



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE
QUIMISORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) EN
EL ALUMINATO DE LITIO (Li₅AlO₄) Y EN
MATERIALES DE TIPO Li₅(Al-M)O₄, M=B ó Ga”**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A

M. C. TATIANA LILIA ÁVALOS RENDÓN

Tutor: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea



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.

A mis padres y a mis hermanos
porque son los únicos que siempre han estado y permanecen

Para el único corazón que late a lado del mío,
para el único corazón que sin pertenecerme lo poseo
y que aun siendo mío permanece libre como el viento
ILfY

Este proyecto de tesis doctoral fue realizado en el laboratorio L-E-101 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Beca-205985/202146) y los proyectos SENER-CONACYT (150358) e ICyT-DF (179/2009). Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas.

Además agradezco las recomendaciones que enriquecieron este trabajo de tesis, las cuales fueron realizadas por la Dra. Silvia Bulbulian Garabedian, la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, el Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz y el Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Así como el apoyo técnico de la M.C. Adriana Tejeda, el I. Q. Esteban Fregoso y del I. Q. Gerardo Cedillo.



CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

| | |
|--|----|
| 2.1 SÍNTESIS | 29 |
| 2.1.1. Aluminatos de litio (LiAlO_2 y Li_5AlO_4) | 29 |
| 2.1.2. Polimorfos de aluminato de litio ($\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$) | 30 |
| 2.1.3. Materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al-M})\text{O}_4$ donde $\text{M} = \text{B}$ ó Ga | 32 |
| 2.2 CARACTERIZACIÓN | 33 |
| 2.2.1 Difracción de rayos X (DRX) y Termodifracción de rayos X (TDRX) | 33 |
| 2.2.2 Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN) | 34 |
| 2.2.3 Determinación de área superficial por adsorción de N_2 | 34 |
| 2.2.4 Análisis termogravimétrico (TG) | 35 |

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|---|----|
| 3.1 ALUMINATOS DE LITIO (LiAlO_2 y Li_5AlO_4) | 37 |
| 3.1.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN | 37 |
| 3.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX) | 37 |
| 3.1.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) | 38 |
| 3.1.2. CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO_2 | 39 |
| 3.1.2.1 Análisis termogravimétrico (TG) | 39 |
| 3.1.2.2 Análisis cinético | 46 |
| 3.2 POLIMORFOS DE ALUMINATO DE LITIO ($\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$) | 50 |
| 3.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN | 50 |
| 3.2.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) | 50 |
| 3.2.1.2 Termodifracción de rayos X (TDRX) | 52 |
| 3.2.1.3 Determinación de área superficial por adsorción de N_2 | 54 |
| 3.2.2. CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO_2 | 55 |
| 3.2.2.1 Análisis termogravimétrico (TG) | 55 |



| | | |
|------------|---|------------|
| 3.2.2.2 | Análisis cinético | 64 |
| 3.2.2.3 | Análisis de regeneración | 67 |
| 3.2.3 | CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO ₂ EN PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA (H ₂ O) | 75 |
| 3.3 | MATERIALES DE TIPO Li₅(Al-M)O₄ DONDE M=Boro (B) ó Galio (Ga) | 90 |
| 3.3.1. | Li₅Al_{1-x}B_xO₄ | 90 |
| 3.3.1.1 | Difracción de rayos X (DRX) | 90 |
| 3.3.1.2 | Capacidad de quimisorción de CO ₂ | 92 |
| 3.3.1.2.1 | Análisis termogravimétrico (TG) | 92 |
| 3.3.1.2.2 | Análisis cinético | 102 |
| 3.3.1.2.3 | Análisis de regeneración | 104 |
| 3.3.2. | Li₅Al_{1-x}Ga_xO₄ | 107 |
| 3.3.2.1 | Difracción de rayos X (DRX) | 107 |
| 3.3.2.2 | Resonancia magnética nuclear (RMN) | 108 |
| 3.3.2.3 | Determinación de área superficial por adsorción de N ₂ | 111 |
| 3.3.2.4 | Capacidad de quimisorción de CO ₂ | 113 |
| 3.3.2.4.1 | Análisis termogravimétrico (TG) | 113 |
| | CONCLUSIONES | 120 |
| | REFERENCIAS | 123 |
| | ANEXO | |
| | PRODUCCIÓN CIENTÍFICA | 127 |



RESUMEN

En el presente trabajo, se estudiaron las propiedades de quimisorción de dióxido de carbono (CO_2) en los aluminatos de litio ($\gamma\text{-LiAlO}_2$ y Li_5AlO_4), en los polimorfos de aluminato de litio ($\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$) y en los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al-M})\text{O}_4$ donde M=boro ó galio. El trabajo se dividió en cuatro capítulos para su estudio. En el capítulo 1, se abordó la problemática ambiental ocasionada por el dramático aumento de la concentración de CO_2 y la importancia de controlar y/o reducir las emisiones de dicho gas a la atmósfera. Por lo cual, se mencionó a la ciencia e ingeniería de materiales como una herramienta útil para el desarrollo de nuevos materiales cerámicos como posibles captores de CO_2 .

La descripción de la metodología de síntesis de los materiales cerámicos a estudiar, así como las técnicas que se utilizaron para caracterizar dichos materiales fueron descritas en el capítulo 2. Todos los materiales se sintetizaron mediante el método convencional de reacción química en estado sólido y fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), termodifracción de rayos X (TDRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), adsorción volumétrica de N_2 y resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN). Además, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TG) dinámicos, así como análisis TG isotérmicos para realizar los estudios cinéticos de la quimisorción de CO_2 y para conocer las propiedades de regeneración después de varios ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 . Específicamente, en el caso del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, se realizaron diferentes análisis TG en presencia de vapor de agua (H_2O).



El capítulo 3, es un compendio del análisis de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación. Se observó, que el γ -LiAlO₂ es incapaz de quimisorber CO₂ y que el Li₅AlO₄ es uno de los cerámicos de litio con buenas propiedades de quimisorción de CO₂. De tal manera, los polimorfos α - y β -Li₅AlO₄ presentaron propiedades de quimisorción similares y buenas propiedades de regeneración después de haber sido sometidos a varios ciclos de quimisorción/desorción de CO₂. Además, el α -Li₅AlO₄ presentó una buena capacidad de quimisorción de CO₂ incluso a bajas temperaturas en presencia de H₂O. En el caso se los materiales de tipo Li₅(Al-M)O₄ donde M=boro ó galio, la presencia de boro ó galio propició una buena estabilidad térmica en los materiales, esto es importante ya que dicha propiedad les confiere buenas propiedades de regeneración. Finalmente, en el capítulo 4 se abordaron las conclusiones.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se sabe que las actividades antropogénicas contribuyen de manera importante en el aumento de la concentración de los gases de invernadero en la atmósfera. Estos gases son los responsables de realzar el efecto invernadero, ocasionando un calentamiento anormal en la superficie de la Tierra, es decir, el calentamiento global.^{1, 2} Debido a lo anterior, ha sido importante el establecimiento de estrategias para la reducción de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Por lo tanto, como una medida se ha establecido el Panel Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés), el cual ha propuesto tres estrategias para la reducción de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) -el gas de efecto invernadero con mayor impacto sobre el clima de la Tierra- y de esa manera mitigar el cambio climático: 1) reducción del uso mundial de energía, 2) desarrollo de combustibles de baja o nula concentración de carbono y 3) captura de CO₂ de fuentes puntuales de la atmósfera a través de técnicas naturales e ingenieriles. Esta última estrategia, es considerada como una solución viable para disminuir la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Por lo que recientemente, se ha hecho énfasis en la captura, separación y almacenamiento de CO₂.²⁻⁵

La primera etapa es la captura de CO₂, ya que es importante separarlo y/o removerlo del flujo de gases producido durante el proceso de combustión, debido a que contiene altas concentraciones de vapor de agua (H₂O), oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂), óxidos de azufre (SO₃) y otros gases como el monóxido de carbono (CO), etc. Es importante mencionar que uno de los problemas que se presenta al separar CO₂ de los gases de combustión es que posee un tamaño similar al N₂. Adicionalmente, la separación de CO₂ se debe considerar en amplios intervalos de temperaturas, sin excluir por supuesto las altas temperaturas, ya que a estas temperaturas se genera el flujo de gases de la combustión.⁶⁻⁹



Con el panorama anterior, se requiere preparación y adaptación para disminuir la vulnerabilidad de nuestro entorno, lo cual incluye el desarrollo de nuevas tecnologías y un cambio en los patrones de consumo para mitigar de alguna manera el calentamiento global.

