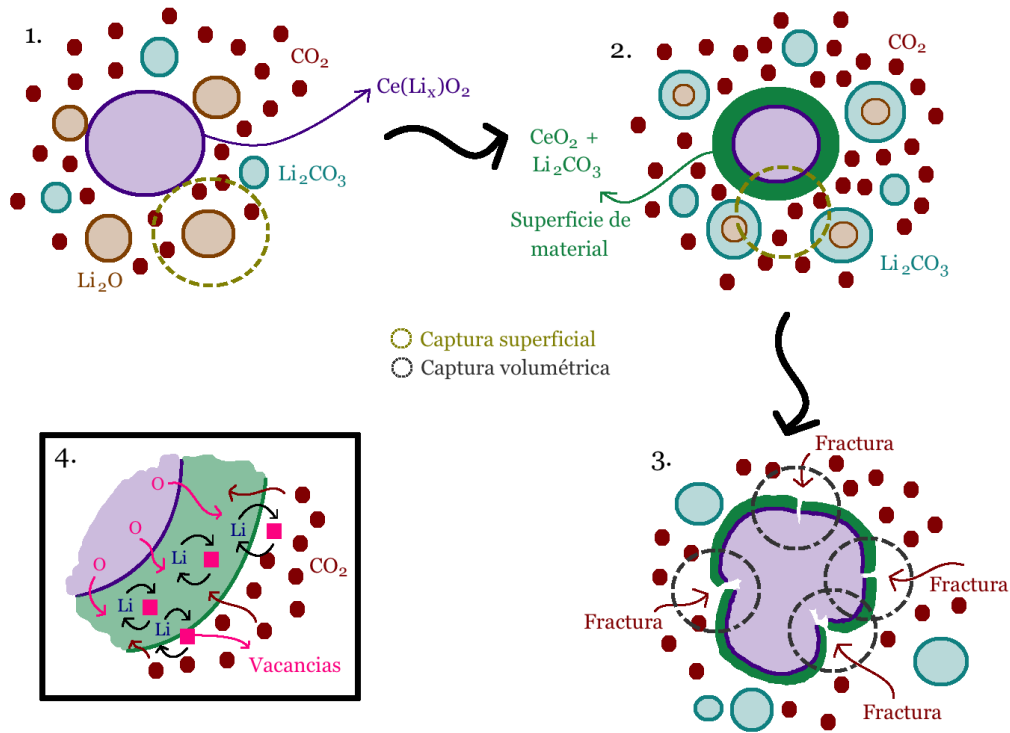


Figura 4.1: Mecanismo de reacción química propuesto durante la captura de CO<sub>2</sub> por cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  estudiado.

Por otro lado, siendo que los materiales estudiados son compositos formados por CeO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y la solución sólida  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , de acuerdo a los resultados del capítulo 3, se espera que la captura que presentan sea menor que la dada únicamente por el Li<sub>2</sub>O (con un valor de 226 de peso porcentual de su masa inicial) [Mosqueda et al., 2006] pero significativa en comparación con la nula captura que presenta el CeO<sub>2</sub>.

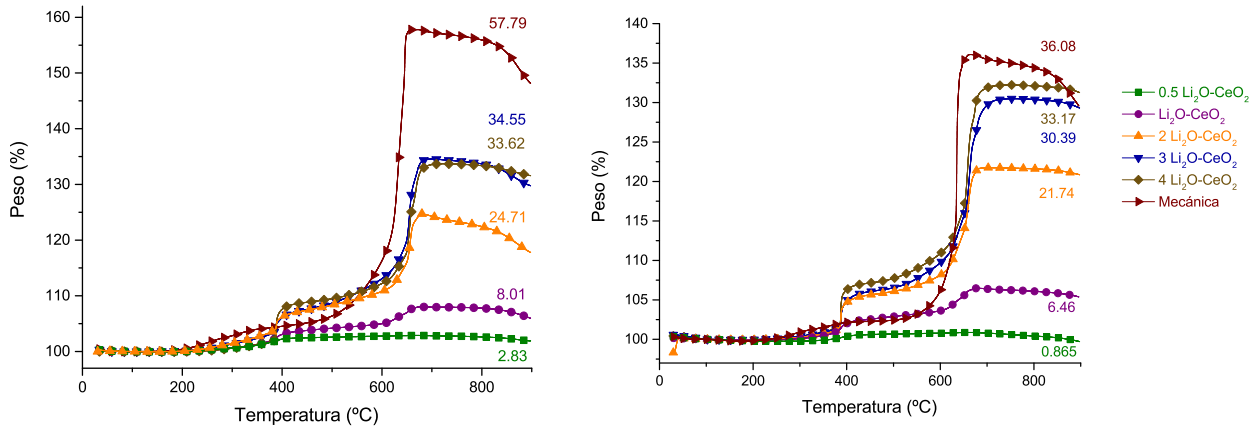
Las capacidades máximas teóricas de captura de CO<sub>2</sub> que pueden obtenerse por cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  con base en su estequiometría ideal se muestran en el tabla 4.1. En ella, se observa que entre mayor es la cantidad de Li en cada composito (de acuerdo a la relación molar Li:Ce tal que 1 : 1 hasta 8 : 1), mayor es la captura de CO<sub>2</sub> esperada.

Tabla 4.1: Capacidades teóricas máximas de captura de CO<sub>2</sub> por cada composito. El peso porcentual ganado durante la sorción está dado en función de los gramos de CO<sub>2</sub> obtenidos por cada gramo de cerámico  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$   $\left(\frac{\text{g CO}_2}{\text{g cerámico}}\right)$ .

Composito	Peso [%]	$\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$
0.5 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	11.76	2.67
Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	21.78	4.95
2 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	37.99	8.62
3 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	50.42	11.46
4 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	60.31	13.71
Mecánica	60.31	13.71

## 4.2. Análisis de captura en procesos dinámicos

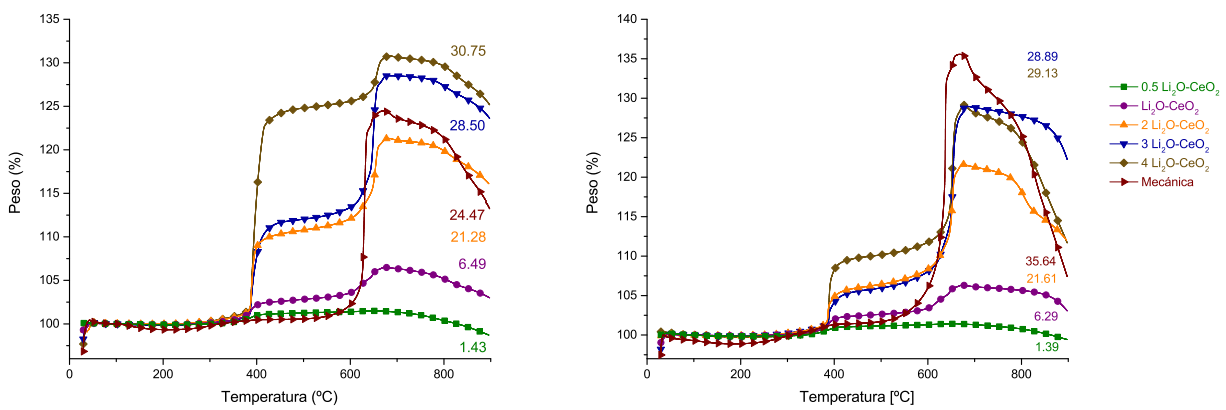
Con la finalidad de conocer el proceso de captura de los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , se realizaron estudios dinámicos tanto en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> como en atmósferas a presiones parciales que reflejan situaciones más reales, tales como: CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20-80 %), CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (95-5 %) y CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20-5-75 %). Los gráficos obtenidos se encuentran en las figuras 4.2 y 4.3, respectivamente.



(a) Atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

(b)  $P_{\text{CO}_2} = 0.95$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.05$ .

Figura 4.2: Termogramas obtenidos de acuerdo a estudios dinámicos realizados sobre cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  sometidos a distintas atmósferas. Los valores máximos de sorción de CO<sub>2</sub> se especifican por cada uno de los materiales.



(a)  $P_{\text{CO}_2} = 0.20$ ,  $P_{\text{N}_2} = 0.80$ .

(b)  $P_{\text{CO}_2} = 0.20$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.05$ ,  $P_{\text{N}_2} = 0.75$ .

Figura 4.3: Termogramas obtenidos de acuerdo a estudios dinámicos realizados sobre cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  sometidos a distintas atmósferas. Los valores máximos de sorción de CO<sub>2</sub> se especifican por cada uno de los materiales.

A continuación, se presenta una descripción detallada del proceso de captura de CO<sub>2</sub> por cada composito asociado al sistema Li–Ce–O en una atmósfera saturada del gas en cuestión (figura 4.2a):

- I) **Mezcla “Mecánica”**: el termograma de este composito estudiado sirve como referencia de la captura de CO<sub>2</sub> por parte del reactivo Li<sub>2</sub>O. A partir de los 200°C, se observa una captura superficial continua, misma que va siempre en constante aumento hasta llegar a la captura volumétrica. La mayor *sorción* de CO<sub>2</sub> en esta muestra se da a nivel volumétrico, a una temperatura de 610°C, hasta llegar a un valor máximo de 57.79 % en peso. En comparación con el valor de *sorción* máximo de 226 % en peso mostrado por [Mosqueda et al., 2006], se observa que el composito estudiado tiene una captura aproximadamente cuatro veces menor que el Li<sub>2</sub>O prístino. La razón de este cambio se debe a la carbonatación natural del reactivo en condiciones atmosféricas comunes y a que el CeO<sub>2</sub> (mismo que no captura CO<sub>2</sub>) mezclado también contribuye en el peso original de la muestra.
- II) **0.5 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: de acuerdo al termograma obtenido, se observa que se presenta una captura de CO<sub>2</sub> superficial de 2.83 % en peso a partir de los 380°C, misma que se mantiene estable hasta los 900°C sin que se presente una captura a nivel volumétrico. Esto se debe a que la cantidad de iones de Li introducidos en la celda cristalina del CeO<sub>2</sub> es muy pequeña y, por lo tanto, no hay una difusión significativa de átomos de Li y oxígeno a través de la capa externa formada alrededor del material. Además, la cantidad de Li<sub>2</sub>O mezclado en el composito es tan pequeña, que su *sorción* del gas no es significativa. De igual manera, es posible observar que la temperatura para llevar a cabo la *sorción* superficial es mayor para los compositos xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> que en el caso del reactivo Li<sub>2</sub>O (observado en la mezcla “Mecánica”).
- III) **Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: si bien se observa que la captura de CO<sub>2</sub> superficial se da exactamente a la misma temperatura que en el caso del composito 0.5 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, con una ligera ganancia en peso porcentual mayor, también es posible observar un proceso de captura a nivel volumétrico a partir de los 610°C (como en el caso de la muestra “Mecánica”). El valor máximo de captura de CO<sub>2</sub> alcanzada por la *sorción* superficial y volumétrica es de 8.01 % en peso, valor que es el doble con respecto al asociado únicamente a la captura superficial del material, 4.19 % en peso.
- IV) **2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: al igual que en los compositos ya explicados, es posible diferenciar el proceso de captura de CO<sub>2</sub> tanto superficial como volumétrica; ocurriendo superficialmente a la misma temperatura (a 380°C) en todos los compositos, pero siendo mayor la temperatura de *sorción* volumétrica, hasta los 650°C, para los compositos estudiados con relación molar Li:Ce mayor a 2 : 1. En contraposición, la temperatura a la que se encuentra la captura volumétrica para el Li<sub>2</sub>O, de acuerdo a lo estudiado en la muestra “Mecánica”, es mucho menor. Una explicación al aumento de temperatura obtenido es que es necesario una mayor temperatura para que los iones de Li que se encuentran dentro de la celda cristalina del CeO<sub>2</sub> puedan difundirse a lo largo del material y de la capa externa formada hasta interactuar directamente con el CO<sub>2</sub>. Así,

la captura del material  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  provoca un mayor efecto en la *sorción* que el  $\text{Li}_2\text{O}$  presente.

Especialmente, en este composito, se observa que la captura volumétrica máxima, 24.71 % en peso, es casi cuatro veces mayor que la captura superficial, 6.38 % en peso. En consecuencia, conforme aumenta la cantidad molar de Li en los compositos, mayor es el número de iones que se introducen en la celda cristalina del  $\text{CeO}_2$ , lo que provoca una mayor difusión de iones de Li y oxígeno a través de la superficie del material. Si bien la captura superficial está relacionada con el reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$  presente en cada composito, a nivel volumétrico se observa que es el  $\text{CeO}_2$  dopado con iones de Li quién proporciona la mayor captura de  $\text{CO}_2$  por cada composito.

- v) **3  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$** : aquí, la captura superficial y volumétrica se presenta en las mismas temperaturas que en el composito  $2\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , siendo 380 y 650°C, respectivamente. Característicamente, se observa que la captura superficial es exactamente la misma que en el composito  $2\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , 6.38 % en peso, mientras que la captura volumétrica es más grande, hasta obtener un valor mayor cercano a cinco veces, 34.55 % en peso.
- VI) **4  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$** : el comportamiento de este composito es muy similar al  $3\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  tanto en cinética de reacción, en las temperaturas 380°C (con una captura superficial) y 650°C (con una captura volumétrica), como en el valor de *sorción* porcentual en peso, 8.41 y 33.62 %, respectivamente.

El hecho de que los compositos  $3\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  presenten propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  muy similares, puede significar que la celda cristalina del  $\text{CeO}_2$  está muy saturada de especies de Li introducidas en ella. Así, se determina un límite de cantidad de Li insertado al reactivo  $\text{CeO}_2$  a partir de la relación molar Li:Ce 6 : 1.

De igual manera, es importante explicar a detalle los termogramas obtenidos a partir de la captura de  $\text{CO}_2$  en una atmósfera a presiones parciales de  $\text{CO}_2-\text{N}_2$ , figura 4.3a, debido a que presentan características diferentes a las previamente explicadas. A continuación, se presenta una descripción detallada del proceso de *sorción* por cada composito estudiado con la finalidad de hacer una directa comparación entre los resultados obtenidos.

- i) **Mezcla “Mecánica”**: el termograma asociado a esta muestra presenta una reducción drástica tanto en la captura superficial, misma que inicia a 200°C, como en la captura volumétrica de  $\text{CO}_2$ , a 610°C, en comparación con los resultados obtenidos en los estudios en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ . Mientras que la captura superficial es menor al 2 % en peso, la captura volumétrica se redujo a la mitad del valor obtenido en la atmósfera saturada; es decir, cambió de 57.79 hasta 24.47 % en peso. Esto se debe a que hay un cantidad muy pequeña de  $\text{CO}_2$ , misma que está diluida en  $\text{N}_2$ , con la que el  $\text{Li}_2\text{O}$  contenido en el composito puede interactuar.

De igual manera, en los estudios de una atmósfera saturada se presenta un equilibrio químico en la reacción de acuerdo a la formación de carbonatos como resultado de la captura de CO<sub>2</sub>, siguiendo las reacciones químicas de las ecuaciones 1.1 y 3.1. En comparación, en una atmósfera a presiones parciales el equilibrio químico se ve afectado debido a la reducción al gas con el que reacciona el material. Es decir, la reacción está inducida en sentido inverso de manera que la generación de productos disminuye<sup>1</sup>. Así, en todos los análisis termogravimétricos a presiones parciales (CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>) se observará una disminución del peso porcentual asociado con la captura de CO<sub>2</sub> para cada uno de los materiales estudiados.

- II) **0.5 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>**: al igual que en el caso del termograma asociado a este composito obtenido a partir de la interacción con una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>, únicamente se observa una captura superficial a partir de los 380°C que aumenta gradualmente y en cantidades pequeñas hasta un valor de 1.43 % en peso. En este caso, al comparar las ganancias en peso debidas a la *sorción* de CO<sub>2</sub>, se encuentra una reducción a la mitad entre una atmósfera de  $P_{\text{CO}_2} = 1$  y una de  $P_{\text{CO}_2} = 0.20$  (resultado que concuerda con el principio de Le Châtelier).
- III) **Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>**: a partir de la introducción de iones de Li a la celda cristalina del CeO<sub>2</sub> con relación molar Li:Ce de 2 : 1, se observa una captura volumétrica significativa, con un valor mayor al doble en comparación con la captura superficial encontrada. La captura volumétrica se da a partir de los 610°C, siendo ésta la temperatura a la cual la muestra de referencia “Mecánica” presenta una captura del mismo tipo. Este resultado indica que la inserción de iones de Li en el CeO<sub>2</sub> no fue la suficiente como para provocar una difusión efectiva de iones de Li y oxígeno, y que la cantidad de Li<sub>2</sub>O en el composito tampoco contribuye de manera significativa a la *sorción*.
- IV) **2 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>**: un resultado muy característico que se observa en los termogramas de los compositos con relación molar mayor o igual a 4 : 1, es que la captura superficial en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> presenta valores mucho más grandes que los obtenidos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> (y en comparación con las demás atmósferas estudiadas, como se explicará más adelante). Este hecho está directamente relacionado con la presencia de Li<sub>2</sub>O en cada composito, puesto que a partir de la relación molar 4 : 1 la captura de CO<sub>2</sub> es mucho mayor, tanto a nivel superficial como volumétrico en comparación con los compositos de relación molar 1 : 1 y 2 : 1.

La captura volumétrica para este composito es poco menor que la captura superficial, siendo la primera con un valor de 21.28 y la segunda 10.89 % en peso, donde ambas se dan a las temperaturas de 380 y 650°C, respectivamente. Ambas temperaturas concuerdan con lo obtenido previamente en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

---

<sup>1</sup> Para explicar el efecto de un factor externo sobre una reacción química en equilibrio, Henry-Louis Le Châtelier propuso en 1884 que “cuando se presenta una perturbación externa (ya sea un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura) sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará a manera de cancelar parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcance una nueva posición de equilibrio.” [Callen, 1985].

- v) **3 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: en este composito, se observa una captura superficial mucho mayor en comparación con lo estudiado en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>, obteniendo 13.37 contra 6.38 % en peso, mientras que su captura volumétrica es mayor al doble que la superficial, con un valor de 28.50 % en peso ganado. Que la captura superficial en los compositos con relación molar mayor o igual a 4 : 1 sea mucho más significativa que incluso la volumétrica, indica que el poco CO<sub>2</sub> presente en la atmósfera interactúa directamente y en principio con la superficie de los materiales xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> y el Li<sub>2</sub>O en cada composito. La captura volumétrica se ve afectada debido a la densidad de la capa externa formada y a que no hay suficiente CO<sub>2</sub> para provocar procesos difusivos de gran escala en el volumen del material.
- VI) **4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: el termograma asociado a este material, muestra la mayor captura superficial encontrada en cualquiera de los compositos estudiados en las diversas atmósferas propuestas, con un valor de 26.73 % en peso. Incluso, esta captura es más de cuatro veces la captura obtenida en la muestra “Mecánica” en una atmósfera saturada (asociada directamente con el Li<sub>2</sub>O). Esto se debe a la poca cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera que reacciona químicamente de forma inmediata con el Li<sub>2</sub>O y la superficie del material, formando una densa capa externa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>. Dicha aglomeración en la capa externa provoca que la captura volumétrica sea menor al 20 % en peso de la captura superficial obtenida, al reducir la difusión de iones de Li y oxígeno del volumen hacia la superficie del material.

En el caso de los termogramas obtenidos a partir de la captura de CO<sub>2</sub> en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>, se observan comportamientos similares a los obtenidos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> en cuanto a la evolución conforme aumenta la temperatura, debido a que en ambos casos de estudio los compositos 2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, 3 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> y 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> presentan una captura superficial a 380°C y una captura volumétrica a partir de los 650°C. De igual manera, la captura volumétrica del composito 0.5 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> no es significativa debido a la pequeña cantidad de Li<sub>2</sub>O presente en el material (tanto como reactivo como dentro de la celda cristalina del CeO<sub>2</sub>). A partir del composito Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> se observa una captura volumétrica a la misma temperatura que la muestra de referencia “Mecánica” (siendo la misma que en el reactivo Li<sub>2</sub>O).

Los compositos xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> estudiados en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> muestran una ligera disminución de la captura total de CO<sub>2</sub> en peso porcentual con respecto a una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> y a una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>, siendo que para la relación molar 1 : 1 la disminución es de aproximadamente 2 %. Conforme aumenta la cantidad de Li en los compositos disminuye más la captura hasta llegar a la relación 8 : 1, con una disminución de aproximadamente cuatro puntos porcentuales. Más aun, la muestra “Mecánica” presenta una reducción muy cercana a la mitad del peso de captura de CO<sub>2</sub>.

Estas disminuciones en la captura pueden estar relacionadas con la presencia de vacancias de oxígeno en los compositos sintetizados provocadas por el cambio de estado de oxidación del Ce. Debido a que hay una deficiencia de oxígenos en los materiales y siendo que el gas que los rodea tiene un exceso de los mismos, se

presenta una compensación electrónica de estos átomos. Así, la difusión de oxígenos es menos eficiente, provocando que la difusión de iones de Li también sea menor y, por lo tanto, la captura disminuye gradualmente.

Por otro lado, los termogramas obtenidos a partir de la captura de CO<sub>2</sub> en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> muestran que en esta situación se obtienen los valores más pequeños como producto de la *sorción* de CO<sub>2</sub>. El desarrollo del proceso de *sorción* es el mismo que en las otras atmósferas estudiadas, presentando una captura superficial a 380°C y una captura volumétrica a partir de los 650°C para los compositos 2Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>, 3Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> y 4Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>. El composito 0.5Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> no presenta una captura volumétrica y el composito Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> tiene una captura volumétrica a la misma temperatura que el reactivo Li<sub>2</sub>O.

La razón de que la captura de CO<sub>2</sub> se vea reducida en esta atmósfera es que hay una menor cantidad de CO<sub>2</sub> que interactúa con cada uno de los materiales, en comparación con la atmósfera saturada, de acuerdo al principio de Le Châtelier. Además, la presencia de O<sub>2</sub> propicia una reducción en la deficiencia de oxígenos en los compositos, por lo que su difusión durante el proceso de *sorción* es menos eficiente. Por ello, es de esperar que los termogramas en la atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> tengan comportamientos similares a los obtenidos en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, con una reducción del peso porcentual dada en el intervalo de 1 a 6% en comparación a los resultados de la atmósfera saturada.

Teniendo como base los termogramas obtenidos y con la finalidad de representar las mejores atmósferas de captura de CO<sub>2</sub>, se presenta el siguiente orden de acuerdo a los valores porcentuales de peso obtenidos por cada uno de los compositos, ordenándolos de mayor a menor de acuerdo a la *sorción* presentada: a) atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>, b) presiones parciales de CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, c) presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> y d) presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

Particularmente, se observa que la mayor captura de CO<sub>2</sub> la presentaron los compositos 3Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> y 4Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>, con resultados muy similares de *sorción* con respecto a la variación de temperatura en las cuatro atmósferas estudiadas. Este resultado concuerda con la propuesta de que a partir de la relación molar Li:Ce de 6 : 1 se presenta un límite de cantidad de iones de Li que pueden inserir en la celda cristalina del CeO<sub>2</sub>.

También, la mezcla “Mecánica” muestra una súbita disminución en su captura de CO<sub>2</sub> en todas las atmósferas a presiones parciales. Esto se debe a que, si la cantidad del gas quimisorbido disminuye entonces la generación de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, consecuente del Li<sub>2</sub>O presente en la muestra, es menor en proporción porcentual de acuerdo al principio de Le Châtelier. En consecuencia, en las atmósferas con  $P_{CO_2} = 0.20$ , mismas que presentan la menor cantidad de CO<sub>2</sub> diluido con otros gases, se encuentran los valores más pequeños de captura por el cambio de equilibrio térmico de la reacción durante la captura del gas.

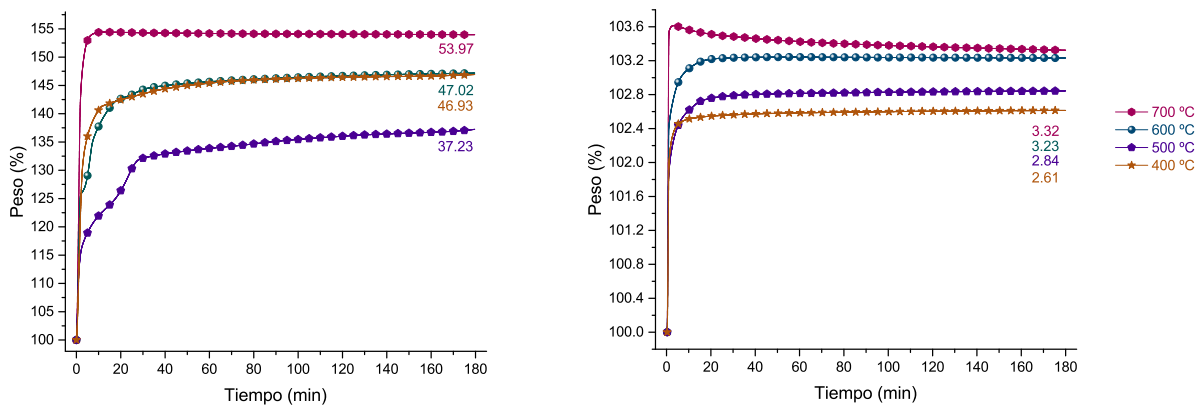


### 4.3. Análisis de captura en procesos isotérmicos

De acuerdo a los resultados mostrados en la sección 4.2, se realizaron estudios isotérmicos en un intervalo de 400 a 700°C en el que se encuentran los procesos de captura de CO<sub>2</sub> superficial y volumétrica. Más aun, debido a que la mayor captura de CO<sub>2</sub> se encuentra en las atmósferas saturada de CO<sub>2</sub> y a presiones parciales CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, y porque en esta última se observa una diferencia en el proceso de captura superficial y volumétrica con respecto a la temperatura en comparación a las demás atmósferas, los estudios isotérmicos se realizaron sobre estas dos atmósferas gaseosas. Además, cada medición inició hasta que el calentamiento del material llegó a la temperatura deseada y se desarrolló con flujo constante idéntico al utilizado en los estudios dinámicos.

#### 4.3.1. Atmósfera saturada de dióxido de carbono

Las temperaturas estudiadas por cada proceso isotérmico fueron 400, 500, 600 y 700°C, y los resultados se muestran en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6. A continuación, se presenta un análisis detallado de cada termograma pertenecientes a los compositos estudiados.



(a) Mezcla "Mecánica".

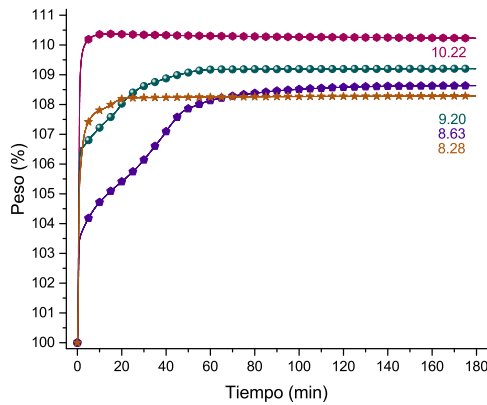
(b) Composito 0.5 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>.

Figura 4.4: Termogramas de estudios isotérmicos sobre los compositos  $xLi_2O-CeO_2$  sometidos a una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>. Los valores máximos de sorción de CO<sub>2</sub> se especifican por cada uno de los materiales.

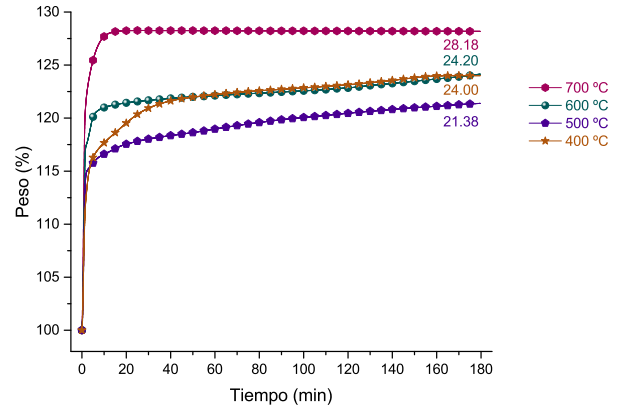
- 1) **Mezcla "Mecánica"**: en los termogramas obtenidos se observa que la captura de CO<sub>2</sub> a 400 y 600°C es muy similar en cuanto al porcentaje en peso máximo obtenido, siendo 46.93 y 47.02%, respectivamente. Esta similitud se relaciona con el hecho de que en ese intervalo de temperaturas ocurre una captura superficial de CO<sub>2</sub> constante que aumenta paulatinamente conforme cambia la temperatura.

Más aun, a 500°C se observa la menor ganancia porcentual en peso, con un valor de 37.23%, y una reacción química con respecto al tiempo diferente en relación con las demás temperaturas. Esto puede indicar que a esta temperatura

se produce un mayor número de fracturas en la superficie del material y, a la vez, se da inicio a procesos de difusión del Li y oxígeno del volumen del material a la superficie. Específicamente, a 700°C se obtiene la mayor captura de CO<sub>2</sub>, comportamiento esperado de acuerdo a los termogramas presentados previamente durante el estudio de procesos dinámicos, con un valor de 53.97% en peso y como consecuencia de una captura volumétrica de todo el material.

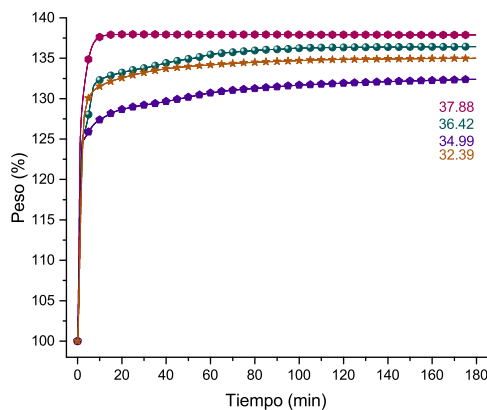


(a) *Composito Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>.*

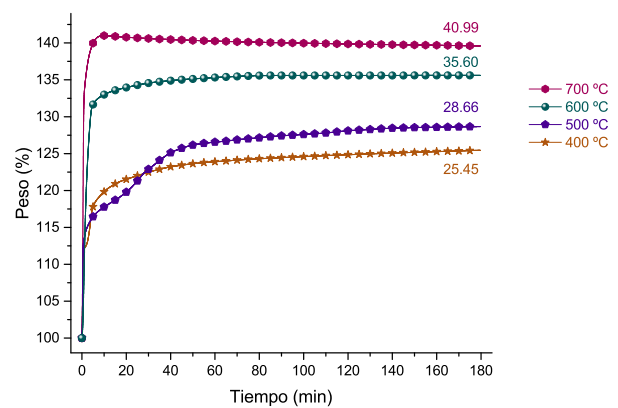


(b) *Composito 2 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>.*

Figura 4.5: Termogramas de estudios isotérmicos sobre los compositos  $xLi_2O-CeO_2$  sometidos a una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>. Los valores máximos de sorción de CO<sub>2</sub> se especifican por cada uno de los materiales.



(a) *Composito 3 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>.*



(b) *Composito 4 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>.*

Figura 4.6: Termogramas de estudios isotérmicos sobre los compositos  $xLi_2O-CeO_2$  sometidos a una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>. Los valores máximos de sorción de CO<sub>2</sub> se especifican por cada uno de los materiales.

II) 0.5Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>: para este composito, los valores porcentuales de peso máximos asociados a la captura de CO<sub>2</sub> son menores al 4% debido a que la cantidad

de Li<sub>2</sub>O, tanto en la superficie del material como dentro del CeO<sub>2</sub>, es muy pequeña. Los valores porcentuales de captura aumentan conforme aumenta la temperatura de estudio, siendo 3.32 % en peso para 400°C, 3.23 % en peso para 500°C, 2.84 % en peso para 600°C y 2.61 % en peso para 700°C. En los casos a 400 y 700°C se observa una captura máxima en los primeros 10 min, mientras que a 500 y 600°C la captura total se da hasta los 20 min. Esto implica que durante los procesos completos de captura superficial y volumétrica, a 400 y 700°C, respectivamente, la rapidez de reacción química es mayor en comparación a las temperaturas de 500 y 600°C, en donde se encuentra la transición de una captura superficial a una difusión de Li y oxígeno para llevar a cabo una captura volumétrica.

En el termograma obtenido a 700°C, como en todos los consecuentes termogramas a la misma temperatura para los demás compositos, se observa un proceso de sinterización durante los primeros 10 min en forma de una ligera pérdida porcentual del peso ganado durante la captura de CO<sub>2</sub>. Lo anterior, se debe a que a partir de esa temperatura una cantidad significativa de Li<sub>2</sub>O, y parte del Li que se encuentra dentro de la celda del CeO<sub>2</sub> empieza a sublimarse. Más aun, a esta temperatura también se presenta un proceso de descomposición del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>2</sup> en donde el CO<sub>2</sub> capturado empieza a ser liberado del material en forma de gas y el peso porcentual de *sorción* ganada disminuye.

- III) **Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: en este caso, se observa que a 400 y 500°C el valor porcentual final de captura de CO<sub>2</sub> es muy parecido, siendo 8.28 y 8.63 % en peso, respectivamente. Sin embargo, el proceso de reacción es muy diferente ya que a 500°C la *sorción* del gas se da entre los primeros 10 y 60 min en el estudio isotérmico. Más aun, el termograma asociado a esta temperatura muestra claramente una conjunción de procesos superficiales y volumétricos en el intervalo temporal señalado asociado a la creación de la capa externa del material y la difusión de iones de Li y oxígeno.

A partir de los 600°C, con una captura de 9.20 % en peso, la reacción es más estable, prevaleciendo los procesos volumétricos en comparación a los superficiales (de acuerdo a lo mostrado en la figura 4.2a). En consecuencia, aumenta el valor porcentual en peso de captura de CO<sub>2</sub>, hasta llegar a un valor máximo de *sorción* de 10.22 % a 700°C.

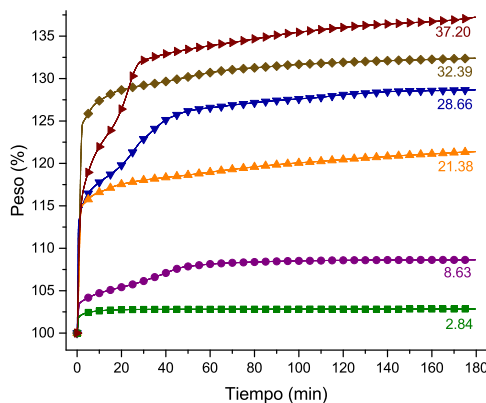
- IV) **2Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: al igual que en otros compositos, se observa que el valor máximo porcentual de peso asociado a la captura de CO<sub>2</sub> a 400 y 600°C es muy similar, siendo 24.00 y 24.20 %, respectivamente. En este caso, la *sorción* a 400°C es mucho más lenta y compleja que a 600°C, y se debe a una posible reducción de fracturas en la superficie del material estudiado. Por otro lado, a 500°C se observa, en este composito y en la mayoría de los demás estudiados a la misma temperatura, la menor captura de CO<sub>2</sub> obtenida, con un valor de 21.38 % en peso. La razón de esto se relaciona con la formación de un menor número de fracturas en el material a esta temperatura o que las mismas son cubiertas

<sup>2</sup> De acuerdo con los análisis de Yoon et al., el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> descompone a partir de los 600°C dando paso a la liberación de CO<sub>2</sub> y la obtención de Li<sub>2</sub>O sólido residual [Yoon et al., 2017].

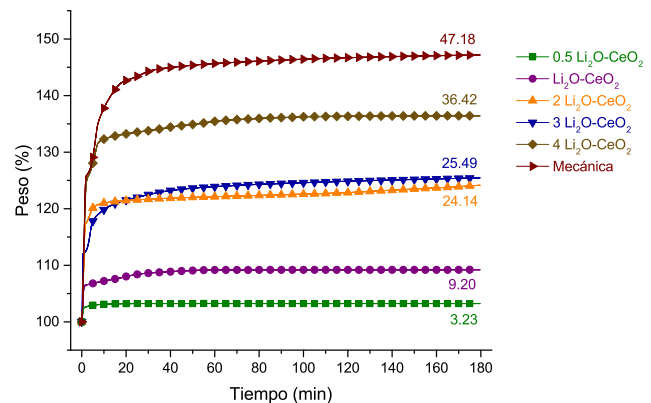
rápidamente por la capa externa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> formada, disminuyendo la captura superficial y fomentando a la lenta difusión de iones de Li y oxígeno.

De igual manera, a 700°C se presenta la *sorción* máxima del gas durante los primeros 10 min, con un valor de 28.18 % en peso, y con una ligera sinterización que aumenta de valor porcentual en peso conforme aumenta la cantidad molar de Li en cada uno de los compositos.

- v) **3 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: como en varios de los demás compositos estudiados, la captura de CO<sub>2</sub> a 500°C muestra el valor porcentual en peso más pequeño, siendo 32.39 %. De igual manera, a 400 y 600°C se observa una captura similar tal que 34.99 y 36.42 % en peso, respectivamente, siendo mayor el valor a más temperatura utilizada. Particularmente, ninguno de los termogramas asociados a este composito muestra un proceso de *sorción* variante entre las diferentes temperaturas estudiadas. Así, de manera general y con excepción de la temperatura a 600°C, durante los primeros 10 min la captura de CO<sub>2</sub> llega a su valor máximo. La captura máxima en el composito se da a 700°C, con un valor de 37.88 % en peso.
- vi) **4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: caso interesante en los termogramas obtenidos para este composito durante los estudios isotérmicos es que, la menor captura de CO<sub>2</sub> se obtuvo a 400°C, con un valor de 25.45 % en peso. Posteriormente siguió el valor porcentual en peso a 500°C, siendo 28.66 %, con una cinética de reacción química diferente a otras temperaturas durante los primeros 40 min. Luego, a 600°C siguió la *sorción* con un valor de 35.60 % en peso, hasta llegar a una captura máxima a 700°C de 40.99 % en peso. Con excepción a 500°C, todas las capturas del gas se llevaron a cabo durante los primeros 10 min, con una rapidez mayor en comparación con la transición de captura superficial a volumétrica observada a 500°C.



(a) Proceso isotérmico a 500°C.



(b) Proceso isotérmico a 600°C.

Figura 4.7: Termogramas de estudios isotérmicos a dos temperaturas específicas sobre los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  sometidos a una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>. Los valores máximos de sorción de CO<sub>2</sub> se especifican por cada uno de los materiales.

De acuerdo a los termogramas descritos, se observa que conforme aumenta la cantidad de Li en los compositos varía el proceso de captura de CO<sub>2</sub> con respecto al tiempo, siendo que a 500°C se presenta un proceso de *sorción* compuesto asociado a la transición de una captura superficial a una volumétrica (figura 4.7a). Incluso, en los estudios isotérmicos a 600°C también puede observarse una menor variación en la reacción durante captura en los primeros 20 min hasta llegar a una estabilidad de *sorción* (figura 4.7b).

Lo anterior se debe a que la *sorción* del gas a 600°C se da mayormente de forma volumétrica para esta temperatura, mientras que las fracturas generadas durante los primeros momentos de captura (de acuerdo a la sección 1.3.2) son cubiertas por la capa externa de CeO<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a partir de los 500°C, lo que genera que la captura superficial ya no sea efectiva.

Finalmente, a partir de las figuras 4.4, 4.5 y 4.6, se observa que a las temperaturas de 400 y 700°C, la captura de CO<sub>2</sub> se da, de manera general, durante los primeros 10 min (siendo el composito 2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> un caso excepcional). Después de los 80 min muestran los termogramas una estabilidad en donde la captura no varía significativamente en un intervalo de  $\pm 2\%$ .