1.2 LA CIENCIA DE MATERIALES Y EL DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES CAPTORES DE CO₂

La ciencia e ingeniería de los materiales se ha convertido en una herramienta muy útil para tratar de resolver el problema de la captura de CO₂. La sorción, que incluye los procesos independientes de adsorción y absorción es la técnica más importante para la remoción de CO₂, por lo que se han reportado en la literatura diferentes tipos de materiales adsorbentes/absorbentes capaces de capturar CO₂.⁶ Estos materiales presentan ciertas ventajas y desventajas, según las condiciones de trabajo en las que sean utilizados. Por lo tanto, para desarrollar nuevos y más eficaces materiales para la captura y separación de CO₂ es necesario considerar las siguientes características:¹⁰⁻¹²

- (1) Alta capacidad y selectividad en la captura CO₂ a temperaturas elevadas
- (2) Adecuadas propiedades cinéticas de sorción/desorción de CO₂.
- (3) Propiedades de regeneración para los procesos de sorción/ desorción de CO₂.
- (4) Buenas propiedades mecánicas y térmicas.

A continuación, se describe el comportamiento general de las diferentes clases de materiales captadores de CO₂, haciendo énfasis en los estudios realizados en materiales inorgánicos capaces de capturar CO₂.



1.2.1 Materiales adsorbentes de CO₂

1.2.1.1 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos, que se caracterizan por tener un arreglo periódico de unidades tetraédricas de silicio [SiO₄]⁴⁻ y aluminio [AlO₄]⁵⁻ unidos por compartición de vértices, formando puentes de oxígeno no lineales (figura 1.1).¹³ La presencia de los átomos de aluminio introduce una deficiencia de carga electrónica en la estructura, por lo que es necesario compensar cada tetraedro de [AlO₄]⁵⁻ con una carga positiva proporcionada por cationes metálicos intercambiables (Na⁺, K⁺, etc.), para preservar la neutralidad eléctrica total. Estas características estructurales de las zeolitas, les proporciona la capacidad de adsorber una gran variedad de moléculas, incluyendo el CO₂.¹⁴

16

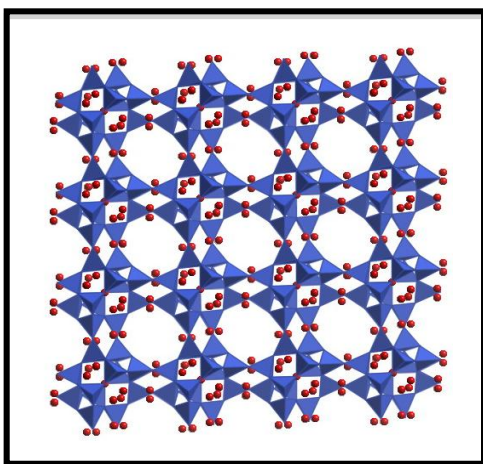


Figura 1.1 Estructura de una zeolita. Fórmula general de las zeolitas; $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O$, donde los cationes M de valencia n neutralizan las cargas negativas de la estructura del aluminosilicato.

La adsorción selectiva de los gases depende de la temperatura, la presión parcial, composición química y el tamaño de poro de la zeolita. Además, la interacción adsorbato-adsorbente depende de la polarizabilidad, del momento dipolar y del momento cuadrupolar de los gases.¹⁷ Se ha reportado en la literatura, que la zeolita con mayor capacidad de captura de CO₂ es la zeolita 13X, debido a que este material se caracteriza por tener el mayor tamaño y volumen de poro.¹⁸ Las zeolitas, generalmente son capaces de proporcionar una capacidad de adsorción superior a 1 milimol de CO₂ por gramo de material (1 mmol_{CO₂}/g_{material}) a temperaturas inferiores a 100 °C. Sin embargo, la captura de CO₂ a temperaturas elevadas y condiciones de humedad limita la eficiencia de las zeolitas.¹⁸⁻²¹



La presencia de vapor de H₂O en los gases de combustión, es un factor importante en el proceso de adsorción de CO₂ en las zeolitas, ya que debido a las propiedades de estos materiales puede ocurrir una adsorción preferencial de H₂O sobre CO₂.⁶ Se ha observado, que solo a bajas presiones parciales con bajas concentraciones de CO₂ (<300 ppm) la presencia de vapor de H₂O acelera el proceso de adsorción de CO₂ en las zeolitas, ya que cuando se aumenta la concentración de CO₂ (>1000 ppm) la adsorción en la mezcla CO₂/H₂O es menor que en la mezcla seca de CO₂.^{22, 23} Aunque el CO₂ no posee un momento dipolar, su doble enlace y su geometría provocan un momento cuadrupolar en la molécula. Cuando el CO₂ se adsorbe en la zeolita se generan interacciones fuertes debidas al momento cuadrupolar y a los electrones π con los cationes de compensación de la zeolita. Por lo tanto, cuando hay una mezcla de CO₂ y H₂O se ocasiona una adsorción preferente de agua en los cationes intercambiables debido a su gran polaridad, lo que ocasiona efectos perjudiciales en la eficiencia de la zeolita.^{24, 25}

En comparación con otros materiales adsorbentes inorgánicos, las zeolitas poseen un rendimiento relativamente alto a temperaturas moderadas de operación para la captura de CO₂.²⁶ Así como buenas propiedades de regeneración. Normalmente, las zeolitas recuperan su capacidad de adsorción sin una degradación significativa de sus propiedades incluso después de varios ciclos de adsorción y desorción.⁶ Sin embargo, se requieren temperaturas de regeneración elevadas (>300 °C), por lo que el alto costo de regeneración de la zeolita representa una desventaja importante para este tipo de materiales.¹

1.2.1.2 Carbones activados

Los carbones activados son sólidos micro y mesoporosos, que se caracterizan por tener altas áreas superficiales y se utilizan como materiales adsorbentes.^{27, 28} Sin embargo, la estructura atómica precisa del carbón activado es aún desconocida.²⁹ Las propiedades de adsorción de los carbones activados se introducen a través de los procesos de carbonización y de activación del material.



Durante la etapa de carbonización, el precursor del carbón activado libera elementos como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, resultando una estructura rígida de carbono que se caracteriza por tener bajas áreas superficiales. Este paso, es seguido por un tratamiento físico o químico para activar el material propiciando porosidad y sitios activos que aumentan las áreas superficiales.³⁰⁻³⁴ La capacidad de adsorción de los carbones activados, depende de la distribución del tamaño de poro y del área superficial activa. Además, como era de esperarse por ser un material adsorbente al igual que las zeolitas, su capacidad de adsorción de CO₂ disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura.^{35, 36} Se ha observado, que a bajas presiones la capacidad de adsorción de CO₂ del carbón activado es menor. Sin embargo, a presiones mayores los carbones activados superan la capacidad de adsorción de las zeolitas. Al realizar un estudio comparativo de la capacidad de adsorción por unidad de área de adsorbente entre las zeolitas y los carbones activados, se observó que la afinidad de la superficie del carbón activado con el CO₂ es inferior que la de las zeolitas, lo que ocasiona bajas capacidades de adsorción de CO₂ a presiones cercanas a las atmosféricas.^{35, 37, 38} La capacidad de adsorción de CO₂ en los carbones activados, se ve afectada por la presencia de vapor de H₂O debido a su capacidad competitiva de adsorción.³⁹ Sin embargo, la naturaleza hidrofóbica en estos materiales reduce el efecto a condiciones de humedad en comparación con las zeolitas.⁴⁰ Esta disminución en la capacidad de adsorción de CO₂ de los carbones activados, ha sido atribuida a la oxidación progresiva de la superficie del carbono. Los complejos de oxígeno sobre la superficie del adsorbente, actúan como los sitios primarios para que las moléculas de agua se adsorban mediante puentes de hidrógeno. Las moléculas de H₂O adsorbida proporcionan sitios secundarios para que más moléculas de agua sean absorbidas.^{41, 42} En cambio, a condiciones de humedad y presiones elevadas se observa un aumento en la capacidad de adsorción de CO₂ el cual puede ser atribuido a la fijación química de CO₂. Es decir, la condensación y formación de hidratos de CO₂ en los poros del material conduce a una alta capacidad de almacenamiento de CO₂ en el carbón activado, debido a la alta solubilidad del CO₂ en agua.^{43, 44}



El hecho de que haya menor adsorción de CO₂ en los carbones activados, puede ser benéfico en el proceso de regeneración del material considerando que se requerirá menor energía para la desorción.⁴⁵ Los calores de adsorción, nos indican que tan fuertemente es adsorbido el CO₂ en el material, las zeolitas se caracterizan por tener una mayor interacción física con el CO₂ en comparación con el carbón activado, por lo que requieren mayor energía para realizar el proceso de desorción y ser regeneradas. En cambio, los carbones activados adsorben más débilmente el CO₂ y en consecuencia poseen menores calores de adsorción, lo que hace más fácil su regeneración.^{35,46} Se ha observado, que los carbonos activados son de los mejores materiales adsorbentes de CO₂ en términos de propiedades de regeneración del adsorbente, ya que sus isothermas de adsorción/desorción son reproducibles. Es decir, no muestran un cambio notable en varios ciclos de funcionamiento, lo cual muestra una buena reversibilidad en el proceso de adsorción. De acuerdo a lo anterior, a pesar de que los carbones activados presentan menores capacidades de adsorción que las zeolitas (a condición ambiente), la energía requerida para la regeneración del material es un factor crítico por lo que resulta ser un mejor material adsorbente de CO₂ en comparación con las zeolitas.³⁸

1.2.2 Materiales absorbentes de CO₂

1.2.2.1 Hidrotalcitas

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita (HTLCs), pertenecen a una clase de arcillas aniónicas que se representan mediante la siguiente fórmula general: $[(M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2)]^{x+} (A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O)^{x-}$, donde $M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$, etc., $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}$, etc., $A^{m-} = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, OH^-$, etc., con $x = 0.17-0.33$.⁴⁷ La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita (Mg(OH)₂), en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus orillas forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg²⁺ se reemplazan por Al³⁺ u otro catión trivalente, se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga



positiva se requiere de un anión que reside en la zona interlaminar junto con moléculas de agua (figura 1.2).^{47, 48}

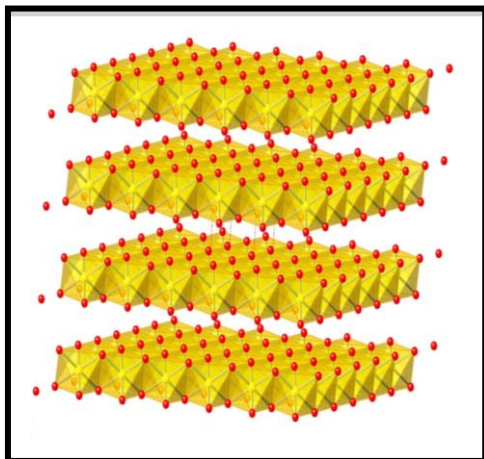


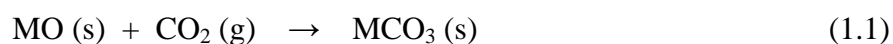
Figura 1.2 Estructura de una hidrotalcita. Fórmula general: $[(M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2)]^{x+} (A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O)^{x-}$, donde $M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$, etc., $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}$, etc., $A^{m-} = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, OH^-$, etc., con $x = 0.17-0.33$.⁴⁷

Se ha reportado, que las hidrotalcitas poseen capacidades de captura de CO_2 inferiores a las de otros materiales absorbentes ($<2.0 \text{ mmol}_{CO_2}/g_{\text{material}}$), lo cual depende de los constituyentes de la estructura.⁴⁹ La capacidad de captura de CO_2 en las hidrotalcitas, se puede modificar controlando el tipo y cantidad de cationes (divalentes (M^{2+}), trivalentes (M^{3+})) y aniones (A^{m-}). En estos materiales se observó la máxima capacidad de captura de CO_2 a una relación 1:1 de cationes divalentes (Mg^{2+}) y trivalentes (Al^{3+}).^{47, 50} Además, cuanto mayor sea el tamaño y la carga del anión que se incorpore a la hidrotalcita, mayor será la capacidad de captura de CO_2 en estos materiales.⁵¹ Sin embargo, la presencia de vapor de H_2O favorece el proceso de captura de CO_2 en estos materiales.⁵⁰ Recientemente, se ha reportado una alta capacidad y estabilidad de captura de CO_2 en compuestos tipo hidrotalcita a temperaturas elevadas.⁵²⁻⁵⁶ Es importante mencionar, que las hidrotalcitas son materiales capaces de proporcionar suficientes procesos de regeneración y estabilidad hidrotérmica, incluso a bajas presiones parciales de CO_2 en presencia de humedad.^{55, 56}



1.2.2.2 Óxidos de calcio y magnesio (CaO, MgO)

La naturaleza ácida de la molécula de CO₂, facilita su captura sobre los sitios básicos de algunos óxidos metálicos.⁵⁷ Se ha reportado en la literatura, el uso de óxidos de metales alcalinotérreos como: el óxido de calcio (CaO), el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de bario (BaO), como materiales captadores de CO₂. Estos óxidos absorben químicamente CO₂ formando el carbonato del metal alcalinotérreo, lo cual se puede representar con la siguiente reacción exotérmica (1.1):



Donde M puede ser, Ca, Mg, Ba, Sr, etc.^{7, 58-63}

Al estudiar la capacidad de absorción de CO₂ en el óxido de calcio (CaO), se observó que la cantidad de CO₂ absorbida aumenta en función de la temperatura y que se presenta el proceso de desorción a temperaturas superiores a 800 °C. Es decir, la captura de CO₂ en el CaO es prácticamente reversible y sigue las siguientes reacciones (1.2 y 1.3):⁷

Absorción (exotérmica):



Desorción (endotérmica):



Las reacciones reversibles de carbonatación y descarbonatación del CaO, que producen carbonato de calcio (CaCO₃), son un proceso factible para la separación y captura de CO₂ a altas temperaturas.^{64, 65} Se ha observado, que el tamaño de partícula y las áreas superficiales son un factor importante en la capacidad de absorción de CO₂ en este material.^{66, 67} Además, estos materiales sufren una disminución en su capacidad de absorción durante el proceso de regeneración. Esta reducción, ha sido atribuida a la sinterización que sufre el material con el paso de los ciclos de absorción/desorción.



La capacidad de absorción de CO₂ de este material, se reduce hasta un 25% de su valor inicial después de varios ciclos de absorción/desorción.^{59, 66, 68-70} La capacidad teórica máxima de absorción de CO₂ en CaO es 17.8 mmol_{CO2}/g_{material}, y aunque las capacidades experimentales reportadas en la literatura son inferiores a este valor (entre 8 y 16.6 mmol_{CO2}/g_{material}), el CaO sigue siendo uno de los absorbentes inorgánicos estudiados más eficientes.

El óxido de magnesio (MgO), también ha sido reportado como un candidato para la captura de CO₂ (reacción 1.4), ya que posee una moderada temperatura de reacción (300 °C) y necesita de menos energía para su regeneración en comparación con el CaO.^{62, 71, 72} Sin embargo, su rendimiento disminuye a altas temperaturas, ya que presenta una disminución en la capacidad de absorción de CO₂ a estas condiciones.⁷³ Además, presenta una alta reactividad con el vapor de agua (reacción 1.5). La absorción de CO₂ y de vapor de agua ocurre simultáneamente.^{58, 62, 63}



La absorción de CO₂ en el MgO se da principalmente en la superficie del óxido, en comparación con el CaO que absorbe tanto en superficie como en el volumen, por lo que tiene una baja capacidad de absorción que lo convierte en un material poco factible para la captura en flujos de gases con baja concentración de CO₂.⁷² Otra desventaja que presentan los óxidos de elementos alcalinotérreos como captadores de CO₂, es su cambio de volumen. En la figura 1.3, se muestra el modelo de cambio en el volumen generado por las partículas absorbentes durante la captura de CO₂. Al realizar los cálculos apropiados basados en la densidad y en el peso fórmula, se observó que el tamaño de partícula del óxido alcalinotérreo cambia dramáticamente después de la absorción de CO₂. Es decir, el tamaño de partícula se incrementa hasta en un 149%.⁵⁸

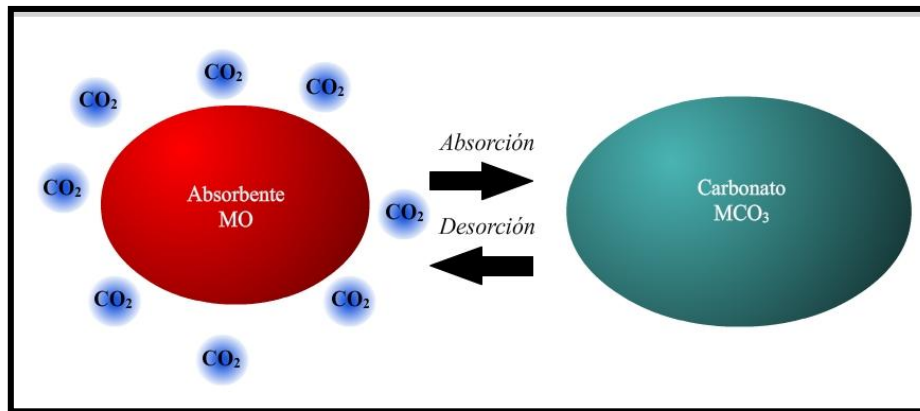


Figura 1.3 Modelo del cambio de volumen de las partículas absorbentes de un óxido alcalinotérreo (MO) durante la captura de CO_2 . Reacción 1.1.