### 4.3.2. Atmósfera a presiones parciales de dióxido de carbono

Como se observó en la sección 4.2, el composito 0.5 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> tiene una captura de CO<sub>2</sub> muy pequeña por lo que no se midió al momento de realizar los estudios isotérmicos a distintas temperaturas bajo presiones parciales de  $P_{\text{CO}_2} = 0.20$ ,  $P_{\text{N}_2} = 0.80$ . Tampoco se tomó en consideración para los estudios isotérmicos en dichas presiones parciales a la muestra “Mecánica” debido a que únicamente se utilizó como referencia en los estudios dinámicos e isotérmicos en atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> para comparar las mediciones directamente con el Li<sub>2</sub>O.

En las figuras 4.8 y 4.9, se observan los termogramas asociados a las mediciones isotérmicas a presiones parciales. A continuación, se presenta un análisis detallado de cada termograma pertenecientes a los compositos estudiados.

- I) **Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: los termogramas asociados a este composito muestran que la captura de CO<sub>2</sub> en todas las temperaturas estudiadas es menor que el 1 % de peso sorbido. Particularmente, a 600°C se observa una desorción de 0.19 % asociada a la liberación de algunas partículas de agua o especies externas al material estudiado. En las temperaturas 400, 500 y 700°C se observa una captura del gas en los primeros 10 min, manteniéndose la *sorción* conforme pasa el tiempo. Más aun, el valor porcentual en peso de captura de CO<sub>2</sub> máximo se encontró a 700°C, siendo éste 0.75 %. Además, se observa que en todos los casos el proceso de reacción química es la misma y que la captura, a excepción de los 600°C, crece conforme aumenta la temperatura.
- II) **2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: en este caso, se observa claramente que conforme aumenta la temperatura de medición aumenta la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado en porcentaje de peso total. Siendo que la captura a 400°C fue de 7.41 %, a 500°C fue de

8.85 %, a 600°C fue de 9.53 % y a 700°C fue de 11.20 %. Característicamente, a 400 y 600°C se obtiene una captura máxima en los primeros 5 min, mientras que a 700°C la *sorción* máxima se encuentra hasta los primeros 10 min. Al igual que en los termogramas característicos de las mediciones de procesos isotérmicos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>, a 500°C se observa un cambio asociado a la transición de la captura superficial a la volumétrica.

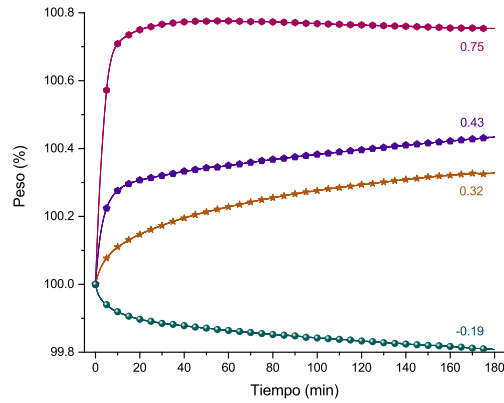
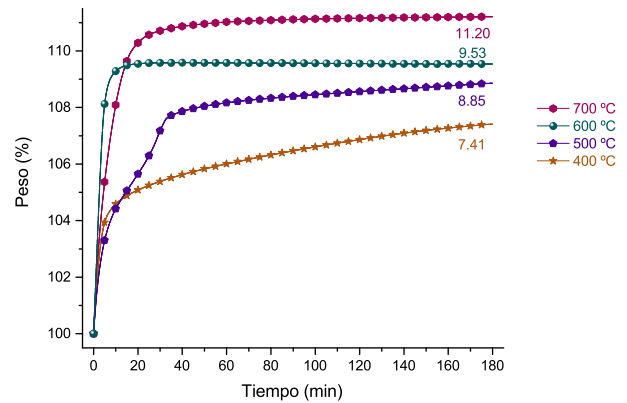
(a) *Composito Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.*(b) *Composito 2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.*

Figura 4.8: Termogramas de estudios isotérmicos sobre los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  sometidos a una atmósfera de presiones parciales tal que CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20 – 80 %). Los valores máximos de sorción de CO<sub>2</sub> se especifican por cada uno de los materiales.

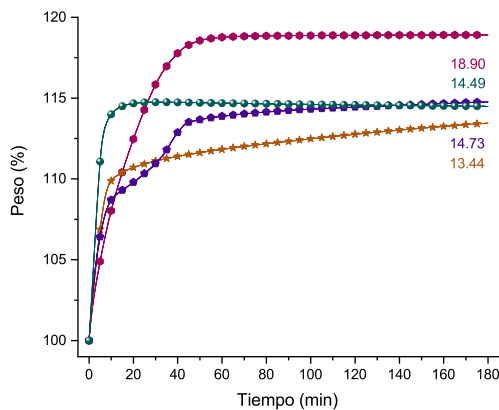
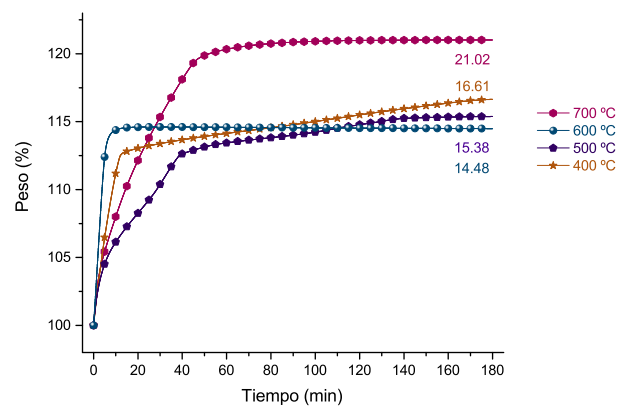
(a) *Composito 3 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.*(b) *Composito 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.*

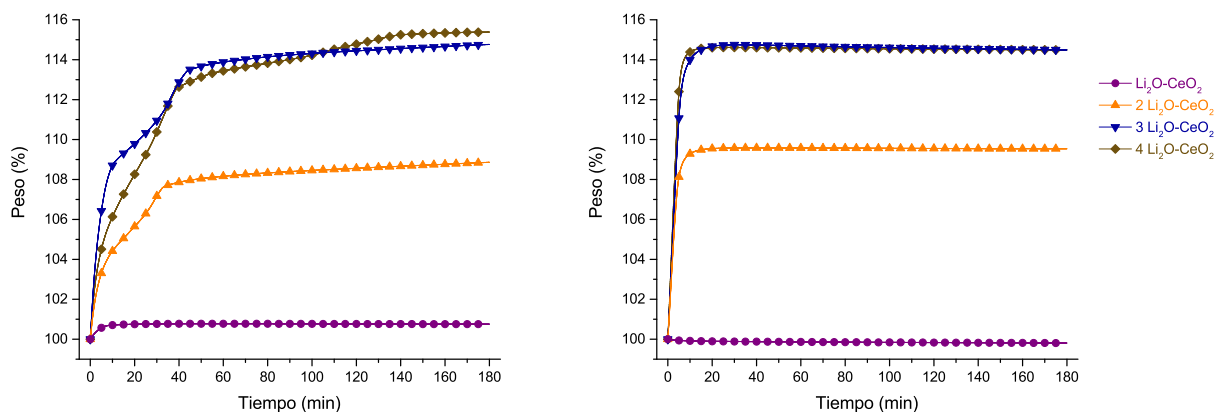
Figura 4.9: Termogramas de estudios isotérmicos sobre los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  sometidos a una atmósfera de presiones parciales tal que CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20 % – 80 %). Los valores máximos de sorción de CO<sub>2</sub> se especifican por cada uno de los materiales.

III) **3Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: se observa que, si bien la captura de CO<sub>2</sub> a 700°C muestra el valor porcentual en peso más alto, siendo 18.90 %, la *sorción* máxima se da

hasta los primeros 40 min. En comparación, las capturas a 400°C muestra una *sorción* máxima en los primeros 10 min, siendo 13.44 % en peso. Más aun, las capturas máximas de CO<sub>2</sub> tanto a 500 como a 600°C son prácticamente las mismas, con valores de 14.49 y 14.73 % en peso, respectivamente, aunque a tiempos menores a los 80 min, la isoterma a 600°C muestra capturas superiores a las obtenidas a 500°C.

- IV) **4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>**: de todos los compositos, temperaturas y atmósferas estudiadas en procesos isotérmicos, la captura a 700°C en este composito muestra ser la de *sorción* porcentual máxima, de 21.02 % en peso. Además, a 500°C se observa que el proceso de captura tiene la evolución más lenta, lo cuál se debe a que al haber una menor cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera que rodea al material, el proceso de difusión de iones de Li y oxígeno es mucho más lenta que en el caso de una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>. En el caso de las capturas máximas del gas a 400 y 600°C, siendo 16.61 y 14.48 % en peso, respectivamente, se dan durante los primeros 10 min. También, como en los demás compositos, a 500°C se observa una captura de 15.38 % en peso con una proceso de reacción diferente a las demás temperaturas.

De acuerdo a los termogramas descritos, también se observa que conforme aumenta la cantidad de Li en los compositos varía la reacción química durante el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. A 500°C se presenta una *sorción* compuesta asociada a la transición de una *sorción* superficial a una volumétrica (figura 4.10a) y a 600°C se observa una desorción pequeña caracterizada por una disminución de aproximadamente el 2 % del peso total ganado (figura 4.10b).



(a) Proceso isotérmico a 500°C.

(b) Proceso isotérmico a 600°C.

Figura 4.10: Termogramas de estudios isotérmicos a dos temperaturas específicas sobre los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  estudiados en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> (20 % – 80 %). Los valores máximos de *sorción* de CO<sub>2</sub> se especifican por cada uno de los materiales.

Comparando los resultados de los compositos Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, 2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, 3 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> y 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, en las atmósferas saturada de CO<sub>2</sub> y a presiones parciales de CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>, se encuentran diferencias de captura a 700°C (debido a que es la temperatura en donde se encuentra una mayor *sorción* del gas), mismas que se muestran

en la tabla 4.2. Así se observa que, de manera general, hay una disminución en la captura de CO<sub>2</sub> en una atmósfera a presiones parciales con respecto a la saturada asociada a una menor cantidad de gas presente, lo que fomenta a una captura más lenta.

Un detalle interesante es que, de acuerdo a los termogramas obtenidos, se observa que los procesos isotérmicos a 700°C vuelven a presentar las capturas de CO<sub>2</sub> máximas obtenidas por cada composito pero no se presentan procesos de sinterización en comparación con el caso de los estudios isotérmicos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

*Tabla 4.2: Comparación de los valores de mmol de CO<sub>2</sub> asociados al porcentaje en peso ganado en la captura de CO<sub>2</sub> en una atmósfera saturada del gas y en una a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, en procesos isotérmicos a 700°C.*

mmol de CO <sub>2</sub> equivalentes al % de peso de captura de CO <sub>2</sub>			
Composito	Saturada (A)	CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (B)	Diferencia porcentual entre A y B
Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	2.32	0.09	96.2 %
2 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	6.39	2.54	61 %
3 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	8.61	4.29	51 %
4 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	9.31	4.77	49 %

### 4.3.3. Cinética de reacción durante los procesos isotérmicos

Con la finalidad de estudiar el comportamiento cinético durante las reacciones químicas isotérmicas llevadas a cabo durante la captura de CO<sub>2</sub>, se obtuvieron las constantes de rapidez de reacción<sup>3</sup> y la energía de activación correspondiente para cada composito.

Para describir una reacción química en función de la rapidez con la que los reactivos se convierten en los materiales producto, llamada “rapidez de reacción  $\kappa$ ”, se utiliza una ecuación de rapidez de reacción que relaciona cualesquiera especies químicas  $A$ ,  $B$  y  $C$ , tal que [Muller, 1994]:

$$r = \kappa[A]^x[B]^y[C]^z \quad (4.1)$$

donde  $x$ ,  $y$ ,  $z$  denotan los órdenes de reacción por cada especie. Generalmente, cuando la concentración de las especies tiene un menor efecto de unas sobre otras, se considera un análisis de orden cero de reacción, tal como se muestra en la ecuación 4.2; mientras que al trabajar con una especie que se encuentra en exceso y afecta directamente a las demás especies, se considera un análisis de primer orden de reacción, tal como se muestra en la ecuación 4.3 [Levine, 2008].

$$[D]_t = \kappa t + [D]_0 \quad (4.2)$$

<sup>3</sup> Es necesario precisar que no se calcula una “velocidad de reacción” sino una “rapidez de reacción” debido a que la dirección de reacción que se estudia es de la transformación de los reactivos a los productos y no en sentido contrario.



$$\ln[D]_t = -\kappa t + \ln[D]_0 \quad (4.3)$$

donde  $D$  es la especie producto de la reacción química. Para este trabajo, se considera que las especies químicas a estudiar son los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y el gas  $\text{CO}_2$  con el que interactúan.

Por otro lado, la energía de Gibbs de activación describe la energía necesaria para que haya una transición de estado de los reactivos y se lleve a cabo la reacción química esperada [Muller, 1994]. Dado que la energía de Gibbs de activación está representada como  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ , la ecuación de Eyring relaciona a estas energías con la constante de rapidez de reacción  $\kappa$  de la siguiente manera:

$$\kappa = \frac{K k_B T}{h} e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} = \frac{K k_B T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \quad (4.4)$$

donde  $k_B = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  es la constante de Boltzmann,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  es la constante de Planck y  $K$  es el coeficiente de transmisión del medio en el que se lleva a cabo la reacción química. De esta manera, acomodando términos y obteniendo tanto la entalpía como la entropía de activación, es posible describir la energía de la reacción química estudiada (ecuación 4.5), a partir de la siguiente relación lineal:

$$\ln\left(\frac{\kappa}{T}\right) = \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{K k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (4.5)$$

donde  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  es la constante de los gases ideales,  $\Delta H^\ddagger$  es la entalpía de activación y  $\Delta S^\ddagger$  es la entropía de activación. Así, la ecuación 4.5 permite obtener las energías de activación durante la captura de  $\text{CO}_2$  por cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ .

Para estudiar la cinética de reacción en procesos de captura de  $\text{CO}_2$ , de manera general se reporta únicamente la entalpía de activación debido a que ésta señala la dependencia del material a la temperatura para llevar a cabo la reacción química en un determinado intervalo de temperaturas. No se toma en consideración la entropía de activación puesto que el intervalo de mediciones se realiza a temperaturas altas y no es posible generalizar la reacción para cualquier otro valor [Avalos-Rendón et al., 2012], [Pfeiffer et al., 2006] y [Lara-García et al., 2017].

Cabe destacar que, como parte de un análisis de cinética de reacción química más profundo en estudios de captura de  $\text{CO}_2$  bajo presiones parciales, se utilizaron otros ajustes matemáticos tales como: modelo de doble exponencial [Alcérreca-Corte et al., 2008] y [Rodríguez-Mosqueda and Pfeiffer, 2010], modelo de Jander [Jander, 1927] y [Fujishiro et al., 2012], y el modelo de Jander-Zhang [Zhang et al., 2017] y [Zhang et al., 2019]. En todos los casos, los resultados no fueron satisfactorios puesto que los valores simulados no concuerdan con los valores experimentales obtenidos. Es decir, los coeficientes de determinación  $R^2$  entre las simulaciones y las mediciones fueron  $R^2 \approx 0$ . En consecuencia, debido a que los ajustes por orden cero son mejor cuantificables, son que se presentan en la sección 4.3.3.2.

#### 4.3.3.1. Atmósfera saturada de dióxido de carbono

A partir de la implementación de la ecuación 4.3, representativa del modelo de ecuación de rapidez de primer orden, las constantes de rapidez correspondientes a los estudios isotérmicos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> se observan en el tabla 4.3, mientras que sus correspondientes coeficientes de determinación  $R^2$  se muestran en el anexo C.

Tabla 4.3: Constantes de rapidez de reacción  $\kappa$  obtenidas a partir del modelo de orden 1 para cada uno de los compositos estudiados en procesos isotérmicos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

Composito	400°C	500°C	600°C	700°C
	[ $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ]	[ $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ]	[ $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ]	[ $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ]
0.5 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	5.07	6.11	6.90	10.37
Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	6.47	4.50	7.69	9.71
2 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	5.08	4.98	6.46	10.09
3 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	3.53	4.46	4.99	8.16
4 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	3.05	8.99	8.48	20.23
Mecánica	3.66	4.71	4.87	8.55

Las constantes de rapidez obtenidas no muestran en la mayoría de los casos una evolución paulatina conforme aumenta la temperatura o la cantidad de Li en cada composito. Al comparar directamente los valores encontrados en la tabla 4.3, se observa que la captura volumétrica (a partir de los 600°C) es más rápida que la superficial (a partir de los 400°C). Particularmente, los valores de rapidez de reacción mayores encontrados son a 700°C; incluso, para los compositos 0.5 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, 2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> y 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, se observa un cambio de orden de magnitud a un valor mayor en comparación con las demás constantes de rapidez.

Retomando lo mencionado en la sección 4.3.1, a temperaturas de 400 y 600°C se observan valores porcentuales de peso ganado asociados a la captura de CO<sub>2</sub> cercanos. Sin embargo, se puede ver que la rapidez de reacción por cada temperatura no es la misma por cada composito, siendo que se encuentran valores más grandes para el composito 2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> que para el 3 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.

A 500°C, los compositos Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, 2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, 3 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> y la muestra “Mecánica” presentan constantes  $\kappa$  muy similares, lo que puede estar asociado al hecho de que en los termogramas asociados a los procesos isotérmicos estudiados se encuentra una variación en la cinética de la captura debido al paso de una *sorción* superficial a una volumétrica. Esto significa que la transición de la captura superficial a la volumétrica, el cubrimiento de las fracturas superficiales por el crecimiento de la capa externa generada de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>, y la difusión continua de iones de Li y oxígeno ocurre de manera similar para cada composito.

Por otra parte, a partir de la ecuación 4.5, se grafican los valores de rapidez de reacción encontrados en la tabla 4.3 (figura 4.11) y así se obtienen únicamente las entalpías de activación por cada composito a partir de la pendiente de las rectas

asociadas a cada composito, mismas que se muestran en la tabla 4.4 (sus correspondientes valores de error  $R^2$  se muestran en el anexo C).

De manera general, la tabla 4.4 muestra, a excepción del composito Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, que conforme aumenta la cantidad de Li en los compositos hay una mayor dependencia de la reacción química con respecto a la temperatura utilizada. Es decir, entre mayor cantidad de Li, su difusión, junto con la de iones de oxígeno, necesita más energía para que se lleve a cabo la *sorción* química con el CO<sub>2</sub>.

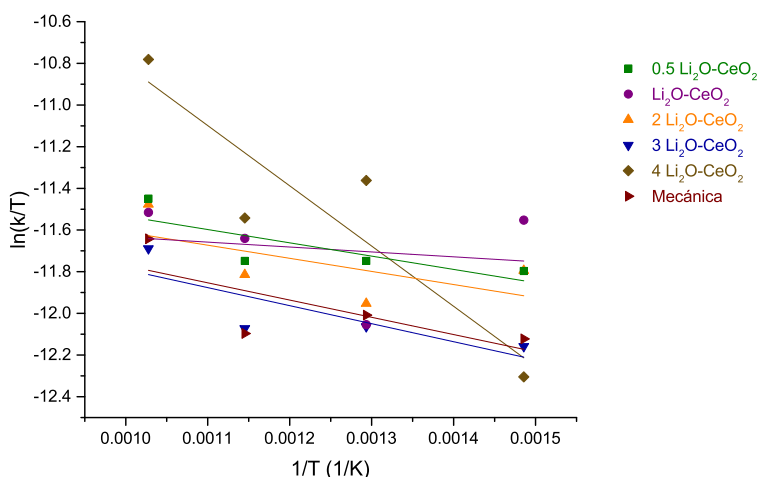


Figura 4.11: Entalpías de activación obtenidas a partir de las constantes de rapidez de reacción de orden 1 encontradas y el uso de la ecuación de Eyring, en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

Tabla 4.4: Entalpías de activación obtenidas a partir de los ajustes lineales mostrados en la figura 4.11.

Composito	$\Delta H^\ddagger$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
0.5 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	5.31
Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	1.96
2 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	5.23
3 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	7.19
4 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	24.04
Mecánica	6.88

Comparando directamente a la muestra “Mecánica” con los compositos xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, se observa que el Li<sub>2</sub>O necesita una menor energía para capturar CO<sub>2</sub>, en el intervalo de temperaturas de 400 a 700°C, en comparación con el CeO<sub>2</sub> dopado con Li. Este resultado es esperado puesto que la difusión de los iones de Li es mucho menos eficiente cuando están insertados en una celda cristalina de un material que no captura CO<sub>2</sub> a cuando pueden moverse libremente por todo el bulto del material Li<sub>2</sub>O.

Específicamente, se observa que en el composito 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> la entalpía de activación es muy diferente a las obtenidas en los demás compositos. Esto se relaciona

con el hecho de que la constante  $\kappa$  obtenida para ese composito a una temperatura de 700°C presenta el valor de constante  $\kappa$  más grande obtenido, mismo que es muy diferente a las constantes obtenidas para el mismo composito en las otras temperaturas.

#### 4.3.3.2. Atmósfera a presiones parciales de dióxido de carbono

Considerando el modelo de ecuación de rapidez de orden cero, las constantes de rapidez correspondientes a los estudios isotérmicos obtenidos para una atmósfera de presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20 – 80 %) se observan en el tabla 4.5, mientras que sus correspondientes coeficientes de determinación  $R^2$  se muestran en el anexo C.

*Tabla 4.5: Constantes de rapidez de reacción  $\kappa$  obtenidas a partir del modelo de orden 0 para cada uno de los compositos estudiados en procesos isotérmicos en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.*

Composito	400°C	500°C	600°C	700°C
	[ $\times 10^{-4}$ s <sup>-1</sup> ]	[ $\times 10^{-4}$ s <sup>-1</sup> ]	[ $\times 10^{-4}$ s <sup>-1</sup> ]	[ $\times 10^{-4}$ s <sup>-1</sup> ]
Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	0.6	0.2	1.3	–
2 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	7.3	5.5	4.9	8.4
3 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	0.5	5.5	6.5	7.3
4 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	5.7	4.3	4.6	7.0

Al igual que en la sección 4.3.3.1, en la tabla 4.5 no se observa una relación directa entre la rapidez de reacción con respecto al aumento de temperatura o la variación de la relación molar Li:Ce. Más aun, en la mayoría de los compositos se encuentra que la captura volumétrica es más rápida que la captura superficial. Particularmente, los compositos 2 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> y 4 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> presentan una rapidez de reacción mayor a 400°C que a 500 y 600°C. Este comportamiento es diferente en comparación a los estudios isotérmicos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> ya que una menor cantidad del gas a sorber (por estar en presiones parciales) fomenta a la interacción más directa y eficiente entre éste y el material.

Si se comparan los valores de las constantes  $\kappa$  obtenidas tanto para una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> como para una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, se observa que en el segundo caso hay una disminución de un orden de magnitud en cada composito estudiado. Incluso, en el composito Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> se observa una disminución en dos órdenes de magnitud en todas sus temperaturas asociada a la poca captura de CO<sub>2</sub> encontrada en los termogramas de la figura 4.8a.

El hecho de que se presenta una reducción en el orden de magnitud para las constantes de rapidez de reacción está asociado a que es más lento el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> por cada material en una atmósfera a presiones parciales de este gas debido a la variación en el equilibrio químico de acuerdo al principio de Le Châtelier, como se mencionó en la sección 4.2.

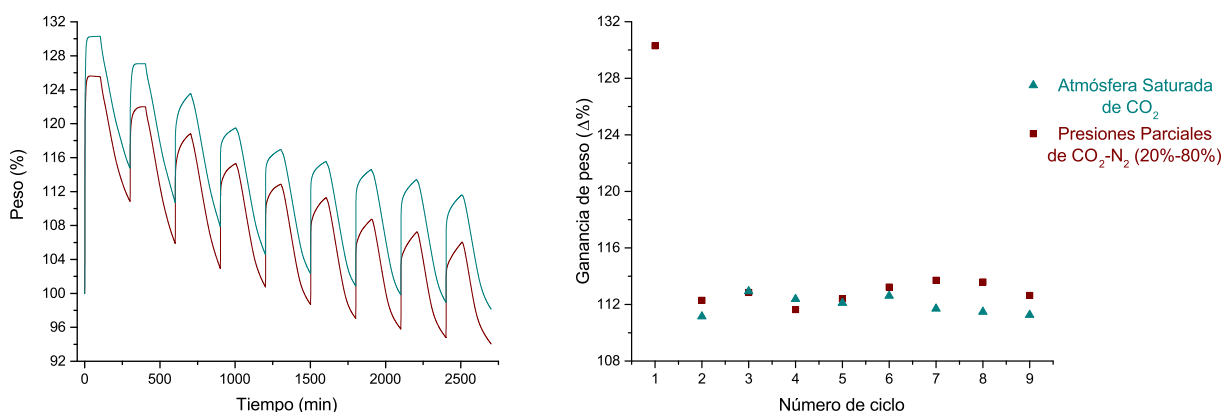
También, a 500°C se encuentran valores de rapidez de reacción similares para todos los compositos, exceptuando al Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> previamente explicado. Especialmente, se observa que las constantes  $\kappa$  a 500°C tanto para una atmósfera saturada

de CO<sub>2</sub> como en una a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> tienen valores muy cercanos, mismos que están en un intervalo de 4.3 hasta 5.5 s<sup>-1</sup>. Con esto se reitera la idea de que a 500°C el proceso de captura es similar para todos los compositos y en las diferentes atmósferas estudiadas.

Por otro lado, al momento de calcular los valores correspondientes a la entalpía de activación para los estudios en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, se encontró que el modelo de Eyring no puede ser utilizado para describir las reacciones químicas de captura de CO<sub>2</sub> en una atmósfera a presiones parciales, debido a que los coeficientes de determinación  $R^2$  al aplicar la ecuación 4.5 eran  $\ll 1$ . Por esta razón, no se presentan dichos resultados.

#### 4.4. Procesos cíclicos de captura de dióxido de carbono

Para estudiar la ciclabilidad de los materiales propuestos como captadores de CO<sub>2</sub>, se decidió trabajar con el composito 4 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> puesto que presentó una mayor captura de acuerdo a los resultados de las secciones 4.2 y 4.3. Este composito se evaluó en nueve procesos continuos de *sorción* y desorción, siendo ambos procesos a una temperatura de 700°C (donde se presenta la mayor captura de CO<sub>2</sub>) y con tiempos de *sorción* de 100 min y de desorción de 200 min. Las atmósferas utilizadas son las mismas en las que se evaluaron los procesos isotérmicos, en una saturada de CO<sub>2</sub> y otra a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (sección 4.3). En consecuencia, los termogramas obtenidos durante los procesos de ciclabilidad del material estudiado se muestran en la figura 4.12a.



(a) Termogramas de estudios de captura cíclica continua.

(b) Estabilidad de captura de CO<sub>2</sub> durante nueve ciclos de sorción-desorción.

Figura 4.12: Termogramas y estabilidad de captura de CO<sub>2</sub> sobre el composito Ce(Li<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> y en una atmósfera de presiones parciales tal que CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20 – 80 %).

En la tabla 4.6 se presenta cada proceso de *sorción* en cuanto al porcentaje de peso ganado y se observa que el primer ciclo medido presenta un valor mucho más

grande de peso porcentual ganado debido a que se realiza una *sorción* tanto superficial como volumétrica, siendo éste 30.30 % en peso para una atmósfera saturada y 25.62 % en peso para una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. En los subsecuentes ciclos la *sorción* obtenida corresponde únicamente a una captura de CO<sub>2</sub> volumétrica debido a que todo el Li<sub>2</sub>O presente en los compositos se carbonata de acuerdo a la ecuación 3.1 y no puede aportar más a la *sorción*. Estos resultados se respaldan en la sección 4.5 subsecuente.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que del primer al segundo ciclo hay una disminución porcentual de captura de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 59 % para una atmósfera saturada del gas y 56 % en un atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. A partir del tercer ciclo, la quimisorción de CO<sub>2</sub> se mantiene estable y continua en un intervalo porcentual de  $\pm 1.6$  % de variación para una atmósfera saturada y de  $\pm 1.3$  % para la atmósfera a presiones parciales. Que en el primer ciclo se observe una desorción valor de la mitad de la *sorción* del gas implica que la rapidez con la que el material desorbe es lenta y paulatina. Mientras que la captura de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo en pocos minutos, en más de tres horas y media se desorbe sólo la mitad del gas capturado. Después del segundo ciclo de captura de CO<sub>2</sub> se estabiliza el porcentaje de peso de captura por cada ciclo de *sorción*-desorción debido a que únicamente se tiene a la solución sólida xLi<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> y al reactivo Li<sub>2</sub>O actuando como captos del gas.

Analizando directamente los resultados de la tabla 4.6, se encuentra que la diferencia en eficiencia entre la captura de CO<sub>2</sub> en una atmósfera saturada o en una atmósfera de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> es muy pequeña, siendo que la primera *sorción*, en promedio, captura 3 % más en peso ganado (figura 4.12b). Por lo mismo, el composito 4Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> tiene un buen comportamiento de captura de CO<sub>2</sub> en distintas presiones parciales.

Tabla 4.6: Ganancia porcentual de peso obtenida por cada ciclo tanto para una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> como en una atmósfera de presiones parciales tal que CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20 – 80 %)

<b>% de peso de captura de CO<sub>2</sub> por cada ciclo</b>		
<b>Número de ciclo</b>	<b>Atmósfera saturada de CO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.20, P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0.80</b>
1	30.30	25.62
2	12.29	11.15
3	12.85	12.93
4	11.64	12.38
5	12.41	12.11
6	13.23	12.61
7	13.71	11.70
8	13.59	11.48
9	12.64	11.26

En cuanto a la estabilidad de captura, la figura 4.12a muestra que hay una disminución de la captura conforme avanza el número de ciclos medidos con respecto al valor inicial obtenido en el primer ciclo. Esto se debe a que se presenta un proceso de desactivación en el que hay una descomposición térmica en los materiales. Una

razón de esta situación es que el Li<sub>2</sub>O sublima a partir de los 720°C [Mosqueda et al., 2006], y siendo que la temperatura durante todos los procesos cíclicos es de 700°C, entonces es posible que se presente la descomposición paulatina de los compositos xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> [Pfeiffer, 2010].

## 4.5. Cambios estructurales y microestructurales como consecuencia de la captura de dióxido de carbono

Una vez determinadas las propiedades de captura de CO<sub>2</sub> de los compositos xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, se analizaron los materiales producto de cada medición para determinar y caracterizar algún cambio en su estructura cristalina o microestructura. Los estudios fueron realizados sobre los productos de los experimentos dinámicos y de los experimentos isotérmicos a 600°C, ambos, tanto en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> como en una atmósfera a presiones parciales de  $P_{\text{CO}_2} = 0.20$ ,  $P_{\text{N}_2} = 0.80$ .

Se estudiaron los productos de las isothermas a 600°C debido a que esta temperatura muestra el inicio de la captura volumétrica de CO<sub>2</sub> de acuerdo a los termogramas de la sección 4.3. De igual manera, se estudiaron los productos de experimentos en atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> y en presiones parciales de relación porcentual en CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> (20 – 80 %), debido a que bajo estas atmósferas se presentan los mayores valores de captura porcentual en peso.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: difracción por rayos X, microscopía electrónica de barrido y adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

### 4.5.1. Caracterización estructural de los productos

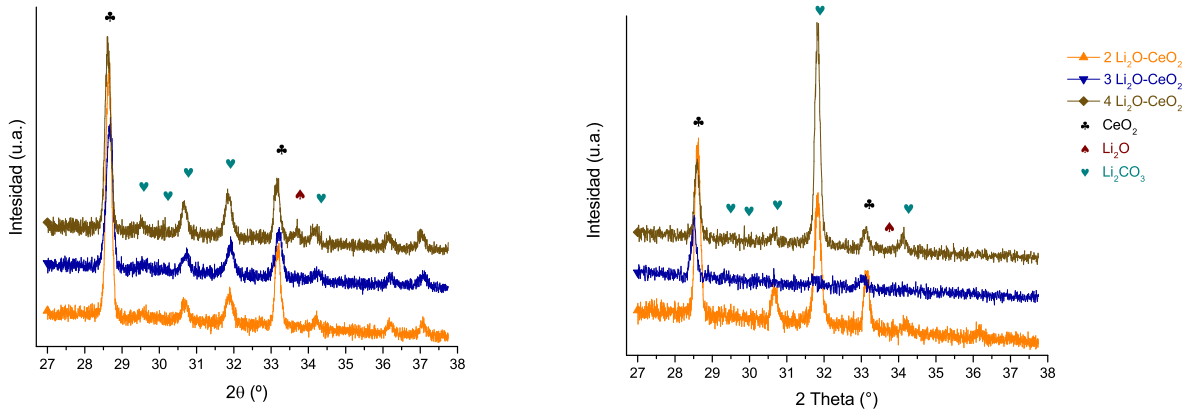
#### 4.5.1.1. Estudios dinámicos

Los materiales producto de los estudios dinámicos a cada uno de los compositos correspondientes a una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> y en atmósfera a presiones parciales de  $P_{\text{CO}_2} = 0.20$ ,  $P_{\text{N}_2} = 0.80$ , fueron analizados por difracción de rayos X. Por presentar la mayor captura de CO<sub>2</sub> y las cinéticas de reacción más variables y complejas, los compositos caracterizados fueron 2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, 3 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> y 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.

Más aun, se decidió analizar los materiales productos en dos etapas diferentes, de acuerdo a los resultados de las figuras 4.2a y 4.3a: 1) a una temperatura de 500°C, después de que se observa una captura de CO<sub>2</sub> superficial, y b) a una temperatura de 720°C, después de que se observa una captura de CO<sub>2</sub> volumétrica. Los resultados obtenidos se encuentran en las figuras 4.13 y 4.14, respectivamente para cada tipo de atmósfera.

Tanto en los difractogramas de la figura 4.13a como de la figura 4.14a se observa que después de la captura superficial de CO<sub>2</sub> por parte de los compositos, aun hay una pequeña cantidad de Li<sub>2</sub>O, mientras que la cantidad de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aumenta. En

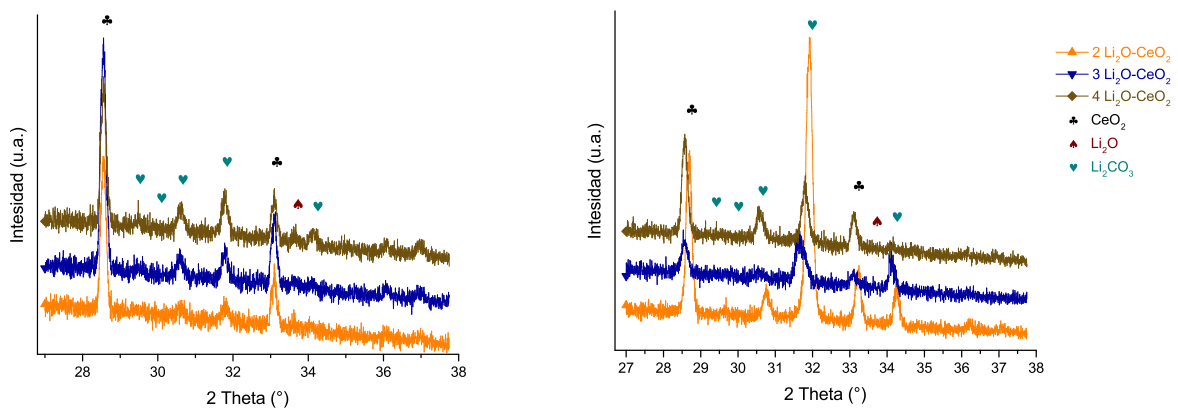
comparación con los difractogramas de los materiales originales mostrados en la figura 3.2, se observa que la cantidad de Li<sub>2</sub>O en los materiales disminuye conforme la captura superficial se llevó a cabo, aunque no todo el reactivo se transforma en Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Más aun, en los difractogramas de la figuras 4.13b y 4.14b no se observa alguna señal asociada al reactivo Li<sub>2</sub>O puesto que éste reaccionó con el CO<sub>2</sub> presente de las atmósferas utilizadas de acuerdo a la reacción química de la ecuación 3.1. De esta manera, la captura que se realiza a partir de los 700°C es únicamente volumétrica y es llevada a cabo por procesos difusivos de Li y oxígeno a través de los materiales xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.



(a) Después de la captura superficial a 500° C.

(b) Después de la captura volumétrica a 720° C.

Figura 4.13: Resultados de difracción de rayos X sobre los materiales producto después del estudio térmico dinámico de captura de CO<sub>2</sub> en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.



(a) Después de la captura superficial a 500° C.

(b) Después de la captura volumétrica a 720° C.

Figura 4.14: Resultados de difracción de rayos X sobre los materiales producto después del estudio térmico dinámico de captura de CO<sub>2</sub> en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20 – 80 %).



#### 4.5.1.2. Estudios isotérmicos

Al caracterizar por difracción de rayos X los materiales producto de los estudios isotérmicos a 600°C, bajo una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> y a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20 – 80 %), y para analizar algún cambio en la estructura cristalina, se realizó el siguiente procedimiento:

- 1) se hizo una mezcla de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con relación en peso de 1 : 1, a manera de utilizar a la alúmina como un patrón de referencia interna;
- 2) se ajustó la primera señal característica del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la posición establecida para dicho compuesto en el análisis de Rietveld de la sección 3.1.2 y, en consecuencia, se determinó la posición de la primera señal del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (debido a la mezcla de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como un valor referente;
- 3) una vez obtenidos los difractogramas asociados a los materiales producto estudiados, las señales correspondientes a la primera señal del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se ajustaron con la señal establecida en el punto 2) y, en consecuencia, se determinó la posición<sup>4</sup> de la primera señal asociada al compuesto CeO<sub>2</sub>;
- 4) derivado de lo anterior, fue posible comparar el valor de  $2\theta$  de la señal asociada al CeO<sub>2</sub> de los compositos Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>, 2 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>, 3 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>, 4 Li<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> originales (obtenidos de la síntesis propuesta) con los valores obtenidos en los difractogramas de los productos de isoterma. Esto con la finalidad de determinar si hubo algún cambio de posición  $2\theta$  entre ellos.