Se reportó en la literatura un estudio comparativo de quimisorción de CO_2 en CaO , MgO y BaO (figura 1.4).⁷ Los resultados obtenidos, revelaron que las cantidades absorbidas de CO_2 en MgO y BaO fueron muy bajas en comparación con CaO que alcanzó un aumento en peso de ~12% como se observa en la figura 1.4. Aunque el CaO presenta las mejores propiedades cinéticas y termodinámicas para la captura de CO_2 aún queda resolver el problema de regeneración después de varios ciclos de absorción/desorción en este material.⁶²

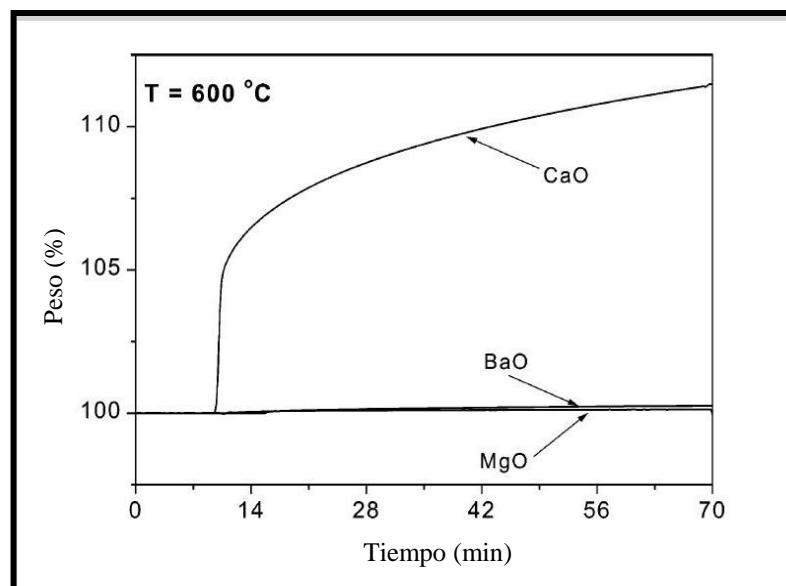


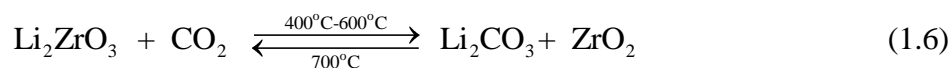
Figura 1.4 Isotermas de absorción de CO_2 en diferentes óxidos de elementos alcalinotérreos.⁷



1.2.2.3 Cerámicos de litio

Recientemente, se ha desarrollado un gran interés por los cerámicos basados en litio y otros elementos alcalinos debido a su alta capacidad de absorción de CO₂ a elevadas temperaturas. En 1998, Nakagawa y Ohashi demostraron que el metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) era capaz de absorber CO₂ a temperaturas elevadas. A partir de la publicación de este trabajo, se han reportado artículos con otros cerámicos de elementos alcalinos. Los materiales que han sido más ampliamente estudiados son: los zirconatos de litio (Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O₇ y Li₈ZrO₆)^{8, 9, 12, 74-85}, los silicatos de litio (Li₄SiO₄ y Li₂SiO₃)⁸⁵⁻¹⁰² y el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃)^{85, 103-105}. En menor grado, se han analizado otros cerámicos alcalinos como captadores de CO₂ como el cuprato de litio (Li₂CuO₂)^{106, 107, 111}, la ferrita de litio (LiFeO₂)¹⁰⁸, el titanato de litio (Li₄TiO₄)^{85, 109}, el titanato de sodio (Na₂TiO₃), el antimonito de sodio (Na₃SbO₄)¹⁰³ y los aluminatos de litio (Li₅AlO₄ y LiAlO₂)¹¹⁰. Es importante mencionar, que todo el trabajo de los aluminatos de litio corresponde a este proyecto doctoral. A continuación se dará una semblanza general acerca de los materiales cerámicos alcalinos más ampliamente estudiados.

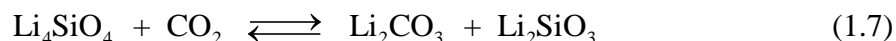
El primer reporte acerca de la captura de CO₂ en cerámicos de litio fue realizado por Nakagawa y Ohashi, quienes reportaron un nuevo método para la captura de CO₂ empleando el metazirconato de litio (Li₂ZrO₃).⁵⁸ Observaron que al reaccionar CO₂ con Li₂ZrO₃ se formaba carbonato de litio (Li₂CO₃) y óxido de zirconio (ZrO₂) como se muestra en la reacción 1.6:



El Li₂ZrO₃, es capaz de absorber CO₂ a altas temperaturas (400-600°C), lo cual es una gran ventaja por que el flujo de gas de combustión no tiene que ser enfriado. Adicionalmente, el CO₂ puede ser extraído térmica o químicamente regenerando el cerámico de litio. Finalmente, la expansión volumétrica (34%) reportada para este material es considerablemente más pequeña que la observada en óxidos puros, como el MgO (149%).



También, se ha reportado el estudio de la captura de CO₂ en el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄). La absorción de CO₂ en este material, se lleva a cabo mediante la siguiente reacción (1.7):



Aunque el mecanismo de absorción propuesto, es el mismo que para el zirconato de litio, se ha demostrado que el Li₄SiO₄ posee una mejor capacidad de captura de CO₂ que el Li₂ZrO₃. Nakagawa y colaboradores^{89, 90, 93, 95}, realizaron diferentes experimentos mostrando que el Li₄SiO₄ absorbe hasta 30 veces más CO₂, además de que este cerámico es capaz de absorber incluso a temperatura ambiente. También, se ha reportado que la presencia de H₂O promueve la absorción de CO₂ debido a la disolución de la capa de Li₂CO₃, lo que permite que continúe la captura de CO₂.⁸⁸ En general, tanto Li₂ZrO₃ como Li₄SiO₄ son prometedores materiales captadores de CO₂ debido a ciertas características, tales como sus altas capacidades de absorción de CO₂, estabilidad térmica a elevadas temperaturas y buenas propiedades de regeneración.

Otro material que se ha estudiado como posible captador de CO₂, es el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃). Este cerámico, presenta una mejor capacidad de absorción de CO₂ que el Li₂ZrO₃. El Na₂ZrO₃, es capaz de absorber CO₂ a temperaturas inferiores (100 °C) a las del Li₂ZrO₃ (400 °C), incluso a temperatura ambiente. Adicionalmente, se ha reportado que este cerámico posee una mayor capacidad de captura de CO₂ en un amplio intervalo de temperatura (100-700°C). Las diferencias observadas en la eficiencia de absorción de CO₂ de ambos materiales, se pueden relacionar con la movilidad de los átomos de litio (Li) o sodio (Na) en sus respectivas estructuras cristalinas.¹¹² Recientemente, se informó que las mezclas de Li₂ZrO₃ y Na₂ZrO₃ mostraron mejores cinéticas de absorción de CO₂ en comparación con el Li₂ZrO₃ puro. Esto se debe a que la presencia de los átomos de Na debilita las interacciones entre las especies Li⁺ y (ZrO₃)²⁻, promoviendo la reactividad de los cationes de Li con el CO₂, lo que permite capacidades de absorción más rápidas que en el Li₂ZrO₃.^{113, 114}



Sin embargo, estos materiales se ven limitados por tener cinéticas de absorción lentas, en comparación con los materiales adsorbentes como las zeolitas o los carbones activados, incluso es inferior al promedio de absorción de otros materiales adsorbentes como el CaO y el MgO.⁶ Actualmente, se está trabajando para resolver estas limitaciones, ya sea por introducción de especies dopantes, mediante la síntesis de soluciones sólidas o por medio de la modificación de la morfología y/o tamaño de cristal, pues se ha observado, por ejemplo, que la fase tetragonal de Li_2ZrO_3 es capaz de quimisorber mas CO_2 que la fase monoclinica.⁸
74, 75, 79, 83

1.2.2.3.1 Mecanismo de reacción del proceso de quimisorción de CO_2 en los cerámicos de litio

La captura de CO_2 en los cerámicos de litio, ocurre químicamente a través del proceso de absorción. El CO_2 es una molécula muy ácida. Por el contrario, los elementos alcalinos poseen propiedades altamente básicas. Por lo tanto, se ha reportado en la literatura que se da una reacción de quimisorción de CO_2 en los cerámicos de litio, la cual se lleva a cabo a través de dos procesos diferentes:¹¹⁵

- 1) Inicialmente, ocurre el proceso de quimisorción directa de CO_2 sobre la superficie de las partículas del cerámico de litio. Esta reacción superficial implica la formación de una cubierta externa, cuya composición química depende del cerámico de litio inicial, lo cual se discutirá más adelante. La formación de esta cubierta externa inhibe la reacción en superficie.
- 2) Posteriormente, es necesario que se activen distintos procesos difusivos en el volumen del cerámico de litio y en la cubierta externa previamente formada para que continúe la quimisorción de CO_2 . Por lo tanto, se activa el proceso de quimisorción de CO_2 controlado por procesos difusivos.



Se ha reportado en la literatura, que la quimisorción de CO_2 en el volumen del cerámico podría estar controlada por procesos difusivos de CO_2 ^{9, 74} o quizá por procesos difusivos de Li (figura 1.5).^{93, 115} En el primer caso, se ha propuesto que una vez que se forma la cubierta externa, el proceso de quimisorción está controlado por la difusión de CO_2 (figura 1.5BI). Es decir, la molécula de CO_2 es capaz de difundirse a través de la cubierta externa formada durante el proceso de quimisorción en superficie hacia el cerámico de litio inicial, siendo este el proceso limitante. Por lo tanto, es de suma importancia conocer las propiedades microestructurales de la cubierta externa para entender el movimiento del CO_2 a través de la misma. Sin embargo, estos estudios no han sido realizados. Por otro lado, en el segundo caso se propone que una vez que se forma la cubierta externa, el proceso de quimisorción de CO_2 está controlado por procesos difusivos de litio del interior del cerámico a la superficie para que continúe la reacción (figura 1.5BII). De tal forma, la difusión de Li, podría ocurrir a través de las vacancias que se generan en la cubierta del cerámico a altas temperaturas. Aunque adicionalmente, también se deben considerar en el mecanismo de reacción a los átomos de oxígeno presentes en el cerámico de litio inicial, ya que están involucrados en la formación del Li_2CO_3 . Por lo tanto, podría considerarse la difusión paralela de litio y oxígeno.

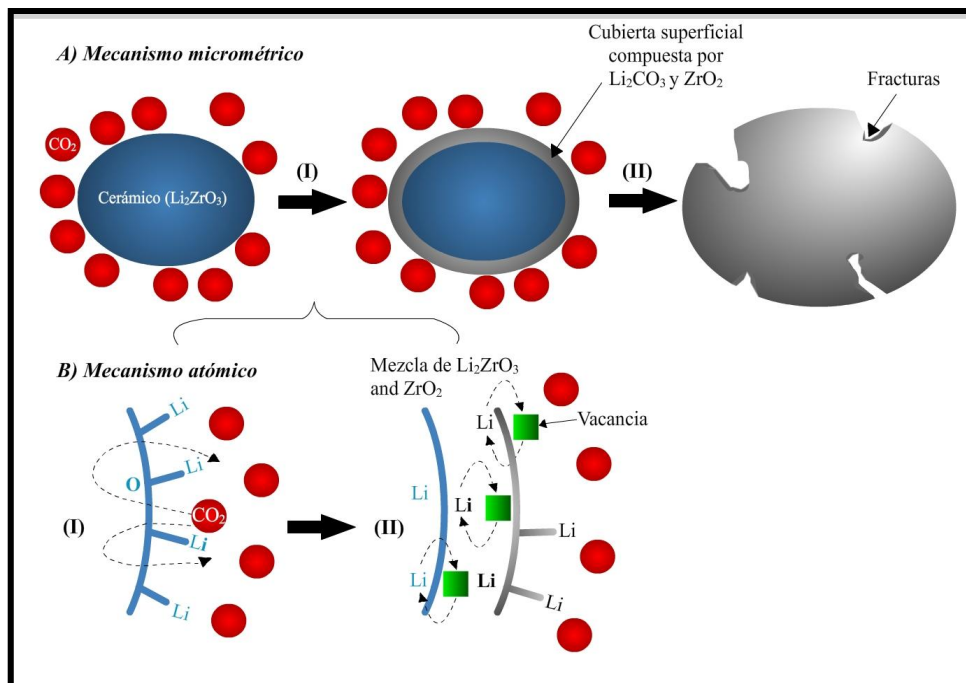


Figura 1.5 Mecanismo del proceso de quimisorción de CO_2 en los cerámicos de litio (Li_2ZrO_3).¹¹⁵



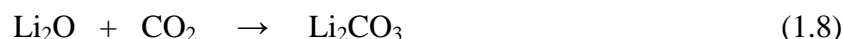
Finalmente, es importante mencionar que todavía no hay un acuerdo general de como ocurren los mecanismos de difusión en el segundo proceso de quimisorción de CO₂ y es posible que no se lleve a cabo un simple mecanismo de difusión sino una combinación de ambos mecanismos antes mencionados.

1.2.2.3.2 Relación de la cubierta externa del cerámico de litio inicial con los procesos difusivos

El cerámico de litio inicial, determina la composición química de la cubierta externa que se forma como resultado de la reacción en superficie. Posteriormente, se deben activar los procesos difusivos en el volumen del cerámico para que continúe la quimisorción de CO₂. Sin embargo, se ha reportado en la literatura que la quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos es la etapa limitante del proceso total de quimisorción de CO₂.^{86, 110, 116-119} Por lo tanto, la cubierta externa juega un papel importante durante los procesos difusivos que se activan a altas temperaturas, ya que de acuerdo a su composición química puede ser capaz de mejorar dichos procesos y en consecuencia mejorar la capacidad de quimisorción de CO₂.

En la literatura, se han observado diferentes composiciones de la cubierta externa. A continuación se mencionan algunos posibles sistemas:

- 1) Carbonato de litio puro:

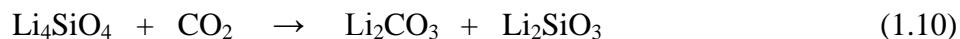


- 2) Carbonato de litio con un óxido metálico:





3) Carbonato de litio con una fase secundaria del cerámico de litio inicial:



En las reacciones anteriores, se observan diferentes composiciones químicas de la cubierta externa. En todas las reacciones se forma Li_2CO_3 , y adicionalmente se presenta un óxido metálico o una fase secundaria del cerámico de litio inicial en las reacciones 1.9 y 1.10, respectivamente. Por lo tanto, se puede suponer que no solo el Li_2CO_3 es responsable de controlar el segundo proceso de quimisorción de CO_2 durante los procesos difusivos, sino que también se debe considerar la participación de los otros subproductos en dicho proceso. De tal forma, es importante conocer el coeficiente de difusión de litio y/o la conductividad iónica de cada fase presente en la cubierta externa, ya que ambas propiedades implican el movimiento de iones de litio en este caso a través de dicha cubierta externa.

La cubierta externa compuesta por carbonato de litio puro, se produce durante la reacción entre el CO_2 y el óxido de litio (Li_2O) (reacción 1.8). En este caso, la quimisorción directa de CO_2 en la superficie del Li_2O ocurre a 250 °C, y el proceso de quimisorción de CO_2 controlado por procesos difusivos se activa a 600 °C.¹¹⁹ De acuerdo a la reacción 1.8, el Li_2O tiene una capacidad teórica máxima (CTM) de quimisorción de CO_2 de 33.3 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Sin embargo, la capacidad experimental fue de 30.5 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. En este caso, los procesos difusivos dependen solamente del Li_2CO_3 producido sobre las partículas de la superficie de Li_2O , el cual posee un coeficiente de difusión de litio que se incrementa en un orden de magnitud a 600 °C (tabla 1.1), que como se mencionó es la temperatura a la cual se activan los procesos difusivos en el volumen para que continúe reaccionando Li_2O con CO_2 .



Tabla 1.1 Coeficientes de difusión de litio en diferentes cerámicos de litio.

| Temperatura (°C) | D (cm ² s ⁻¹) | | |
|---------------------|---|----------------------------------|-----------------------|
| | Li ₂ CO ₃ | Li ₂ SiO ₃ | LiAlO ₂ |
| 500 | 1.3X10 ⁻³⁸ | 2.9X10 ⁻³⁷ | 1.1X10 ⁻³⁷ |
| 600 | 1.8X10 ⁻³⁷ | 1.5X10 ⁻³⁶ | 2.8X10 ⁻³⁷ |
| 700 | --- | 4.5X10 ⁻³⁶ | 1.9X10 ⁻³⁶ |

La cubierta externa, compuesta por carbonato de litio con un óxido metálico, se produce durante la reacción entre el CO₂ y el Li₂ZrO₃ (reacción 1.9). La quimisorción de CO₂ ocurre entre 450-500 °C.^{12, 115, 113} En este caso, no se pueden distinguir los procesos de quimisorción de CO₂ en superficie y volumen. Durante esta reacción, se forma una cubierta externa compuesta por Li₂CO₃ y ZrO₂ (óxido metálico) en estado sólido, debido a que ambas fases poseen un alto punto de fusión de 723 y 2700 °C, respectivamente.¹²¹ De acuerdo a la reacción 1.9, el Li₂ZrO₃ tiene una CTM de quimisorción de CO₂ de 6.5 mmol_{CO₂}/g_{cerámico} y presenta capacidades experimentales de aproximadamente 1.4 y 1.8 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}, que representan el 21.5 y 28% de su CTM, respectivamente. Además, los procesos difusivos dependen tanto del Li₂CO₃ como del ZrO₂, el cual contiene un número considerable de defectos en su red cristalina incluyendo vacancias de oxígeno. En el 2003, Ida *et ál.* propusieron un mecanismo de difusión en el que los iones de oxígeno son capaces saltar a través de las vacancias de oxígeno y los iones de litio pueden difundirse intersticialmente en el ZrO₂.⁹ Sin embargo, la difusión de los iones de litio no se favorece en el ZrO₂ e interfiere en los procesos difusivos ocasionando la disminución de la quimisorción de CO₂ en volumen.