El resultado de esta propuesta se muestran en los difractogramas de la figura 4.15b, para una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> y la figura 4.16b, para una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Se observa que cada composito tiene intensidades diferentes en las mismas reflexiones, además de presentarse bastante ruido de fondo, debido a que el material producto de los estudios por isoterma varía entre 20 y 30 mg, por lo que el análisis por difracción de rayos X se utiliza para identificar fases presentes en los materiales producto y algún posible cambio estructural

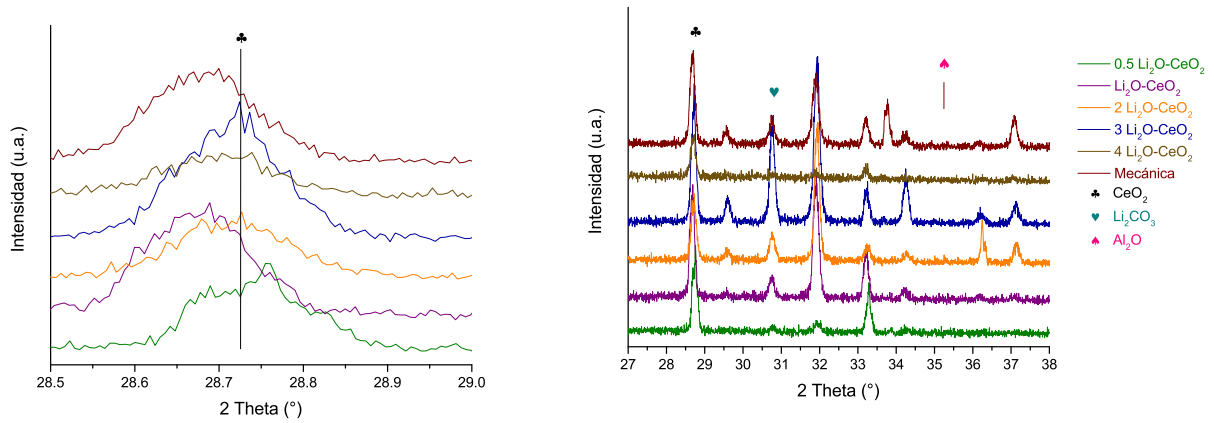
Considerando únicamente la señal de mayor intensidad asociada al CeO<sub>2</sub>, plano (1 1 1), y siguiendo el procedimiento propuesto en la sección 3.1.2, se observa en las figuras 4.15a y 4.16a que hay un ligero cambio de las señales por cada composito estudiado a valores  $2\theta$  más pequeños que la posición original de la misma señal medida directamente del reactivo CeO<sub>2</sub>. En consecuencia, se caracterizaron las posiciones de las señales observadas del CeO<sub>2</sub>, obteniendo los valores de las posiciones  $2\theta$  asociados, mismos que se muestran en la tabla 4.7. De igual manera, se comparan los resultados de la tabla 3.3 con las señales correspondientes a los compositos después de procesos isotérmicos a 600°C.

A partir de la tabla 4.7 se muestra que sí hay un ligero cambio de posiciones  $2\theta$  después de la captura de CO<sub>2</sub> hacia valores más pequeños, tanto en una atmósfera

---

<sup>4</sup> Debido a que los difractogramas de los materiales originales mostrados en la figura 3.2 fueron obtenidos con una lámpara de Cu y los productos de las isoterma fueron caracterizados con una lámpara de Co, para comparar las posiciones de la primera señal del compuesto CeO<sub>2</sub> entre ambos resultados es necesario ajustar todas las señales con respecto a un compuesto referencia. En este caso, el compuesto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

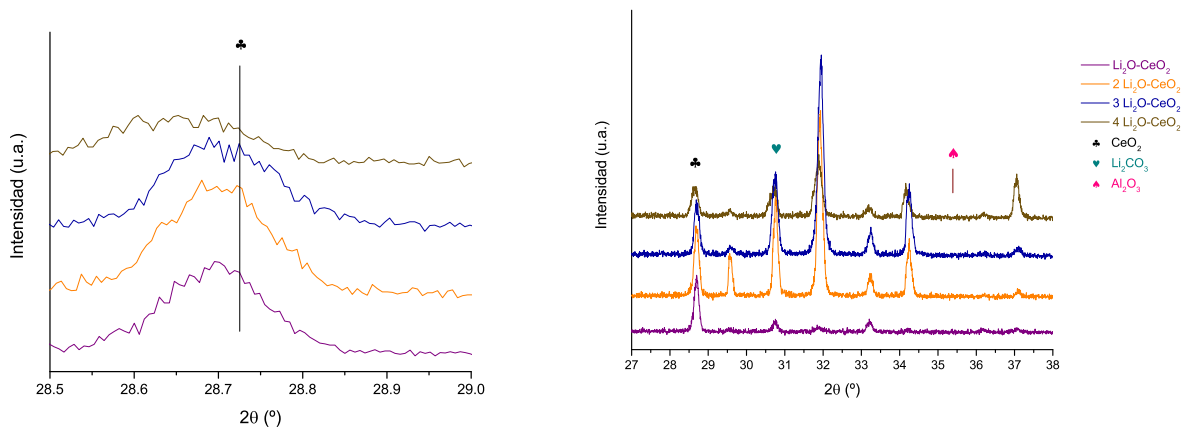
saturada del gas como en una a presiones parciales. Esto representa que la celda cristalina del CeO<sub>2</sub> que contiene iones de Li está expandiéndose aun más.



(a) Señal principal asociada al CeO<sub>2</sub>.

(b) Difractogramas obtenidos para cada material producto.

Figura 4.15: Resultados de XRD sobre los materiales producto después de la captura de CO<sub>2</sub> isotérmica a 600° C en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>. En la figura (b) se muestran las posiciones de las primeras señales asociadas a los compuestos CeO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



(a) Señal principal asociada al CeO<sub>2</sub>.

(b) Difractogramas obtenidos para cada material producto.

Figura 4.16: Resultados de XRD sobre los materiales producto después de la captura de CO<sub>2</sub> isotérmica a 600° C en una atmósfera a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (20 – 80 %).

En la figura (b) se muestran las posiciones de las primeras señales asociadas a los compuestos CeO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La razón de este cambio en el tamaño de celda cristalina está asociado a que, como se había mencionado previamente, el CeO<sub>2</sub> contiene en su mayoría Ce<sup>4+</sup>. Sin embargo, si iones de Li se introducen en su celda cristalina entonces se presentan vacancias de oxígeno para obtener una neutralidad de carga eléctrica en los soluciones sólidas xLi<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>. Ahora, como la captura de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo por procesos

difusivos de Li y oxígeno, después de estos procesos hay un cambio de estados de oxidación tal que  $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ . Como se mencionó en la sección 3.1.2, el radio iónico del  $\text{Ce}^{3+}$  es 1.15 Å. De esta manera, la expansión de la celda cristalina del  $\text{CeO}_2$  después de la captura de  $\text{CO}_2$  significa que la presencia de  $\text{Ce}^{3+}$  aumenta en comparación con el valor inicial después de la síntesis de los materiales.

Tabla 4.7: Valores  $2\theta$  de la señal de mayor intensidad correspondiente a la estructura del  $\text{CeO}_2$  para cada composito estudiado antes de capturar  $\text{CO}_2$  y después de hacerlo en diferentes atmósferas gaseosas.

Composito	Material original	Atmósfera Saturada de $\text{CO}_2$	$\text{CO}_2\text{-N}_2$ (20 – 80 %)
	$2\theta$ [°]	$2\theta$ [°]	$2\theta$ [°]
$\text{CeO}_2$	28.730	28.730	28.730
0.5 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	28.736	28.760	–
$\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	28.705	28.688	28.701
2 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	28.697	28.697	28.698
3 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	28.719	28.724	28.694
4 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	28.723	28.715	28.682
Mecánica	28.728	28.690	–

En consecuencia, antes de la captura de  $\text{CO}_2$  la solución sólida  $x\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$  contienen una mayor cantidad de  $\text{Ce}^{4+}$ , mientras que después de la *sorción* del gas hay una mayor cantidad de  $\text{Ce}^{3+}$  en la celda cristalina.

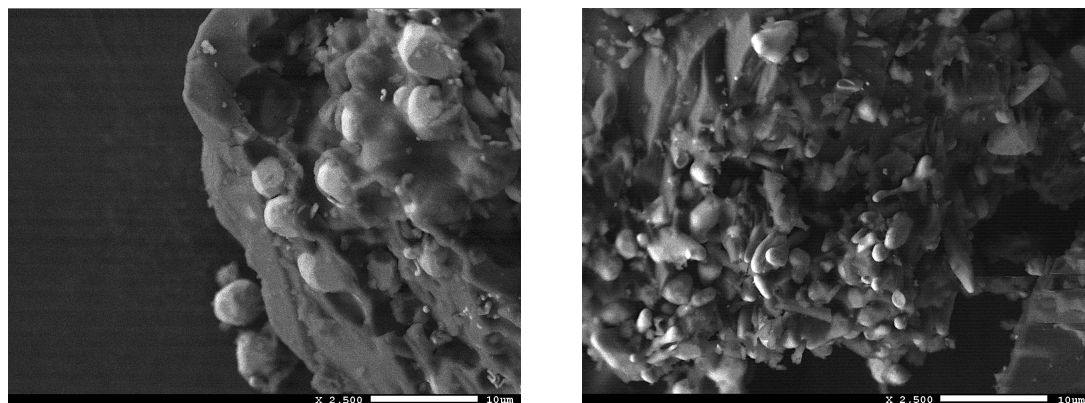
Se observa que el composito  $2\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$  no presenta algún cambio de tamaño en la celda cristalina del  $\text{CeO}_2$ . Además, de manera general, en una atmósfera a presiones parciales de  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  hay un aumento mayor en el tamaño de celda cristalina en comparación con una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ , ya que se encuentran posiciones  $2\theta$  menores en el primer caso que en el segundo. Eso se debe a que al haber una menor cantidad de  $\text{CO}_2$  que será quimisorbido, éste interactúa más eficientemente con los compositos  $x\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$ , provocando procesos difusivos de Li y oxígeno mayores (como se muestra en la figura 4.3a) y un mayor cambio de estados de oxidación de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ .

#### 4.5.2. Caracterización microestructural de los productos

De acuerdo a los resultados de la sección 4.5.1, después de analizar las propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  de cada uno de los compositos estudiados, se tomaron micrografías de los materiales producto de los procesos isotérmicos a  $600^\circ\text{C}$  en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  (figura 4.17).

En las micrografías mostradas en la figura 4.17 se observa una gran cantidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , asociado a las zonas tenues y opacas, correspondiente a la carbonatación del  $\text{Li}_2\text{O}$  presente en todos los compositos. Sin embargo, aun se observan zonas claras características de algún compuesto con un alto número de electrones a interactuar con el haz incidente sobre ellos. Estas zonas pueden corresponder tanto a las soluciones sólidas  $x\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$  como al reactivo  $\text{CeO}_2$  obtenido en la capa externa

formada sobre los materiales después de la captura de CO<sub>2</sub>. Así, las micrografías obtenidas en esta sección se ven mucho más densas en material en comparación con las micrografías de la sección 3.2.2 debido a la generación de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> después de la *sorción* del gas.



(a) *Composito Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.*

(b) *Composito 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>.*

*Figura 4.17: Micrografías tomadas por electrones retrodispersados de acuerdo a la técnica de SEM sobre los materiales producto de las mediciones isotérmicas a 600° C de los compositos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.*

En la tabla 4.8 se muestran los tamaños de partícula promedio de las zonas luminosas de la figura 4.17. De acuerdo a los valores obtenidos, se observa que disminuye el tamaño de cristal (obtenido previamente en la sección 3.2.2), pero aumenta la cantidad de cúmulos de xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> embebidos en las zonas características del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Lo anterior, concuerda con el mecanismo de reacción propuesto durante la captura de CO<sub>2</sub> por los materiales estudiados, (sección 1.3.2).

*Tabla 4.8: Tamaño de partícula de los cúmulos de CeO<sub>2</sub> observados en las micrografías obtenidas por SEM. sobre los materiales producto de las mediciones isotérmicas a 600° C sobre los compositos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.*

<b>Composito</b>	<b>Diámetro [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	mín $\approx$ 3.14 máx $\approx$ 5.54
4 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	mín $\approx$ 1.49 máx $\approx$ 4.31

En cuanto a los resultados de la medición de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> sobre los productos de los estudios isotérmicos a 600° C de los compositos, se obtienen la figura 4.18. En ellas, se observa que la cantidad volumétrica de N<sub>2</sub> adsorbido en los casos de la muestra “Mecánica” y el composito Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> es muy similar, mientras que el composito 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> presenta una adsorción volumétrica de casi ocho veces mayor en comparación con las otras dos.

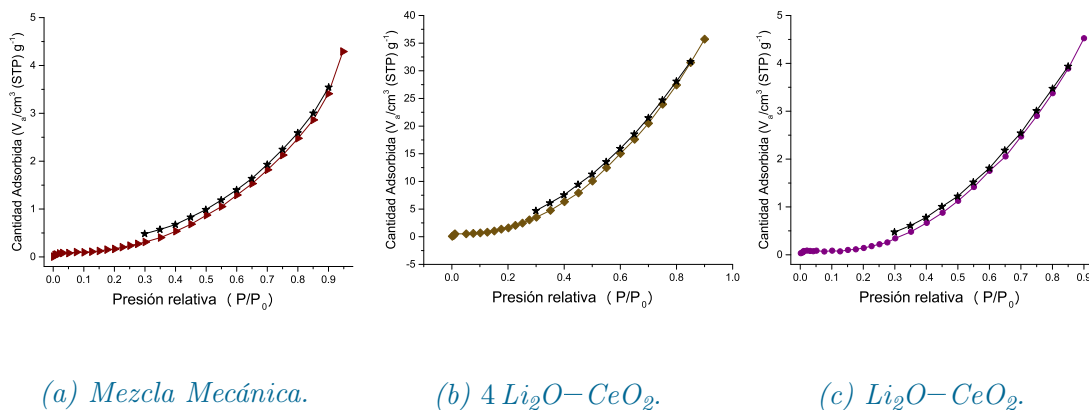


Figura 4.18: Isothermas obtenidas a partir de la medición de adsorción y desorción (punteado de estrellas) de  $\text{N}_2$  para los materiales producto de estudios isotérmicos a  $600^\circ$  en una atmósfera saturada.

En la tabla 4.9 se muestran los resultados del cálculo del área superficial específica aproximada para todos los compositos estudiados. En estos se observa que el área superficial disminuye drásticamente en comparación con los resultados de la tabla 3.11, siendo que las áreas superficiales de los productos después de la captura de  $\text{CO}_2$  presentan un orden de magnitud menor en comparación con el área superficial de los materiales antes de la captura (sección 3.2.3).

Tabla 4.9: Cantidad de gas  $\text{N}_2$  adsorbido para formar la primera monocapa ( $V_m$ ) y área superficial específica ( $a_s(\text{BET})$ ) calculada por el modelo BET para los productos de isothermas a  $600^\circ\text{C}$  por cada composito  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  estudiado.

Composito	$V_m$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$a_s(\text{BET})$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
0.5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	0.004	0.02
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	0.076	0.33
2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	0.115	0.50
3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	0.170	0.74
4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	0.182	0.83
Mecánica	0.131	0.57

Esta disminución de área superficial específica se asocia a que los procesos isotérmicos a los que se vieron expuestos los materiales propiciaron una sinterización significativa en todos los compositos, en donde los cúmulos de  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  son cada vez más densos y están rodeados por una capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CeO}_2$ .

## 4.6. Comparación entre algunos materiales captadores de dióxido de carbono y los compositos Li-Ce-O

En acuerdo a lo presentado en las anteriores secciones, y haciendo un análisis detallado en el anexo D, es posible comparar a los compositos estudiados pertenecientes a la familia Li-Ce-O con otros materiales alcalinos captadores de  $\text{CO}_2$  reportados a nivel internacional.

De acuerdo a lo descrito en la sección 4.1, conforme aumenta la concentración de Li en los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , también aumenta la captura máxima teórica calculada de  $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ . En el caso de  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , la captura experimental máxima encontrada, en un intervalo de 640 a 660°C, es de  $7.64 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  con respecto a los 13.71 calculados de manera teórica. Indicando esto que la sorción del gas solo se da en un 56 % de efectividad con respecto a lo esperado.

Comparando este resultado, materiales como el circonato de octalio ( $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ) o el silicato de octalio ( $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ ), que tienen la misma cantidad molar de Li como el composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , capturan experimentalmente hasta 12.35 y 11.83  $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , respectivamente, en intervalos de temperatura de 740 a 760°C para el  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  y de 695 a 705°C para el  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$  [Yin et al., 2011] y [Durán-Muñoz et al., 2013]. Ambos valores, que son encontrados en temperaturas mayores a las analizadas en este trabajo de investigación, representan el 74 y 53 %, respectivamente, de los  $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  calculados en cuanto a la estequiometría de cada material.

Los materiales  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ,  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$  y  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  demuestran ser muy inestables debido al alto contenido de Li en su composición, lo que los hace difíciles de estudiar en diferentes atmósferas y procesos de sorción-desorción.

Por otro lado, materiales como el circonato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) o el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), presentan una captura máxima calculada, de acuerdo a su estequiometría, de 6.53 y 8.34  $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , respectivamente [Radfarnia and Iliuta, 2011] y [Xu et al., 2013]. A nivel experimental, capturan hasta el 76 y 83 % del valor total esperado, en intervalos de temperatura de 670 a 690°C y 710 a 720°C, respectivamente, lo que implica que son materiales muy estables y que pueden ser utilizados para varios procesos de ciclabilidad.

Los compositos  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y  $2\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  que comparten relación molar de Li con el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , respectivamente, tiene comportamientos muy diferentes. Cada composito captura únicamente el 37 y 65 % de los  $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  esperados respectivamente, en intervalos de temperatura de 640 a 660°C. Esto implica que las condiciones bajo las cuáles se desarrolla sorción aun no son las indicadas para estudiar la máxima utilidad de los compositos.

De esta manera, los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  que más interés presentan para perfeccionar las condiciones bajo las cuáles son sintetizados y analizados, son los que tienen una relación molar Li:Ce mayor a 4 : 1. De esta manera, se trabajará con materiales con una mayor sorción teórica de CO<sub>2</sub>, pero también con aquellos que puedan ser comparables con captoreos estudiados en otros trabajos de investigación.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Bajo condiciones de síntesis nuevas se formaron compositos pertenecientes a la familia Li–Ce–O variando la relación molar Li:Ce de 1 : 1 hasta 8 : 1. Los compositos están conformados por los reactivos  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (como consecuencia de la carbonatación natural del  $\text{Li}_2\text{O}$ ) y la solución sólida  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  (formada por la estructura cristalina  $\text{CeO}_2$  y la inserción de iones Li).

Los estudios realizados por difracción de rayos X, y la subsecuente aplicación del método de Rietveld para el refinamiento de datos, muestran la introducción de átomos de Li en la fase del  $\text{CeO}_2$ . Esto se determinó con base en ligeros cambios en la forma de las señales de difracción estudiadas, lo que indica la inclusión de Li en el compuesto. Mientras una parte del  $\text{Li}_2\text{O}$  se introduce en la estructura del reactivo  $\text{CeO}_2$ , otra se convierte en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (razón por la cual tiene una presencia porcentual significativa en el total de los materiales analizados) y otra muy pequeña permanece sin modificaciones en su misma fase.

Por otro lado, variaciones en el módulo al cuadrado del factor de estructura indican que el entorno electrónico alrededor de los átomos de Ce en su red cristalina está cambiando conforme aumenta la cantidad de Li en cada composito. Esto provoca una mayor cantidad de átomos por cada plano atómico y genera un incremento en las intensidades de cada pico de difracción observado. La variación en el perfil y forma asociados a la señal correspondiente al plano (1 1 1) medida, demuestran que, aunque el Li no pueda ser detectado de manera directa por esta técnica, su efecto en la fase del  $\text{CeO}_2$  es notable y cuantificable.

Al estudiar el entorno electrónico del núcleo  $^7\text{Li}$  por espectroscopia por resonancia magnética nuclear de sólidos, se encontró que la densidad de electrones es menor conforme aumenta la cantidad de átomos de Li en los compositos. Esto implica que los núcleos estudiados presentan una interacción distinta a la esperada del Li (ya sea en la fase  $\text{Li}_2\text{O}$  o en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) debido a la presencia de átomos de Ce. Así mismo, la pérdida de simetría de las señales correspondientes a los satélites asociados al núcleo estudiado, en donde cambian el ancho e intensidad de éstas, indica un cambio de estructura y un mayor número de núcleos de Li interactuando con otros átomos. Así, las señales sobrepuestas que forman una convolución final de información al reactivo  $\text{Li}_2\text{O}$ , al producto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y a la solución sólida  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  formados.

En cuanto a las imágenes obtenidas por microscopía electrónica, se observan aglomeraciones no uniformes, sin simetría, que crecen de tamaño conforme aumenta la cantidad de  $\text{Li}_2\text{O}$  en los compositos. Más aun, los estudios de EDS señalan que, si bien el  $\text{CeO}_2$  forma cúmulos bien definidos en las muestras estudiadas, también se encuentra distribuido en todo el volumen del material en forma de las aglomeraciones observadas.