La reacción entre Li₄SiO₄ y CO₂ propicia la formación de una cubierta externa compuesta por carbonato de litio con una fase secundaria del cerámico de litio inicial, en este caso Li₂SiO₃ (reacción 1.10). El proceso de quimisorción directa de CO₂ en la superficie del Li₄SiO₄ se lleva a cabo a 360 °C y la quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos se activa entre 500 y 570 °C.^{85, 90, 93, 99} Como se observa en la tabla 1.1, el Li₂SiO₃ presenta un



coeficiente de difusión de litio de $2.9 \times 10^{-37} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ que se incrementa en un orden de magnitud a $600 \text{ }^\circ\text{C}$; Este dato coincide con la temperatura a la cual se activa la quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos en la reacción 1.10. De acuerdo a lo anterior, se puede suponer que la presencia de la fase secundaria Li_2SiO_3 , es capaz de promover los procesos difusivos y mejorar la capacidad de quimisorción de CO_2 . La capacidad experimental promedio de quimisorción de CO_2 del Li_4SiO_4 está entre 2.2 y 3 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$, es decir, el 27 y 36% de su CTM ($8.3 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$), respectivamente.⁸⁵ Por lo tanto, la capacidad de quimisorción de CO_2 en Li_4SiO_4 es mayor que la capacidad de quimisorción de CO_2 de Li_2ZrO_3 , a pesar de que ambas poseen una fase secundaria o subproducto en la cubierta externa que se forma durante la carbonatación. Esto se debe a que la difusión de litio es mayor en Li_2SiO_3 que en ZrO_2 .

De acuerdo a lo anterior, los procesos difusivos se pueden mejorar variando la composición de la cubierta externa mediante la modificación química del cerámico de litio inicial. Esto se puede lograr mediante la introducción de impurezas o la formación de fases secundarias, lo cual puede producir mejoras en sus propiedades de quimisorción de CO_2 , tales como el comportamiento cinético, la eficiencia e intervalos de temperatura de quimisorción, entre otras.^{8, 9, 49, 74, 75, 77, 86, 91, 122}

Entre los cerámicos dopados, se encuentra el Li_2ZrO_3 que ha sido modificado químicamente a través del dopaje con potasio (K). Esta modificación mejora la cinética de quimisorción de CO_2 en este material, debido a que a altas temperaturas el Li_2CO_3 forma una fase eutéctica con el carbonato de potasio (K_2CO_3) propiciando que la capa que cubre al cerámico de litio sea líquida y se faciliten los procesos difusivos.^{9, 74, 75, 122} También, se ha reportado la obtención de diferentes soluciones sólidas como: $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$, $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$, $\text{Li}_{3.7}\text{Al}_{0.1}\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{3.7}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$.^{97, 102, 112, 113} En general, las soluciones sólidas han mostrado mejor capacidad en sus propiedades de quimisorción de CO_2 , en comparación



con sus respectivos cerámicos de litio puros. Las mejoras obtenidas en las soluciones sólidas, se han atribuido a la modificación puntual de la estructura cristalina del cerámico y a la formación de fases secundarias dentro ó en la superficie del cerámico, así como en la cubierta externa producida durante la quimisorción de CO₂.

1.3 ALUMINATOS DE LITIO

En la figura 1.6, se muestra la dependencia de la conductividad iónica de varios cerámicos de litio con respecto a la temperatura. Como se observa, hay varios cerámicos de litio que presentan buena conductividad iónica en un amplio intervalo de temperaturas.^{85, 121} Como se dijo anteriormente, el cerámico de litio inicial determina la composición de la cubierta externa, por lo que al reaccionar con CO₂ podría propiciar la formación de alguna fase secundaria con buena conductividad iónica que mejore los procesos difusivos. Sin embargo, no todos estos cerámicos de litio se han aplicado como posibles materiales quimisorbentes de CO₂.

Entre los cerámicos de litio que no han sido probados como posibles quimisorbentes de CO₂, se encuentran los aluminatos de litio (LiAlO₂ y Li₅AlO₄) que además de presentar buena conductividad iónica, se caracterizan por ser cerámicos de litio ligeros ya que el aluminio (Al) es un átomo ligero en comparación con otros átomos como silicio (Si), cobre (Cu), zirconio (Zr) y titanio (Ti) que se encuentran en la estructura de cerámicos capaces de quimisorber CO₂ mencionados anteriormente.

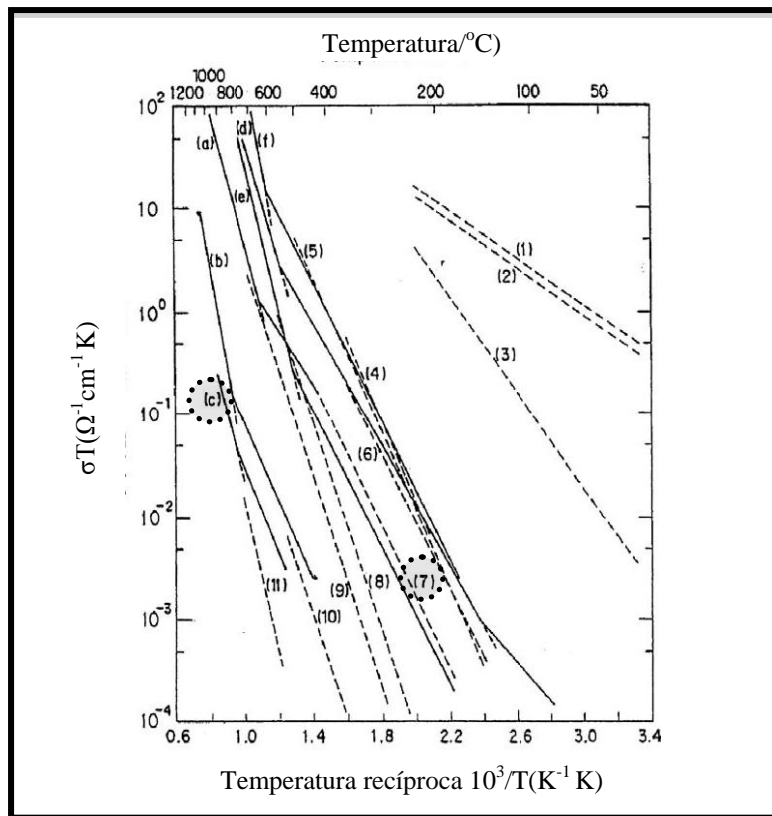
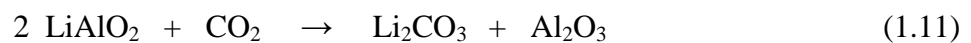


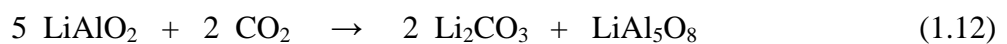
Figura 1.6 Conductividad iónica de varios cerámicos de litio: (a) Li_2O ; (b) Li_2SiO_3 ; (c) $\gamma\text{-LiAlO}_2$; (d) Li_8ZrO_6 ; (e) Li_4ZrO_4 ; (f) Li_8PbO_6 ; (1-3) Li_3N ; (4) Li_4SiO_4 ; (5) LiAlSiO_4 ; (6) Li_2O ; (7) Li_5AlO_4 ; (8) LiAlSiO_4 ; (9) $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$; (10) Li_2SiO_3 y (11) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.⁸⁵

De tal manera, si los aluminatos de litio son capaces de quimisorber CO_2 , se podría presentar una de las siguientes reacciones teóricas:

Para LiAlO_2 :



$$\text{CTM} = 7.6 \text{ mmol}_{\text{CO}_2} / \text{g}_{\text{cerámico}}$$



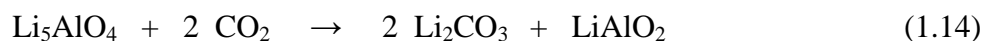
$$\text{CTM} = 6 \text{ mmol}_{\text{CO}_2} / \text{g}_{\text{cerámico}}$$



Para Li_5AlO_4 :



$$\text{CTM}=19.8 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$$



$$\text{CTM}=15.9 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$$

Estas reacciones, se pueden presentar asumiendo que el CO_2 es quimisorbido a través del mismo mecanismo mencionado anteriormente para otros cerámicos de litio. Sin embargo, se deben probar estos cerámicos de litio para establecer el mecanismo de reacción y la reacción experimental. Es importante mencionar, que de acuerdo a un estudio termodinámico Inoue *et ál.* reportaron que las reacciones que pueden ocurrir son la 1.12 y la 1.14.¹¹⁶ Además, aunque ambos aluminatos de litio son ligeros, en el caso del LiAlO_2 la relación molar de litio es muy pobre por lo que su eficiencia no sería la mejor. De tal forma, la composición de la cubierta externa que se formaría durante la reacción en superficie no necesariamente mejoraría los procesos difusivos si en este caso el cerámico de litio inicial de por si presenta una baja capacidad de quimisorción de CO_2 . En cambio, el Li_5AlO_4 posee una alta relación molar Li:Al de 5:1 y si ocurre la reacción 1.14, la cubierta externa que se formaría después del proceso de quimisorción de CO_2 en superficie estaría compuesta por Li_2CO_3 y una fase secundaria de aluminato de litio (LiAlO_2), la cual se caracteriza por tener buena conductividad iónica (figura 1.6, tabla 1.1) y por lo tanto, mejoraría los procesos difusivos que controlan la quimisorción de CO_2 en el volumen del material. De acuerdo a lo anterior, ambos aluminatos de litio poseen CTM de quimisorción altas, lo que en teoría los convierte en un importante caso de estudio como cerámicos de litio quimisorbentes de CO_2 . Sin embargo, hasta antes de iniciado este proyecto doctoral no se había reportado en la literatura el uso de estos cerámicos como posibles captore de CO_2 .



A continuación, se presenta la información relacionada con los aluminatos de litio (LiAlO_2 y Li_5AlO_4). En la figura 1.7, se presenta el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observa, que los compuestos principales en este sistema son: Li_5AlO_4 , LiAlO_2 y LiAl_5O_8 .

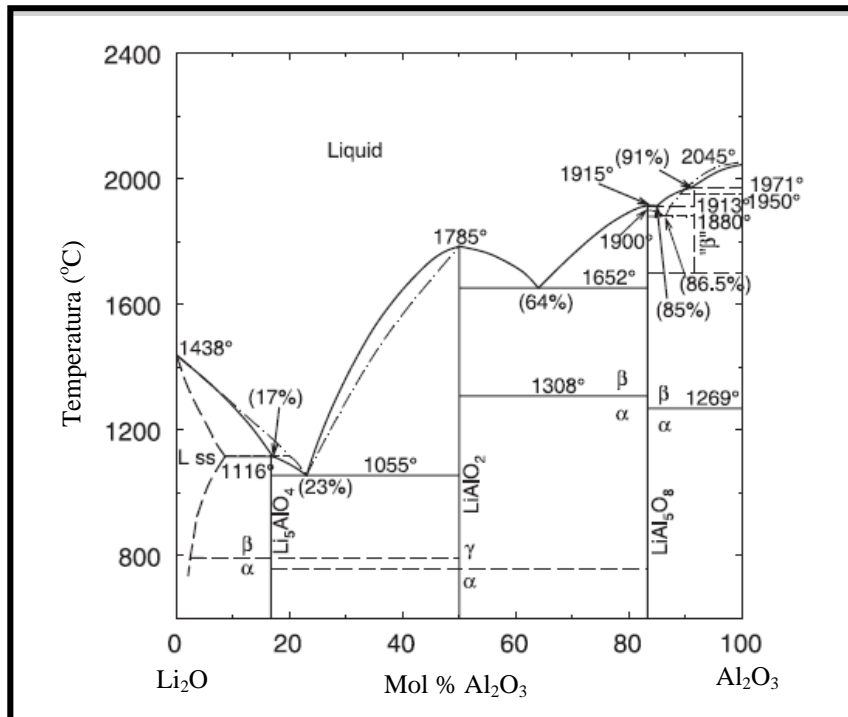


Figura 1.7 Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.^{123, 124}

1.3.1 LiAlO_2

Se ha reportado en la literatura, que LiAlO_2 posee tres polimorfos (α , β y γ). La fase tetragonal ($\gamma\text{-LiAlO}_2$), es estable a condiciones normales de presión y temperatura. Esta fase, se obtiene a temperaturas arriba de 800 $^{\circ}\text{C}$ (figura 1.7); tiene un arreglo similar a la cristobalita (SiO_2), en donde los átomos de aluminio (Al) están en el lugar del silicio (Si) y los átomos de litio (Li) ocupan los huecos tetraédricos. Cada tetraedro de Al comparte uno de



sus vértices con un tetraedro de Li y los otros dos vértices con dos tetraedros adicionales, uno de cada tipo. En esta estructura, todos los cationes tienen un número de coordinación 4. La fase γ -LiAlO₂, experimenta una transición de fase ($\gamma \rightarrow \alpha$) a 850 °C y 30 kbar. La fase trigonal (α -LiAlO₂) se caracteriza por tener un arreglo tipo NaCl, en el cual ambos cationes tienen un número de coordinación 6. La fase α -LiAlO₂ puede regresar a la fase γ -LiAlO₂ durante un calentamiento de 24 h a 600 °C en aire.¹²⁵ Finalmente, la fase ortorrómbica (β -LiAlO₂) se obtiene a condiciones altas de presión y temperatura, en esta estructura todos los cationes de aluminio presentan ambos números de coordinación, 4 y 6.^{124, 126}

1.3.2 Li₅AlO₄

El Li₅AlO₄, se encuentra ubicado en el lado de mayor concentración de litio en el diagrama de fases del sistema Li₂O-Al₂O₃ (figura 1.7). Se han identificado dos polimorfos, el polimorfo de baja temperatura (α -Li₅AlO₄) y el de alta temperatura (β -Li₅AlO₄). Ambos polimorfos, presentan una estructura cristalina ortorrómbica y su transformación estructural ocurre a ~780 °C. Este cerámico se caracteriza por poseer una estructura distorsionada de óxido de litio (Li₂O), conocida como antifluorita. La antifluorita es una estructura cristalina del tipo MX₂, la cual posee la misma estructura que la fluorita (CaF₂) excepto que la posición de los aniones y los cationes esta invertida. Es decir, los cationes ocupan los sitios F⁻ y los aniones ocupan los sitios Ca²⁺. Ambos polimorfos, se caracterizan por tener una alta concentración de vacancias (25%) que ocupan distintas posiciones de la red, y se puede escribir como Li₅V₂AlO₄, donde V representa las vacancias.¹²⁷⁻¹²⁹ Por lo tanto, estos cerámicos son buenos conductores de iones de Li, ya que tienen conductividades iónicas mayores a 0.3 (Ωcm)⁻¹ a 450 °C (figura 1.8).¹²⁷

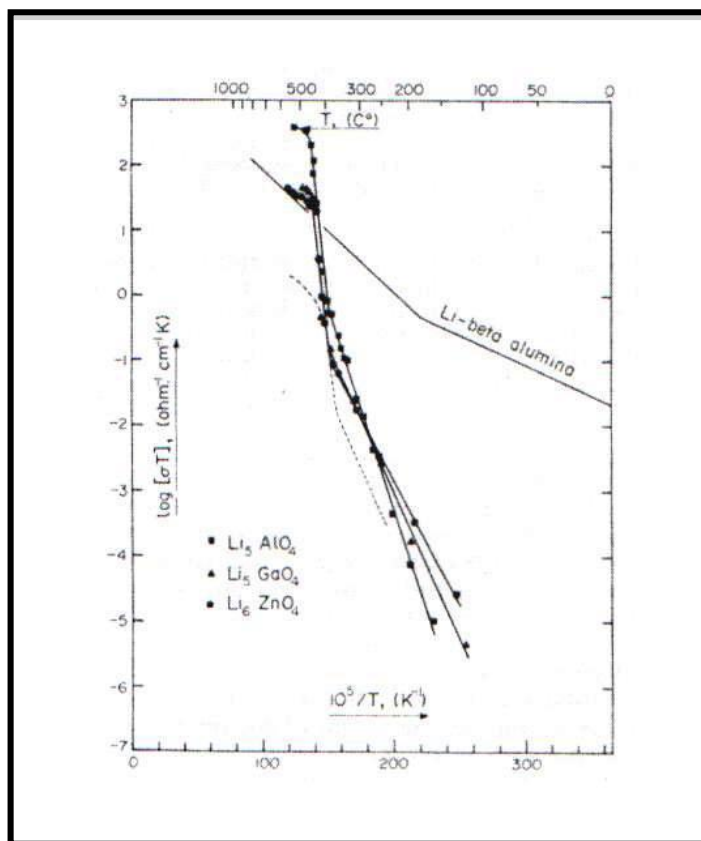


Figura 1.8 Dependencia de la temperatura de la conductividad iónica de α - Li_5AlO_4 , α - Li_5GaO_4 , Li_6ZnO_4 y Li_2O (línea punteada).¹²⁷