En cuanto a sus propiedades de captura de  $\text{CO}_2$ , los compositos estudiados presentan una alta y rápida sorción del gas bajo diferentes atmósferas. En particular, el composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  presenta las mejores capturas en todos los casos. Al igual, en algunas situaciones, como a presiones parciales de  $\text{CO}_2-\text{N}_2$ , el composito  $3\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  muestra comportamientos similares al  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , debido a la saturación de iones de Li presentes en cada uno.

Se hizo una comparación de los valores obtenidos en distintas atmósferas con respecto al valor teórico de captura máxima que cada uno de los compositos puede sorber, calculado en base a su estequiometría. De manera general puede especificar que en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  se obtuvieron los valores máximos experimentales de captura, seguidos de la atmósfera a presiones parciales de  $\text{CO}_2-\text{O}_2$ , después la atmósfera de  $\text{CO}_2-\text{N}_2$ , a manera que la atmósfera menos eficiente para que los compositos puedan capturar  $\text{CO}_2$  es a presiones parciales de  $\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ . En todos los casos, las sorciones máximas ocurrieron a  $700^\circ\text{C}$ .

Particularmente, en los estudios a presiones parciales de  $\text{CO}_2-\text{N}_2$  se encontró una captura superficial mucho mayor que la volumétrica para compositos con relación molar de Li:Ce mayor o igual a 4 : 1. Esto indica que el poco  $\text{CO}_2$  presente en la atmósfera interactúa directamente con la superficie de los materiales  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  y el  $\text{Li}_2\text{O}$  en cada composito. Así, la captura volumétrica se ve afectada debido a que la capa externa formada es muy densa y no hay suficiente  $\text{CO}_2$  para provocar procesos difusivos de gran escala en el volumen del material.

Por otro lado, la cinética de reacción estudiada para la atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  y las atmósferas a presiones parciales de  $\text{CO}_2-\text{N}_2$  resulta en ordenes máximos de velocidad de reacción de  $\times 10^{-3}$  y  $\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Además, las entalpías de activación encontradas para la atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  muestran que conforme aumenta la cantidad de Li en cada composito hay una mayor dependencia con la temperatura para que se lleve a cabo la captura.

Característicamente, el composito  $4\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  presenta buenas propiedades de ciclabilidad. Si bien se observa una inestabilidad en el material debido a que el valor de captura del primer ciclo se reduce hasta poco más de la mitad a partir del segundo ciclo, después del cuarto ciclo el material captura hasta el 20 % en peso con respecto al valor teórico calculado. Este rendimiento se mantiene al llegar a nueve ciclos de captura ininterrumpida.

Al estudiar posibles cambios estructurales sobre los materiales propuestos como consecuencia de la captura de  $\text{CO}_2$ , se encuentra que la estructura característica del  $\text{CeO}_2$  muestra un cambio de estado de oxidación de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  en el variaciones



en la forma de perfil de pico de difracción y valores de  $2\theta$  ligeramente menores en comparación con los resultados de la caracterización estructural. Esto se relaciona con la difusión de oxígenos y existencia de vacancias de los mismos en cada compuesto para la formación de regiones conformadas únicamente por  $\text{CeO}_2$  con átomos de Li insertados en su celda.

Finalmente, la investigación experimental desarrollada permite proponer nuevos materiales cerámicos alcalinos, pertenecientes a la familia Li–Ce–O y conformados por distintos compuestos y una solución sólida. Este compuesto presenta propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  tales como una buena sorción, rápida reacción y posibilidades de ciclabilidad. En consecuencia, estos compuestos pueden coadyuvar a mitigar las emisiones de  $\text{CO}_2$  y a reducir sus consecuencias directas sobre el cambio climático.



# Apéndice A

## Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear

De acuerdo a los espectros obtenidos en la figura A.1 en las tablas A.1, A.2 y A.3 se muestra los valores de desplazamiento químico asociados al máximo de intensidad de las señales observadas en los espectros por cada composito estudiado a 7 kHz de radiofrecuencia.

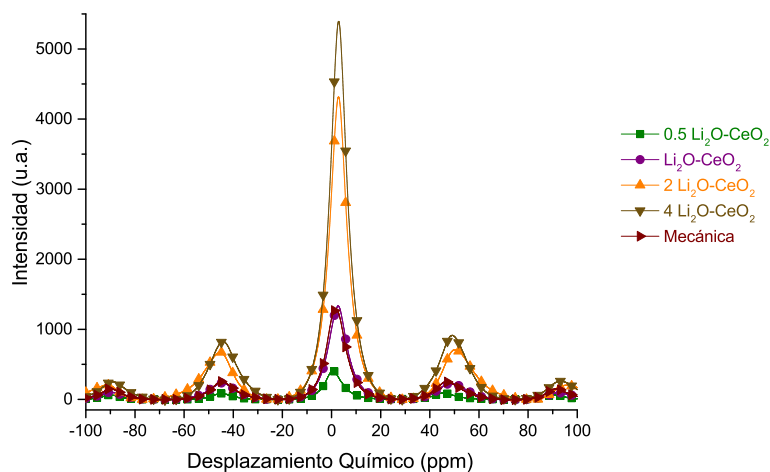


Figura A.1: Señal característica del núcleo  ${}^7\text{Li}$  y sus satélites medidos por cada composito a una radiofrecuencia de 7 kHz.

Tabla A.1: Valores negativos de desplazamiento químico [ppm] asociados cada señal de satélite medido.

Mediciones a 7 kHz		
Composito	Satélite 1 [ppm]	Satélite 2 [ppm]
0.5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	-45.01	-89.67
$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	-44.28	-89.81
2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	-45.48	-91.16
4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	-43.85	-88.96
Mecánica	-44.36	-89.67

Tabla A.2: Valores positivos de desplazamiento químico [ppm] asociados cada señal de satélite medido.

Mediciones a 7 kHz		
Composito	Satélite 1 [ppm]	Satélite 2 [ppm]
0.5 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	45.38	90.73
Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	48.83	92.03
2 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	50.34	95.54
4 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	49.28	93.41
Mecánica	46.44	91.36

Tabla A.3: Valores de desplazamiento químico [ppm] asociados a la señal principal del núcleo <sup>7</sup>Li.

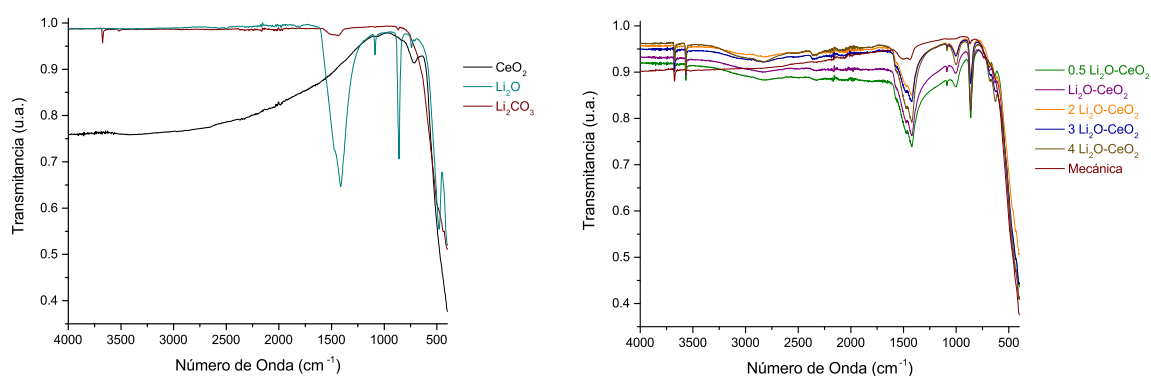
Mediciones a 7 kHz	
Composito	Señal principal [ppm]
0.5 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	0.50
Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	2.49
2 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	2.83
4 Li <sub>2</sub> O–CeO <sub>2</sub>	2.83
Mecánica	2.00

Entre las tablas A.1 y A.2 se observa que no hay simetría entre las señales asociadas a los satélites obtenidas para desplazamientos químicos negativos y positivos. Además, la tabla A.3 muestra un ligero cambio en las señales de intensidad máxima asociadas al núcleo <sup>7</sup>Li, a valores de desplazamiento químico mayores conforme aumenta la cantidad de Li en los compositos.

## Apéndice B

# Espectroscopia por Radiación Infrarroja

En las figuras B.1a y B.1b se muestran los espectros correspondientes a los reactivos  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CeO}_2$ , así como a los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ , tal que  $x = 0.5, 1, 2, 3$  y  $4$ . En los espectros obtenidos se observan señales características de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\approx 1400\text{ cm}^{-1}$ , de  $\text{CO}_2$ ,  $\approx 3600\text{ cm}^{-1}$ , y de partículas externas a los materiales,  $\approx 2300\text{ cm}^{-1}$ .



(a) Espectros asociados a los reactivos.

(b) Espectros asociados a los compositos.

Figura B.1: Espectros infrarrojos obtenidos al medir con ayuda de un espectrofotómetro con ATR tanto los reactivos como los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  estudiados en este trabajo de investigación.



# Apéndice C

## Cinética de Reacción de Procesos Isotérmicos

En las tablas C.1 y C.3 se presentan los coeficientes de determinación  $R^2$  asociados a los cálculos de ajuste lineal realizados para obtener las constantes de rapidez de reacción  $\kappa$  para cada estudio isotérmico de los compositos sometidos a una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  y a una atmósfera a presiones parciales de  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  (20 – 80 %). Para la primera atmósfera se utilizó el modelo de ecuación de rapidez de primer orden, mientras que para la segunda atmósfera se utilizó el modelo de orden cero.

*Tabla C.1: Valores  $R^2$  asociados a los cálculos de las constantes de rapidez de reacción en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  obtenidas a partir del modelo de orden 1.*

Composito	400°C	500°C	600°C	700°C
0.5 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.9981	0.9988	0.9994	0.9983
$\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.9998	0.9988	0.9993	0.9978
2 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.9970	0.9967	0.9965	0.9969
3 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.9958	0.9968	0.9965	0.9943
4 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.9963	0.9982	0.9971	0.9993
Mecánica	0.9978	0.9992	0.9967	0.9961

*Tabla C.2: Valores  $R^2$  asociados a las entalpías de activación obtenidas a partir de los ajustes lineales mostrados en la figura 4.11.*

Composito	$\Delta H^\ddagger$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
0.5 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.6282
$\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.0351
2 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.3820
3 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.6701
4 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.8268
Mecánica	0.5422

*Tabla C.3: Valores  $R^2$  asociados a los cálculos de las constantes de rapidez de reacción en una atmósfera a presiones parciales de  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  obtenidas a partir del modelo de orden 0.*

Composito	400°C	500°C	600°C	700°C
$\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.9982	0.9873	0.9994	–
2 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
3 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.9997	0.9999	0.9998	0.9999
4 $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$	0.9999	0.9999	0.9998	0.9999





# Apéndice D

## Comparación con otros Captores de CO<sub>2</sub>

De acuerdo a diferentes autores, entre los compuestos captadores de CO<sub>2</sub> más estudiados debido a sus buenas propiedades cinéticas y valor de mmoles de CO<sub>2</sub> capturados, se encuentran el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub>, Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> y Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> [Bhatta et al., 2015], [Memon et al., 2017] y [Zhang et al., 2019]. Con la finalidad de hacer una comparación directa de los compositos xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> y los captadores mencionados, se analizarán las siguientes propiedades: 1) microestructurales de cada compuesto, estudiando tamaño de partícula (por medio de la técnica de SEM) y área superficial específica (BET); 2) estudios dinámicos termogravimétricos; 3) ciclabilidad de sorción-desorción de CO<sub>2</sub>; y 4) estudios isotérmicos termogravimétricos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> y en una a presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

Cada compuesto a comparar fue sintetizado por el método de estado sólido y los resultados se resumen en la tabla D.1, mientras que los valores asociados a los compositos xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> presentados en este trabajo se resumen en la tabla D.2.

### D.1. Circonato de Litio

Para el circonato de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), es importante mencionar que debido a la dificultad de sintetización del material para obtener una fase pura, cada autor que presenta resultados asociados a este captador reporta valores diferentes en cuanto a propiedades microestructurales [Ochoa-Fernández et al., 2006] y [Zhang et al., 2019]. De acuerdo a su estequiometría, el valor de captura máxima de CO<sub>2</sub> esperado es de  $6.53 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  [Nakagawa and Ohashi, 1998].

Entre los primeros estudios microestructurales de este compuesto, Xiong et al. mostraron tamaños de partículas desde 1 hasta 40  $\mu\text{m}$  [Xiong et al., 2003]. Un año después, el mismo grupo de trabajo sintetizó una fase cristalina pura de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, obteniendo tamaños de partícula de 6  $\mu\text{m}$  [Ida et al., 2004]. Esta variación de tamaños de partícula no afectó el área superficial específica encontrada, puesto que para todos los materiales sintetizados su valor es en promedio de  $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [Radfarnia and Iliuta, 2011].

Tabla D.1: Resultados comparativos de diversos compuestos captadores de CO<sub>2</sub>. La nomenclatura PP corresponde a estudios realizados en una atmósfera a presiones parciales de los gases CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

Compuesto	Microestructura (inicial)		Estudios dinámicos			Ciclabilidad	
	Área superficial específica [m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ]	Tamaño de partícula [μm]	Captura máxima (teórica) [mmol CO <sub>2</sub> / g cerámico]	Captura máxima (experimental) [mmol CO <sub>2</sub> / g cerámico]	Temperatura de captura máxima [°C]	Atmosfera saturada, # de ciclos, captura máxima [mmol CO <sub>2</sub> / g cerámico]	Tiempo de adsorción y desorción [min]
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	2.0	6.0	6.53	4.97	680	11 ciclos, 4.99	20, 70
Li <sub>8</sub> ZrO <sub>6</sub>	3.9	85.0	16.47	12.35	750	4 ciclos, 7.94	50, 90
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	4.0	20.0	8.34	6.92	715	9 ciclos, 3.52	90, 90
Li <sub>8</sub> SiO <sub>6</sub>	1.5	50.0	22.27	11.83	700	10 ciclos, *	30, 60
Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> -α	0.5	10.0	15.91	12.06	510	20 ciclos, 5.02	20, 20
Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> -β	0.2	35.0	15.91	15.26	510	20 ciclos, 1.84	20, 20

Compuesto	Estudios isotérmicos			Estudios isotérmicos (PP)		Microestructura (final)	
	Modelo de ajuste matemático	Constante de rapidez de reacción [s <sup>-1</sup> ]	Entalpía de activación [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	Captura máxima (experimental) [mmol CO <sub>2</sub> / g cerámico]	Constante de rapidez de reacción [s <sup>-1</sup> ]	Área superficial específica [m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ]	Tamaño de partícula [μm]
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	Xiang et al.	×10 <sup>-3</sup>	14.5	–	–	6.24	7.0
Li <sub>8</sub> ZrO <sub>6</sub>	–	–	–	–	–	2.9	muy sinterizado
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	doble exp.	×10 <sup>-3</sup>	71.2	27.5	×10 <sup>-4</sup>	15.0	36.0
Li <sub>8</sub> SiO <sub>6</sub>	orden 1	×10 <sup>-3</sup>	48.1	–	–	11.4	muy sinterizado
Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> -α	doble exp.	×10 <sup>-3</sup>	32.12	7.49	×10 <sup>-3</sup>	3.0	cambia morfología
Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> -β	doble exp.	×10 <sup>-3</sup>	43.68	7.67	×10 <sup>-5</sup>	3.0	cambia morfología

Tabla D.2: Resultados de caracterización microestructural y estudio de la captura de CO<sub>2</sub> para los compositos  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ . La nomenclatura PP corresponde a estudios realizados en una atmósfera a presiones parciales de los gases CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

Composito	Microestructura (inicial)		Estudios dinámicos			Ciclabilidad	
	Área superficial específica [m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ]	Tamaño de partícula [μm]	Captura máxima (teórica) [ $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ ]	Captura máxima (experimental) [ $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ ]	Temperatura de captura máxima [°C]	Atmosfera saturada, # de ciclos, captura máxima [ $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ ]	Tiempo de adsorción y desorción [min]
0.5 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	0.18	-	2.67	0.64	610	Para 4 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub> : 9 ciclos, 6.89 *	100, 200
Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	0.25	12.13	4.95	1.82	650		
2 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	4.32	-	8.62	5.61	650	<b>Ajuste matemático a isothermas:</b> CO <sub>2</sub> saturado: CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> :	
3 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	9.45	-	11.46	7.85	650		
4 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	5.25	4.65	13.71	7.64	650		
Mecánica	28.16	-	13.71	13.14	610	orden 1	orden 0

Composito	Estudios isotérmicos		Estudios isotérmicos (PP)		Microestructura (final)	
	Constante de rapidez de reacción [s <sup>-1</sup> ]	Entalpía de activación [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	Captura máxima (experimental) [ $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ ]	Constante de rapidez de reacción [s <sup>-1</sup> ]	Área superficial específica [m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ]	Tamaño de partícula [μm]
0.5 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	×10 <sup>-3</sup> , ×10 <sup>-4</sup>	5.31	0.32	-	0.02	-
Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	×10 <sup>-3</sup>	1.96	1.47	×10 <sup>-4</sup>	0.33	5.54
2 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	×10 <sup>-3</sup> , ×10 <sup>-4</sup>	5.23	4.83	×10 <sup>-4</sup>	0.50	-
3 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	×10 <sup>-3</sup>	7.19	6.47	×10 <sup>-4</sup>	0.74	-
4 Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	×10 <sup>-3</sup> , ×10 <sup>-4</sup>	24.04	6.99	×10 <sup>-4</sup>	0.83	4.31
Mecánica	×10 <sup>-3</sup>	6.88	5.56	-	0.57	-

Con respecto a los estudios de captura de CO<sub>2</sub>, el valor máximo de sorción obtenido es de  $4.97 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  a 680°C [Radfarnia and Iliuta, 2011], siendo un resultado del 76 % con respecto al valor calculado. Más aun, el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> puede seguir capturando el mismo peso máximo medido a lo largo de 11 ciclos de sorción-desorción, durante procesos de 20 y 70 min, respectivamente, alcanzado hasta  $4.99 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  de sorción estable y poco variable.

En los estudios isotérmicos, para analizar la cinética de reacción el mejor ajuste matemático propuesto fue realizado por Xiong et al. en el cuál se desarrolla un modelo exclusivo para este material que considera un modelo de doble capa, en donde la superficie de material contiene al reactivo Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cubriendo al compuesto Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, mientras que el reactivo ZrO<sub>2</sub> cubre al Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [Xiong et al., 2003] y [Ida and Lin, 2003]. Los resultados del ajuste matemático indican constantes de velocidad de reacción química  $\kappa$  del orden  $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y entalpías de activación  $\Delta H^\ddagger$  de  $14.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Sobre estudios isotérmicos a presiones parciales, la mayoría de las referencias revisadas no incursionan en los mismos y, en caso de hacerlo, los resultados que presentan son poco precisos y bastante subjetivos, debido a grado de pureza del material analizado, por lo que no se considerarán en esta comparación.

Finalmente, después de los procesos de sorción de CO<sub>2</sub>, la microestructura de los materiales sí se ve afectada a manera de que el área superficial específica de los productos se eleva hasta  $27.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y el tamaño de partícula puede llegar hasta los  $7 \mu\text{m}$  [Radfarnia and Iliuta, 2011].

## D.2. Circonato de alto contenido de Litio

De acuerdo con [Wyers and Cordfunke, 1989], la formación de circonatos con alto contenido de litio es una tarea difícil y con pocos resultados positivos. Por lo mismo, a pesar de que la estequiometría del circonato de octalio (Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub>) apunta a un valor significativo de captura máxima de CO<sub>2</sub> esperado de  $16.47 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , la publicación de resultados respecto a la aplicación de este material para la sorción de CO<sub>2</sub> es muy reducida.

A nivel microestructural, Yin et al. reportaron que el área superficial específica del Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> es alrededor de  $3.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras que se pueden obtener partículas de hasta  $85 \mu\text{m}$  de diámetro [Yin et al., 2010]. Posterior a la sorción de CO<sub>2</sub>, los productos del material utilizado presentaron una disminución en el área superficial específica hasta  $2.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , debido a la alta sinterización que presentó el compuesto. Por lo mismo, no fue posible obtener un tamaño de partícula de los productos de estudios termogravimétricos.

En cuanto a la captura de CO<sub>2</sub>, se reportan valores medidos máximos de sorción de hasta  $12.35 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  a 750°C [Yin et al., 2010] y [Yin et al., 2011], siendo un resultado del 76 % con respecto al valor calculado (comportamiento similar al Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). Para analizar las propiedades de ciclabilidad, los autores realizaron hasta 4 ciclos de sorción-desorción de CO<sub>2</sub> durante 50 y 90 min, respectivamente, encontrando un

máximo de captura a partir del segundo ciclo de  $7.94 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  (equivalente al 49 % con respecto al valor calculado). Sin embargo, el valor de sorción disminuyó hasta  $5.33 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  para el tercer ciclo y por cada ciclo realizado el valor de captura siguió disminuyendo, lo que indica que el compuesto no presenta una estabilidad bajo procesos cíclicos. Incluso, la cinética de reacción no fue presentada, tanto en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> como en presiones parciales de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, debido a que los valores encontrados no se ajustan a ningún modelo matemático propuesto. Una de las razones de este problema es la significativa sinterización que presenta el material al trabajar en tan altas temperaturas (debido a la cantidad molar excesiva de Li<sub>2</sub>O presente).

### D.3. Ortosilicato de Litio

El ortosilicato de Litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) es un material de gran interés debido a que presenta una gran estabilidad durante los procesos de captura de CO<sub>2</sub>. En acor- de a su estequiometría, presenta una captura máxima teórica de  $8.34 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  y experimentalmente se ha encontrado que puede sorber CO<sub>2</sub> hasta  $6.92 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  a 715°C, siendo un resultado del 83 % con respecto al valor calculado, [Xu et al., 2013].

Los resultados de estudios isotérmicos varían de acuerdo a diferentes autores, por- que el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> se estudia mayormente con adiciones de otros compuestos alcalinos como carbonatos de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) o sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Pacciani et al. reportaron en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>, las isothermas resultantes del compuesto puro pueden ser analizadas bajo el modelo de doble exponencial, obteniendo constantes de velocidad de reacción química  $\kappa$  del orden  $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y entalpías de activación  $\Delta H^\ddagger$  de hasta  $71.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [Pacciani et al., 2011].

En los estudios isotérmicos a presiones parciales, Venegas et al. y Rodríguez- Mosqueda & Pfeiffer, concuerdan en utilizar también el modelo de doble exponencial para analizar la cinética de reacción, obteniendo constantes  $\kappa$  del orden  $\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [Venegas et al., 2007] y [Rodríguez-Mosqueda and Pfeiffer, 2010]. Particularmente, Venegas et al. presentaron un máximo de captura de CO<sub>2</sub> bajo estas condiciones de  $6.24 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  (equivalente al 75 % con respecto al valor calculado).

Para los estudios de ciclabilidad Romero-Ibarra et al. realizaron 9 ciclos de sorción-desorción de CO<sub>2</sub> en el compuesto puro Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, obteniendo una captura estable y poco variable de  $3.52 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  (lo que corresponde a un 42 % con respec- to al valor calculado). Los tiempos de ciclabilidad fueron de 90 min de sorción y 90 min de desorción [Romero-Ibarra et al., 2013].

La caracterización microestructural señala que el área superficial específica ge- neral del compuesto es de  $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras que pueden observarse partículas de hasta  $20 \mu\text{m}$  de diámetro [Seggiani et al., 2013]. Después de la captura de CO<sub>2</sub>, tanto el área superficial específica como el tamaño de partícula del compuesto aumentaron a valores de  $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $36 \mu\text{m}$ , respectivamente [Romero-Ibarra et al., 2013].

## D.4. Silicato de alto contenido de Litio

Al igual que en el caso del Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub>, existen pocos estudios realizados sobre el silicato de octalio (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>) con respecto a sus propiedades de captura de CO<sub>2</sub> debido a que el alto contenido molar de Li<sub>2</sub>O en la formación de los compuestos propicia a una gran inestabilidad en los procesos térmicos analizados (el Li<sub>2</sub>O sublima a partir de los 720°C) [Duan et al., 2013]. Considerando la estequiometría del compuesto, el Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> puede sorber CO<sub>2</sub> hasta  $22.27 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , lo que lo hace un material propuesto muy atractivo para analizar.

A nivel experimental, se han encontrado valores de captura máxima de peso hasta  $11.83 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  a 700°C [Durán-Muñoz et al., 2013], siendo un resultado del 53 % con respecto al valor calculado, lo que coloca al Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> como el material con menor estabilidad y valor de captura de CO<sub>2</sub> con respecto a los demás compuestos mencionados. Debido a la inestabilidad presentada, no hay estudios fructíferos de sorción de CO<sub>2</sub> bajo diferentes presiones parciales del gas.

En el caso de los estudios isotérmicos en atmósfera saturada la implementación de un ajuste de acuerdo al modelo de orden 1 arrojó buenas simulaciones matemáticas. A partir del análisis sobre distintas temperaturas, se encontraron constantes de velocidad de reacción química  $\kappa$  del orden  $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y una entalpía de activación  $\Delta H^\ddagger$  de  $48.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [Durán-Muñoz et al., 2013].

Con la finalidad de darle estabilidad al Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> Romero-Ibarra et al. demostraron que añadiendo K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y/o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es posible obtener hasta 10 ciclos de sorción-desorción de CO<sub>2</sub> durante 30 y 60 min, respectivamente. Los valores de captura en peso van desde 0.45 hasta  $7.72 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , dependiendo del compuesto alcalino agregado [Romero-Ibarra et al., 2014].

Por otro lado, la microestructura del material señala que tiene un área superficial específica de  $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y que ésta sube hasta  $11.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  después de la captura de CO<sub>2</sub> (caso contrario con respecto al Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub>, en donde disminúa el área superficial después de la sorción). En el caso del tamaño de partícula, antes de la sorción se obtuvieron diámetros de 50  $\mu\text{m}$ , y después de la captura el material quedó altamente sinterizado debido a la cantidad molar de Li<sub>2</sub>O presente [Durán-Muñoz et al., 2013].

## D.5. Aluminato de pentalio

Dependiendo de la temperatura a la que sea sintetizado, el aluminato de pentalio (Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>) presenta un polimorfismo entre  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (785°C) y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (1,065°C) [Skokan et al., 1991]. De acuerdo con Ávalos-Rendón et al., el área superficial específica para  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> es de  $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras que para  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> tiene un valor de  $0.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [Avalos-Rendón et al., 2012]. En el tamaño de partícula es posible ver una diferencia, de 10  $\mu\text{m}$  para  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> [Wang et al., 2013] a 35  $\mu\text{m}$  para  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> [Olavarría et al., 2017], debido que, entre más temperatura involucrada en la síntesis por estado sólido, predomina el crecimiento de partículas. De esta forma, el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> es el material que presenta menor valor de área superficial

específica, lo que afecta significativamente a la sorción de CO<sub>2</sub>.

Siguiendo su estequiometría, la captura máxima teórica de CO<sub>2</sub> del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> es de  $15.91 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ . Resultados experimentales han demostrado que este compuesto puede sorber a 510°C hasta  $12.06 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  en el caso  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y  $15.26 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$  en el caso de  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, siendo estos valores equivalentes al 76 y 96 %, respectivamente, en comparación a lo calculado [Avalos-Rendón et al., 2012]. Este resultado permite posicionar a estos materiales como unos de los mejores captosres de CO<sub>2</sub> estudiados [Avalos-Rendón et al., 2009].

Ávalos-Rendón et al. también demostraron que ambas estructuras,  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, tienen propiedades cíclicas en procesos de adsorción-desorción de 20 min cada uno, aunque éstas no son favorables. En el primer ciclo, los materiales capturan 5.02 y 1.84  $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , respectivamente por material, disminuyendo su captura hasta 38 y 12 %, en comparación con los estudios dinámicos iniciales [Avalos-Rendón et al., 2012]. Incluso, conforme avanzan los ciclos realizados sobre una misma muestra, éstos valores continúan disminuyendo paulatinamente. Como propuesta para mejorar la estabilidad térmica al compuesto  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, Flores-Martínez & Pfeiffer añadieron K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durante la síntesis de los materiales, obteniendo que para el ciclo inicial se presenta una captura de 8.56 y 10.42  $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , respectivamente por material, disminuyendo su captura hasta 38 y 12 %, respectivamente, y después de 20 ciclos se obtienen sorciones de 3.88 y 4.13  $\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , respectivamente [Flores-Martínez and Pfeiffer, 2015].

Por otro lado, modelando los estudios isotérmicos en atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> a partir del ajuste por doble exponencial, se obtienen constantes de velocidad de reacción química  $\kappa$  del orden  $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para ambas estructuras y entalpías de activación  $\Delta H^\ddagger$  de 32.12 kJ · mol<sup>-1</sup> para  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y 43.68 kJ · mol<sup>-1</sup> para  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> [Avalos-Rendón et al., 2012]. En el caso de los estudios isotérmicos en una atmósfera en presiones parciales de CO<sub>2</sub>, Sánchez-Camacho et al. obtuvieron para el  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> constantes de velocidad de reacción química  $\kappa$  del orden  $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y una captura máxima experimental de CO<sub>2</sub> de  $7.49 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , lo que equivale al 47 % en peso con respecto al valor calculado [Sanchez-Camacho et al., 2017].

Por último, después de los procesos de sorción de CO<sub>2</sub>, los materiales presentan el mismo tamaño de partícula, pero con un cambio de morfología en su superficie. Además, el área superficial específica de ambas estructuras crece hasta  $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [Avalos-Rendón et al., 2009].

## D.6. Compositos Li-Ce-O

Comparando directamente los compositos xLi<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> estudiados en este trabajo, se observa que a nivel microestructural presentan áreas superficiales específicas del mismo orden de magnitud que otros captosres de CO<sub>2</sub>. En el caso de la muestra “Mecánica”, presenta un valor mucho más grande debido a que este material es sólo una mezcla mecánica de los reactivos Li<sub>2</sub>O y CeO<sub>2</sub>, por lo que el área superficial

específica de la muestra corresponde a ambos reactivos juntos. En cuanto al tamaño de partícula, únicamente se midieron los compositos Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> y 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>. En ambos casos, tanto para los materiales antes de la captura como a los productos después de ésta, los tamaños medidos no son comparables con los presentados por otros captosres debido a que los autores de los resultados previamente explicados muestran las mediciones de todo un cristal de material observado, mientras que en este trabajo de investigación se midieron las partículas más pequeñas.

Más aun, los resultados microestructurales después de la captura de CO<sub>2</sub> también difieren significativamente con los presentados por otros captosres. Las áreas superficiales específicas llegan a ser hasta dos órdenes de magnitud menores en los compositos xLi<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub> con respecto a otros captosres alcalinos. Esto se debe a que los compositos estudiados, al estar conformados por reactivos, productos y una solución sólida, presentan una inestabilidad observada a lo largo de los resultados termogravimétricos mostrados, lo que implica que tanto la estructura como la morfología de los materiales no se mantiene constante.

Por otro lado, de los compositos de la familia Li–Ce–O, aquellos cuya captura máxima teórica es comparable con otros compositos son los que tienen una cantidad de Litio mayor o igual que la relación Li:Ce de 2 : 1. Al realizar estudios dinámicos, se encontraron valores que varían entre el 65 % (para 2 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>), 68 % (para 3 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>), 56 % (para 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>) y 96 % (para la muestra “Mecánica”), con respecto al valor calculado para cada caso. Conforme aumenta la cantidad de Litio en los compositos, se observa que también crece la captura de CO<sub>2</sub>. Al llegar a la relación molar Li:Ce de 8 : 1, se presenta una disminución en la captura máxima experimental debido a que el alto contenido de Li<sub>2</sub>O en las muestras propicia una alta inestabilidad en la sorción. Por lo mismo, en la muestra “Mecánica” no se observa una disminución de captura en comparación con el composito 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, a pesar de que ambos contienen la misma relación molar Li:Ce, debido a que la primera no experimentó un tratamiento térmico y la alta sorción que presenta se debe directamente al Li<sub>2</sub>O contenido en la muestra. Cabe señalar, que a 610°C el Li<sub>2</sub>O presenta su mayor sorción de CO<sub>2</sub>, mientras que a 650°C capturan los compositos con cantidades de Litio significativo, debido al tratamiento térmico que experimentaron.

Para estudiar las propiedades de ciclabilidad, se tomó al composito 4 Li<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>, por presentar la mayor sorción de CO<sub>2</sub> en la mayoría de los estudios termogravimétricos realizados. Se midieron 9 ciclos bajo 100 min de sorción y 200 min de desorción, debido a que la alta inestabilidad del material generó una muy lenta desorción del gas capturado. El tiempo de sorción propuesto para los ciclos es comparable con la lenta sorción presentada también por el captor Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. En un primer ciclo se obtuvo una captura de CO<sub>2</sub> de  $6.89 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , mismo que disminuye hasta aproximadamente  $2.90 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g cerámico}}$ , manteniendo este valor estable durante los 8 ciclos restantes. Este valor final representa el 21 % de la captura máxima calculada, resultado que es similar al presentado por: 1) Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, con respecto al valor porcentual capturado en la relación teórico-experimental; 2) Li<sub>3</sub>ZrO<sub>6</sub>, con respecto a la inestabilidad que presenta el captor debido al alto contenido de Li<sub>2</sub>O; y 3), α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, con respecto a la inestabilidad presentada con cada ciclo consecutivo, disminuyendo en valor de



sorción.

En los estudios isotérmicos, el uso del modelo de orden 1 para ajustar las isothermas obtenidas en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> es similar al aplicado en el compuesto Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>, ya que la inestabilidad generada por el alto contenido de Litio resulta en sorciones máximas en los primeros 20 min y una estabilidad durante más de 150 min. Las constantes de velocidad de reacción química  $\kappa$  obtenidas en este caso son del mismo orden que las presentadas por los otros compuestos comparados; es decir, son de órdenes  $\times 10^{-3}$  y  $\times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. Sin embargo, las entalpías de activación  $\Delta H^\ddagger$  están en un orden de magnitud menor que las presentadas por otros captosres de CO<sub>2</sub>. Esto se debe a que los compositos propuestos en este trabajo están conformados por varios compuestos y una solución sólida, lo que hace que todos ellos modifiquen la dependencia a la temperatura para llevar a cabo la reacción química en el intervalo de temperaturas propuesto, haciéndola muy compleja. Por lo mismo, los coeficientes de determinación  $R^2$  asociados a estos valores no son cercanos al valor 1.

Finalmente, es importante mencionar que en los estudios isotérmicos a presiones parciales de CO<sub>2</sub> por cada captor estudiado como punto de comparación, si bien se eligieron resultados de una mezcla de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, cada grupo de trabajo utiliza diferentes cantidades porcentuales entre estos dos gases. Por lo mismo, no se presentan las entalpías de activación  $\Delta H^\ddagger$  relacionadas con estos experimentos. Para el modelado de las isothermas obtenidas, todos los compuestos explicados previamente fueron ajustados con el modelo de doble exponencial, lo que difiere de los resultados presentados en este trabajo, en donde se utiliza el modelo de orden 0. La razón de utilizar este último es porque ningún otro modelo de ajuste presentó resultados concluyentes, mientras que éste sí ajustó valores en los primeros 20 min de medición. De esta manera, se obtuvieron constantes de velocidad de reacción química  $\kappa$  del orden  $\times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>, mismas que son comparables con el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

De manera general, se observa que si bien los compositos xLi<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> presentan buenos valores de captura de CO<sub>2</sub> bajo ciertas condiciones, la alta inestabilidad al momento de ser sometidos a diferentes temperaturas provoca un difícil análisis cuantitativo de sus propiedades de sorción. Así, la primera propuesta de mejora para esta familia de compositos es la obtención de compuestos puros, sin fases secundarias y sin exceso de reactivos. Más aún, siguiendo algunas de las propuestas por otros investigadores en el tema, la adición de fases secundarias de otros compuestos alcalinos, como el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, podrían brindar estabilidad a los compositos con mayor cantidad de Litio.



# Bibliografía

- [Acerbi et al., 2013] Acerbi, N., Tsang, S. C. E., Jones, G., Golunski, S., and Collier, P. (2013). Rationalization of interactions in precious metal/ceria catalysts using the d-band center model. Angewandte Chemie International Edition, 52(30):7737–7741.
- [Alam et al., 1999] Alam, T. M., Conzone, S., Brow, R. K., and Boyle, T. J. (1999).  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$  nuclear magnetic resonance investigation of lithium coordination in binary phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 258(1):140–154.
- [Alcérreca-Corte et al., 2008] Alcérreca-Corte, I., Fregoso-Israel, E., and Pfeiffer, H. (2008).  $\text{CO}_2$  absorption on  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ : a kinetic analysis of the chemisorption and diffusion process. Journal of Physical Chemistry C, 112(16):6520–6525.
- [Avalos-Rendón et al., 2009] Avalos-Rendón, T., Casa-Madrid, J., and Pfeiffer, H. (2009). Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates ( $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ): a new option for the  $\text{CO}_2$  absorption. Journal of Physical Chemistry A, 113(25):6919–6923.
- [Avalos-Rendón et al., 2012] Avalos-Rendón, T., Lara, V. H., and Pfeiffer, H. (2012).  $\text{CO}_2$  chemisorption and cyclability analyses of lithium aluminate polymorphs ( $\alpha$ - and  $\beta$ -  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ). Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(6):2622–2630.
- [Bhatta et al., 2015] Bhatta, L. K. G., Subramanyam, S., Chengala, M. D., Olivera, S., and Venkatesh, K. (2015). Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for  $\text{CO}_2$  capture: a review. Journal of Cleaner Production, 103:171–196.
- [Bragg and Bragg, 1913] Bragg, W. H. and Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 88(605):428–438.
- [Brooker and Bates, 1971] Brooker, M. H. and Bates, J. B. (1971). Raman and infrared spectral studies of anhydrous  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Journal of Chemical Physics, 54(11):4788–4796.
- [Callen, 1985] Callen, H. B. (1985). Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2nd edition.
- [Campbell and Peden, 2005] Campbell, C. T. and Peden, C. H. F. (2005). Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. Science, 309(5735):713.
- [Chang, 2010] Chang, R. (2010). Chemistry. McGraw-Hill Education, United States of America, 10th edition.

- [Choi et al., 2003] Choi, K. H., Korai, Y., and Mochida, I. (2003). Preparation of CO<sub>2</sub> absorbent by spray pyrolysis. Chemistry Letters, 32(10):924–925.
- [Cowley, 1997] Cowley, J. M. (1997). Electron Microscopy: Principles and Fundamentals, chapter : Scanning Transmission Electron Microscopy, pages 329–360. Wiley-VCH, Germany, 1st edition.
- [Cullity, 1956] Cullity, B. D. (1956). Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Canada, 2nd edition.
- [Döbelin and Kleeberg, 2015] Döbelin, N. and Kleeberg, R. (2015). Profex: a graphical user interface for the rietveld refinement program BGMN. Journal of Applied Crystallography, 48(5):1573–1580.
- [Duan et al., 2013] Duan, Y., Pfeiffer, H., Li, B., Romero-Ibarra, I. C., Sorescu, D. C., Luebke, D. R., and Halley, J. W. (2013). CO<sub>2</sub> capture properties of lithium silicates with different ratios of Li<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>: an *ab initio* thermodynamic and experimental approach. Physical Chemistry Chemical Physics, 15(32):13538–13558.
- [Duan and Sorescu, 2010] Duan, Y. and Sorescu, D. C. (2010). CO<sub>2</sub> capture properties of alkaline earth metal oxides and hydroxides: a combined density functional theory and lattice phonon dynamics study. Journal of Chemical Physics, 133(7):074508.
- [Durán-Muñoz et al., 2013] Durán-Muñoz, F., Romero-Ibarra, I. C., and Pfeiffer, H. (2013). 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. Journal of Materials Chemistry A, 1(12):3919–3925.
- [Eckert, 2012] Eckert, M. (2012). Disputed discovery: the beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions. Acta Crystallographica Section A, 68(1):30–39.
- [Egerton, 2005] Egerton, R. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer Science+Business Media, Inc., United States of America, 1st edition.
- [Fagerlund, 1973] Fagerlund, G. (1973). Determination of specific surface by the bet method. Matériaux et Construction, 6(3):239–245.
- [Figuerola et al., 2008] Figuerola, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., and Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO<sub>2</sub> capture technology: The U.S. department of energy’s carbon sequestration program. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2(1):9–20.
- [Flores-Martínez and Pfeiffer, 2015] Flores-Martínez, M. T. and Pfeiffer, H. (2015). CO<sub>2</sub> chemisorption and cyclability analyses in  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>: effects of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition. Greenhouse Gases: Science & Technology, 5(6):802–811.
- [Freund et al., 2004] Freund, P., Kaya, Y., and Lior, N., editors (2004). Prospects for carbon capture and sequestration technologies assuming their technological learning, volume 29. Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.

- [Fujishiro et al., 2012] Fujishiro, F., Kojima, Y., and Hashimoto, T. (2012). Kinetics and mechanism of chemical reaction of  $\text{CO}_2$  and  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  under various  $\text{CO}_2$  partial pressures. Journal of the American Ceramic Society, 95(11):3634–3637.
- [Ganguli and Chatterjee, 1997] Ganguli, D. and Chatterjee, M. (1997). Ceramic Powder Preparation: A Handbook. Springer Science+Business Media, Inc., United States of America, 1st edition.
- [Gaultois et al., 2018] Gaultois, M., Dunstan, M. T., Bateson, A. W., Chan, M. S. C., and Grey, C. P. (2018). Screening and characterization of ternary oxides for high-temperature carbon capture. Chemistry of Materials, 30(8):2535–2543.
- [GCCSI, 2018] GCCSI (2018). The Global Status of CCS: 2017. Global Carbon Capture and Storage Institute. Global CCS Institute.
- [Gražulis et al., 2012] Gražulis, S., Daškevič, A. Merkys, A., Chateigner, D., Luttermo, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R., and Le Bail, A. (2012). Crystallography open database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. Nucleic Acids Research, 40(Database issue):D420–D427.
- [Griffiths, 2004] Griffiths, D. J. (2004). Introduction to Quantum Mechanics. Pearson Prentice Hall, United States of America, 2nd edition.
- [Hecht, 2016] Hecht, E. (2016). Optics. Pearson Education, United States of America, 5th edition.
- [Ida and Lin, 2003] Ida, J. and Lin, Y. S. (2003). Mechanism of high-temperature  $\text{CO}_2$  sorption on lithium zirconate. Environmental Science & Technology, 37(9):1999–2004.
- [Ida et al., 2004] Ida, J., Xiong, R., and Lin, Y. S. (2004). Synthesis and  $\text{CO}_2$  sorption properties of pure and modified lithium zirconate. Separation and Purification Technology, 36(1):41–51.
- [IPCC, 2005] IPCC (2005). IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.
- [IPCC, 2018] IPCC (2018). Global Warming of 1.5°C. Working Group I, Technical Support Unit. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [Jackson, 1962] Jackson, J. D. (1962). Classical Electrodynamics. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 3rd edition.
- [Jander, 1927] Jander, W. (1927). Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 163(1):1–30.
- [Kanniche et al., 2010] Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J. M., and Bouallou, C. (2010). Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for  $\text{CO}_2$  capture. Applied Thermal

- Engineering, 30(1):53–62. Selected Papers from the 11th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction.
- [Krill et al., 1981] Krill, G., Kappler, J. P., Meyer, A., Abadli, L., and Ravet, M. F. (1981). Surface and bulk properties of cerium atoms in several cerium intermetallic compounds: XPS and X-ray absorption measurements. Journal of Physics F: Metal Physics, 11(8):1713–1725.
- [Kroeschell et al., 1986] Kroeschell, P., Wolf, R., and Hoppe, R. (1986). Neue Vertreter der  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ -Familie:  $\text{Li}_8\text{IrO}_6$ ,  $\text{Li}_8\text{PtO}_6$  und  $\text{Li}_8\text{CeO}_6$ . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 536(5):81–91.
- [Kumar and Saxena, 2014] Kumar, S. and Saxena, S. K. (2014). A comparative study of  $\text{CO}_2$  sorption properties for different oxides. Materials for Renewable and Sustainable Energy, 3(3):30.
- [Kundu and Cohen, 2002] Kundu, P. K. and Cohen, I. M. (2002). Fluid Mechanics. Elsevier Science, United States of America, 2nd edition.
- [Lara-Garcia et al., 2017] Lara-Garcia, H. A., Sanchez-Camacho, P., Duan, Y., Ortiz-Landeros, J., and Pfeiffer, H. (2017). Analysis of the  $\text{CO}_2$  chemisorption in  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ , a new high temperature  $\text{CO}_2$  captor material. Effect of the  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  partial pressures. Journal of Physical Chemistry C, 121(6):3455–3462.
- [Lee et al., 2019] Lee, S. C., Kim, M. J., Kwon, Y. M., Chae, H. J., Cho, M. S., Park, Y. K., Seo, H. M., and Kim, J. C. (2019). Novel regenerable solid sorbents based on lithium orthosilicate for carbon dioxide capture at high temperatures. Separation and Purification Technology, 214:120–127.
- [Levasseur et al., 2000] Levasseur, S., Ménétrier, M., Suard, E., and Delmas, C. (2000). Evidence for structural defects in non-stoichiometric HT– $\text{LiCoO}_2$ : electrochemical, electronic properties and  $^7\text{Li}$  NMR studies. Solid State Ionics, 128(1):11–24.
- [Levine, 2008] Levine, I. N. (2008). Physical Chemistry. McGraw-Hill Education, United States of America, 6th edition.
- [Lopez-Ortiz et al., 2005] Lopez-Ortiz, A., Perez-Rivera, N. G., Reyes-Rojas, A., and Lardizabal-Gutierrez, D. (2005). Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides. Separation Science & Technology, 39(15):3559–3572.
- [Lu et al., 2014] Lu, A. H., Hao, G. P., and Zhang, X. Q. (2014). Porous Materials for Carbon Dioxide Capture, chapter : Porous Carbons for Carbon Dioxide Capture, pages 15–77. Springer Berlin Heidelberg, Germany, 1st edition.
- [Lu et al., 2015] Lu, X., Jin, D., Wei, S., Wang, Z., An, C., and Guo, W. (2015). Strategies to enhance  $\text{CO}_2$  capture and separation based on engineering absorbent materials. Journal of Materials Chemistry A, 3:12118–12132.
- [McMurry, 2016] McMurry, J. E. (2016). Organic Chemistry. Cengage Learning, United States of America, 9th edition.

- [Memon et al., 2017] Memon, M. Z., Zhao, X., Sikarwar, V. S., Vuppaladadiyam, A. K., Milne, S. J., Brown, A. P., Li, J., and Zhao, M. (2017). Alkali metal CO<sub>2</sub> sorbents and the resulting metal carbonates: Potential for process intensification of sorption-enhanced steam reforming. Environmental Science & Technology, 51(1):12–27.
- [Mestrelab Research S. L., 2017] Mestrelab Research S. L. (2017). Mestrenova. <https://mestrelab.com>. Chemistry Software Solutions.
- [Mosqueda et al., 2006] Mosqueda, H. A., Vazquez, C., Bosch, P., and Pfeiffer, H. (2006). Chemical sorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) on lithium oxide (Li<sub>2</sub>O). Chemistry of Materials, 18(9):2307–2310.
- [Muller, 1994] Muller, P. (1994). Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). Pure and Applied Chemistry, 66(5):1077–1184.
- [Nakagawa and Ohashi, 1998] Nakagawa, K. and Ohashi, T. (1998). A novel method of CO<sub>2</sub> capture from high temperature gases. Journal of The Electrochemical Society, 145(4):1344–1346.
- [Nanda et al., 2019] Nanda, S., Reddy, S. N., Mitra, S. K., and Kozinski, J. A. (2019). The progressive routes for carbon capture and sequestration. Energy Science & Engineering, 4(2):99–122.
- [Ochoa-Fernández et al., 2006] Ochoa-Fernández, E., Rønning, M., Grande, T., and Chen, D. (2006). Synthesis and CO<sub>2</sub> capture properties of nanocrystalline lithium zirconate. Chemistry of Materials, 18(25):6037–6046.
- [Olavarría et al., 2017] Olavarría, P., Vera, E., Lima, E. J., and Pfeiffer, H. (2017). Synthesis and evaluation as CO<sub>2</sub> chemisorbent of the Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> solid solution materials: effect of oxygen addition. Journal of Energy Chemistry, 26(5):948–955.
- [Oura et al., 2003] Oura, K., Lifshits, V., Saranin, A., Zotov, A., and Katayama, M. (2003). Surface Science: An Introduction. Springer Science+Business Media, Inc., Germany, 1st edition.
- [Pacciani et al., 2011] Pacciani, R., Torres, J., Solsona, P., Coe, C., Quinn, R., Huf-ton, J., Golden, T., and Vega, L. F. (2011). Influence of the concentration of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on the absorption of CO<sub>2</sub> by a lithium orthosilicate-based absorbent. Environmental Science & Technology, 45(16):7083–7088.
- [Palacios-Romero and Pfeiffer, 2008] Palacios-Romero, L. M. and Pfeiffer, H. (2008). Lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>): a new possible ceramic material for CO<sub>2</sub> chemisorption. Chemistry Letters, 37(8):862–863.
- [Pecharsky and Zavalij, 2005] Pecharsky, V. K. and Zavalij, P. Y. (2005). Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer Science+Business Media, Inc., United States of America, 1st edition.

- [Pfeiffer, 2010] Pfeiffer, H. (2010). *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization*, volume 1056 of *ACS Symposium Series*, chapter : Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors, pages 233–253. American Chemical Society.
- [Pfeiffer et al., 2006] Pfeiffer, H., Lima, E., and Bosch, P. (2006). Lithium–sodium metazirconate solid solutions, Li<sub>2–x</sub>Na<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 2): a hierarchical architecture. *Chemistry of Materials*, 18(11):2642–2647.
- [Prabu et al., 2010] Prabu, M., Selvasekarapandian, S., Kulkarni, A.R. and Hirankumar, G., and Sanjeeviraja, C. (2010). Conductivity and dielectric studies on LiCeO<sub>2</sub>. *Journal of Rare Earths*, 28(3):435–438.
- [Putz, 2016] Putz, H. (2016). Match! 3: Phase identification from powder diffraction. <http://www.crystalimpact.com/match/>. Crystal Impact.
- [Qi et al., 2013] Qi, Z., Daying, H., Yang, L., Qian, Y., and Zibin, Z. (2013). Analysis of CO<sub>2</sub> sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. *AIChE Journal*, 59(3):901–911.
- [Radfarnia and Iliuta, 2011] Radfarnia, H. R. and Iliuta, M. C. (2011). Surfactant-template/ultrasound-assisted method for the preparation of porous nanoparticle lithium zirconate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(15):9295–9305.
- [Rasband, 2005] Rasband, W. (2005). ImageJ 1.52k. <https://imagej.net/>. National Institutes of Health.
- [Ritchie and Roser, 2017] Ritchie, H. and Roser, M. (2017). CO<sub>2</sub> and greenhouse gas emissions. *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>.
- [Robinson et al., 2014] Robinson, J. W., Frame, E. S., and II, G. M. F. (2014). *Undergraduate Instrumental Analysis*. CRC Press: Taylor & Francis Group, United States of America, 7th edition.
- [Rodríguez-Mosqueda and Pfeiffer, 2010] Rodríguez-Mosqueda, R. and Pfeiffer, H. (2010). Thermokinetic analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by using different gas flow rates and particle sizes. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(13):4535–4541.
- [Romero-Ibarra et al., 2014] Romero-Ibarra, I. C., Durán-Muñoz, F., and Pfeiffer, H. (2014). Influence of the K<sup>−</sup>, Na<sup>−</sup> and K–Na–carbonate additions during the CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>). *Greenhouse Gases: Science & Technology*, 4(1):145–154.
- [Romero-Ibarra et al., 2013] Romero-Ibarra, I. C., Ortiz-Landeros, J., and Pfeiffer, H. (2013). Microstructural and CO<sub>2</sub> chemisorption analyses of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: effect of surface modification by the ball milling process. *Thermochimica Acta*, 567:118–124.
- [Rouquerol et al., 2013] Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., and Sing, K. (2013). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, Great Britain, 2nd edition.



- [Sanchez-Camacho et al., 2017] Sanchez-Camacho, P., Gómez-García, J. F., and Pfeiffer, H. (2017). Thermokinetic and conductivity analyzes of the high CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> and alkaline carbonate impregnated Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> samples: effects produced by the use of CO<sub>2</sub> partial pressures and oxygen addition. Journal of Energy Chemistry, 26(5):919–926.
- [Schelter, 2013] Schelter, E. J. (2013). Cerium under the lens. Nature Chemistry, 5:348.
- [Seggiani et al., 2013] Seggiani, M., Puccini, M., and Vitolo, S. (2013). Alkali promoted lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture at high temperature and low concentration. International Journal of Greenhouse Gas Control, 17:25–31.
- [Shannon, 1976] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica Section A, 32(5):751–767.
- [Sing et al., 2008] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., and Siemieniewska, T. (2008). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, chapter : 3.3.1, pages 1217–1230. American Cancer Society.
- [Skokan et al., 1991] Skokan, A., Kenn, B. E., Huguet, M., and Hemsworth, R. (1991). Phase stability investigations in the ceramic breeder systems Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub>. In Fusion Technology 1990, pages 772–776. Elsevier, Oxford.
- [Skoog et al., 2018] Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2018). Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning, United States of America, 7th edition.
- [Smart and Moore, 2012] Smart, L. E. and Moore, E. A. (2012). Solid State Chemistry: An Introduction. CRC Press: Taylor & Francis Group, United States of America, 4th edition.
- [Thommes et al., 2015] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). Pure and Applied Chemistry, 87:1051–1069.
- [Tseng and Lin, 2014] Tseng, C. F. and Lin, P. A. (2014). Microwave dielectric properties of novel glass-free low-firing Li<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 97(4):1020–1022.
- [UNFCCC, 2008] UNFCCC (2008). Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of emissions and Assigned Amount. United Nations Framework Convention on Climate Change. Information Services of the UNFCCC.
- [UNFCCC, 2014] UNFCCC (2014). Cambio Climático 2014: Informe de Síntesis. Grupos de Trabajo I, II y III. Quinto Informe de Evaluación. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático.
- [UNFCCC, 2015] UNFCCC (2015). The Paris Agreement. United Nations Framework Convention on Climate Change. Information Services of the UNFCCC.

- [Venegas et al., 2007] Venegas, M. J., Fregoso-Israel, E., Escamilla, R., and Pfeiffer, H. (2007). 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. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(8):2407–2412.
- [Wang et al., 2016] Wang, F., Wei, M., Evans, D. G., and Duan, X. (2016). CeO<sub>2</sub>-based heterogeneous catalysts toward catalytic conversion of CO<sub>2</sub>. Journal of Materials Chemistry A, 4(16):5773–5783.
- [Wang and Andrews, 2009] Wang, X. and Andrews, L. (2009). Infrared spectra, structure and bonding in the LiO<sub>2</sub>, LiO<sub>2</sub>Li, LiO and Li<sub>2</sub>O molecules in solid neon. Molecular Physics, 107(8-12):739–748.
- [Wang et al., 2013] Wang, Y. J., Liu, J. P., Kan, M. X., and Liu, Z. Q. (2013). The synthesis of lithium aluminate materials and its performance of CO<sub>2</sub> absorption. Advanced Materials Research, 669:115–118.
- [West, 2013] West, A. R. (2013). Solid State Chemistry and Its Applications. John Wiley & Sons, Inc., United Kingdom, 2nd edition.
- [Wyers and Cordfunke, 1989] Wyers, G. P. and Cordfunke, E. H. P. (1989). Phase relations in the system Li<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub>. Journal of Nuclear Materials, 168(1):24–30.
- [Xiang et al., 2015] Xiang, M., Zhang, Y., Hong, M., Liu, S., Zhang, Y., Liu, H., and Gu, C. (2015). CO<sub>2</sub> absorption properties of Ti- and Na-doped porous Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> prepared by a sol-gel process. Journal of Materials Science, 50(13):4698–4706.
- [Xiong et al., 2003] Xiong, R., Ida, J., and Lin, Y. S. (2003). Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. Chemical Engineering Science, 58(19):4377–4385.
- [Xu et al., 2013] Xu, H., Cheng, W., Jin, X., Wang, G., Lu, H., Wang, H., Chen, D., Fan, B., Hou, T., and Zhang, R. (2013). Effect of the particle size of quartz powder on the synthesis and CO<sub>2</sub> absorption properties of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> at high temperature. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(5):1886–1891.
- [Xu et al., 2016] Xu, H., Zhang, H., Zhao, S., Huang, W., Qu, Z., and Yan, N. (2016). Elemental mercury (Hg<sub>0</sub>) removal over spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from coal-fired flue gas. Chemical Engineering Journal, 299:142–149.
- [Yañez-Aulestia et al., 2018] Yañez-Aulestia, A., Gómez-García, J. F., Mendoza-Nieto, J. A., Duan, Y., and Pfeiffer, H. (2018). Thermocatalytic analysis of CO<sub>2</sub>–CO selective chemisorption mechanism on lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) and oxygen addition effect. Thermochimica Acta, 660:144–151.
- [Yin et al., 2010] Yin, X. S., Li, S. P., Zhang, Q. H., and Yu, J. G. (2010). Synthesis and CO<sub>2</sub> adsorption characteristics of lithium zirconates with high lithia content. Journal of the American Ceramic Society, 93(9):2837–2842.
- [Yin et al., 2011] Yin, X. S., Zhang, Q. H., and Yu, J. G. (2011). Three-step calcination synthesis of high-purity Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> with CO<sub>2</sub> absorption properties. Inorganic Chemistry, 50(7):2844–2850.

- [Yoon et al., 2017] Yoon, T., Milien, M. S., Parimalam, B. S., and Lucht, B. L. (2017). Thermal decomposition of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) on silicon electrodes for lithium ion batteries. Chemistry of Materials, 29(7):3237–3245.
- [Yu et al., 2012] Yu, C. H., Huang, C. H., and Tan, C. S. (2012). A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. Aerosol and Air Quality Research, 12(5):745–769.
- [Zamiri et al., 2015] Zamiri, R., Abbastabar Ahangar, H., Kaushal, A., Zakaria, A., Zamiri, G., Tobaldi, D., and Ferreira, J. M. F. (2015). Dielectrical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles at different temperatures. PLOS ONE, 10(4):1.
- [Zhang et al., 2017] Zhang, Q., Peng, D., Zhang, S., Ye, Q., Wu, Y., and Ni, Y. (2017). Behaviors and kinetic models analysis of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> under various CO<sub>2</sub> partial pressures. AIChE Journal, 63(6):2153–2164.
- [Zhang et al., 2019] Zhang, Y., Gao, Y., Pfeiffer, H., Louis, B., Sun, L., O’Hare, D., and Wang, Q. (2019). Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO<sub>2</sub> capture. Journal of Materials Chemistry A, 7(14):7962–8005.
- [Zhao et al., 2007] Zhao, T., Ochoa-Fernández, E., Rønning, M., and Chen, D. (2007). Preparation and high-temperature CO<sub>2</sub> capture properties of nanocrystalline Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Chemistry of Materials, 19(13):3294–3301.