El polimorfo de baja temperatura α - Li_5AlO_4 , se caracteriza por tener un grupo espacial $Pbca$, con los siguientes parámetros de red: $a = 9.087$, $b = 8.947$ y $c = 9.120 \text{ \AA}$ y ocho unidades fórmula en la celda unitaria ($Z=8$).¹³⁰ El β - Li_5AlO_4 , posee un grupo espacial $Pmmn$ con $a = 6.420$, $b = 6.302$ y $c = 4.620 \text{ \AA}$ como parámetros de red y dos unidades fórmula en la celda unitaria ($Z=2$).¹³¹ En ambos polimorfos de Li_5AlO_4 , los huecos tetraédricos se encuentran ocupados por los átomos de Al y Li así como por las vacancias, lo que ocasiona pequeños desplazamientos de las posiciones ideales de la antilfluorita. Este arreglo distorsiona la simetría cúbica dando lugar a una estructura ortorrómbica. En el caso de α - Li_5AlO_4 , hay



cinco distintas posiciones cristalográficas de los átomos de Li y tres tipos de huecos octaédricos (figura 1.9). En cambio, en la fase β - Li_5AlO_4 existen dos distintas posiciones de los átomos de Li, así como dos posiciones ligeramente diferentes de huecos octaédricos (figura 1.10). Estas características y/o el movimiento de los iones de Li a través de sus diferentes tipos de huecos octaédricos en el material, pueden ocasionar que cada átomo de Li posea diferentes energías de activación para el movimiento, y en consecuencia posean diferentes propiedades de conductividad iónica de litio.¹²⁹ También, se ha reportado que la fase α - Li_5AlO_4 es isoestructural con el galato de litio correspondiente (α - Li_5GaO_4),^{130, 132} característica que se puede aprovechar para la preparación de soluciones sólidas.

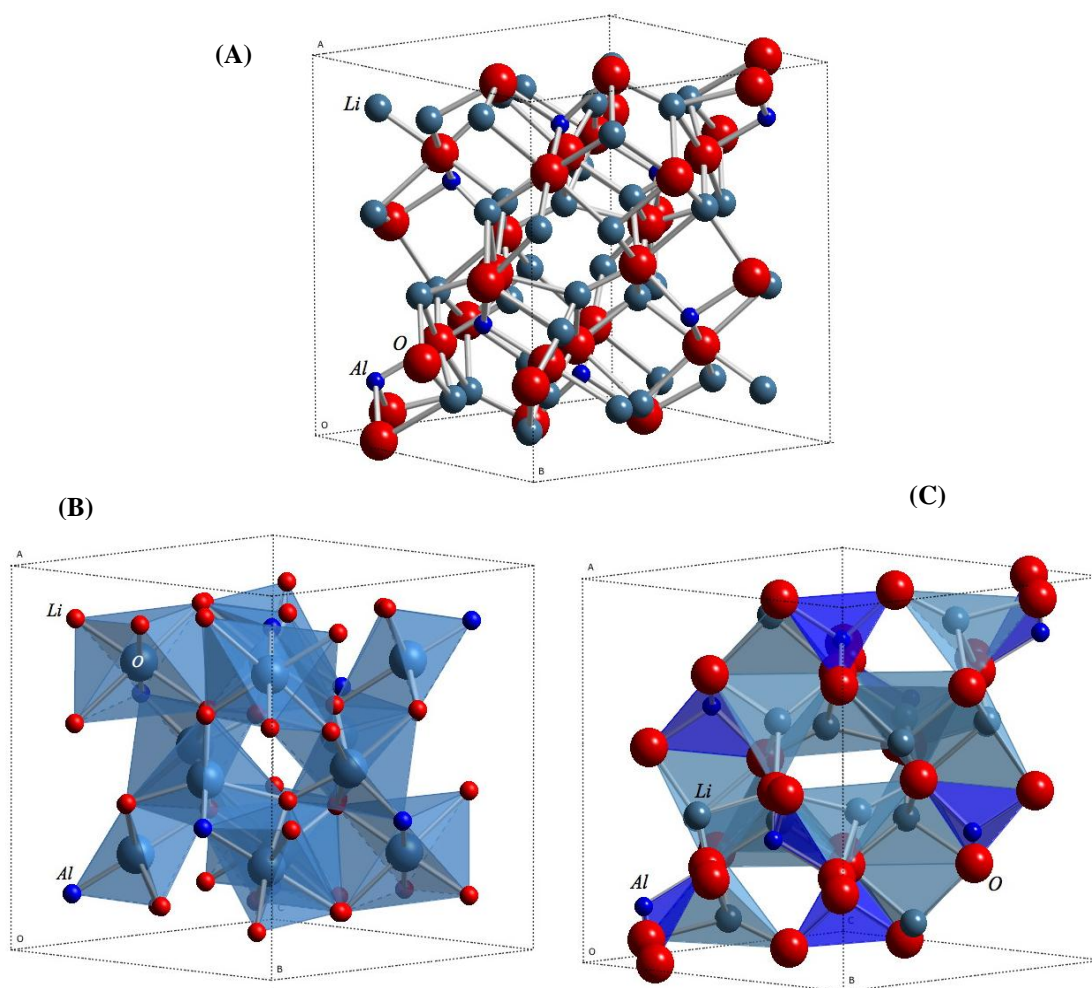


Figura 1.9 (A) Estructura de la fase α - Li_5AlO_4 (B) Posiciones octaédricas del oxígeno (O) en el α - Li_5AlO_4 , (C) Posiciones tetraédricas de litio (Li) y aluminio (Al) en el α - Li_5AlO_4 .

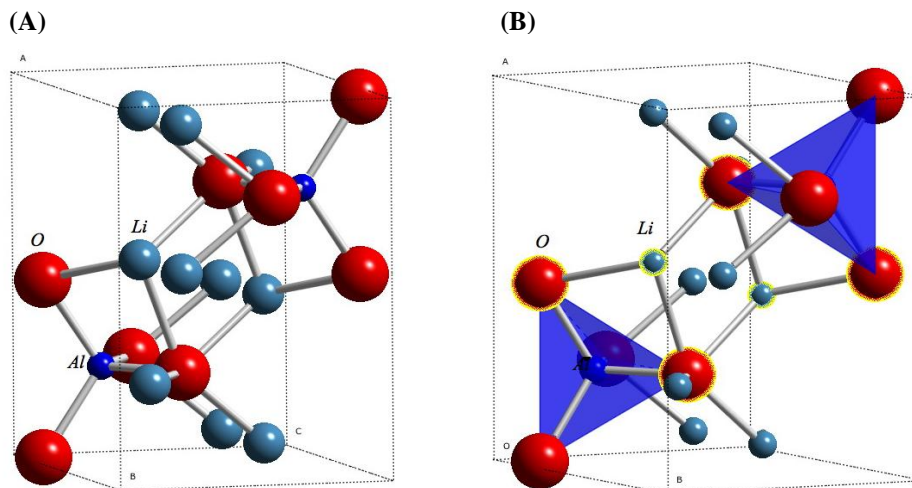


Figura 1.10 (A) Estructura de la fase β - Li_5AlO_4 (B) Posiciones tetraédricas de aluminio (Al); Posiciones de litio (Li) en el α - Li_5AlO_4 .

1.4 BORO (B) Y GALIO (Ga)

Los átomos de boro y galio pertenecen al grupo IIIA al igual que el aluminio. Por lo tanto, sus iones poseen la misma carga (+3), pero presentan pesos atómicos, radios atómicos y electronegatividades diferentes (tabla 1.2). Estos parámetros determinarán la posibilidad de tener solubilidad total en cada caso.

Tabla 1.2 Propiedades de los átomos de boro, aluminio y galio

| Átomo | Símbolo | Peso atómico | Radio atómico (Å) | Electronegatividad (de Pauling) |
|----------|---------|--------------|-------------------|---------------------------------|
| Boro | B | 10.811 | 0.98 | 2 |
| Aluminio | Al | 26.9815 | 1.43 | 1.5 |
| Galio | Ga | 69.72 | 1.41 | 1.6 |

En la figura 1.11A, la cual incluye los diagramas de fases de los sistemas Al_2O_3 - B_2O_3 y Li_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 no se observa la presencia de alguna solución sólida de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$. En cambio, en el diagrama de fases del sistema Al_2O_3 - Ga_2O_3 , se observa claramente la presencia de soluciones sólidas a diferentes composiciones de galio y aluminio. Esto indica



que no se obtendrá solubilidad continua en los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$. Sin embargo, en este caso se obtendrán materiales dopados que podrían presentar una mejor capacidad de quimisorción de CO_2 que el aluminato de litio no dopado. En el caso de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ se espera obtener solubilidad continua y en consecuencia la formación de soluciones solidas para evaluar su capacidad de quimisorción de CO_2 .

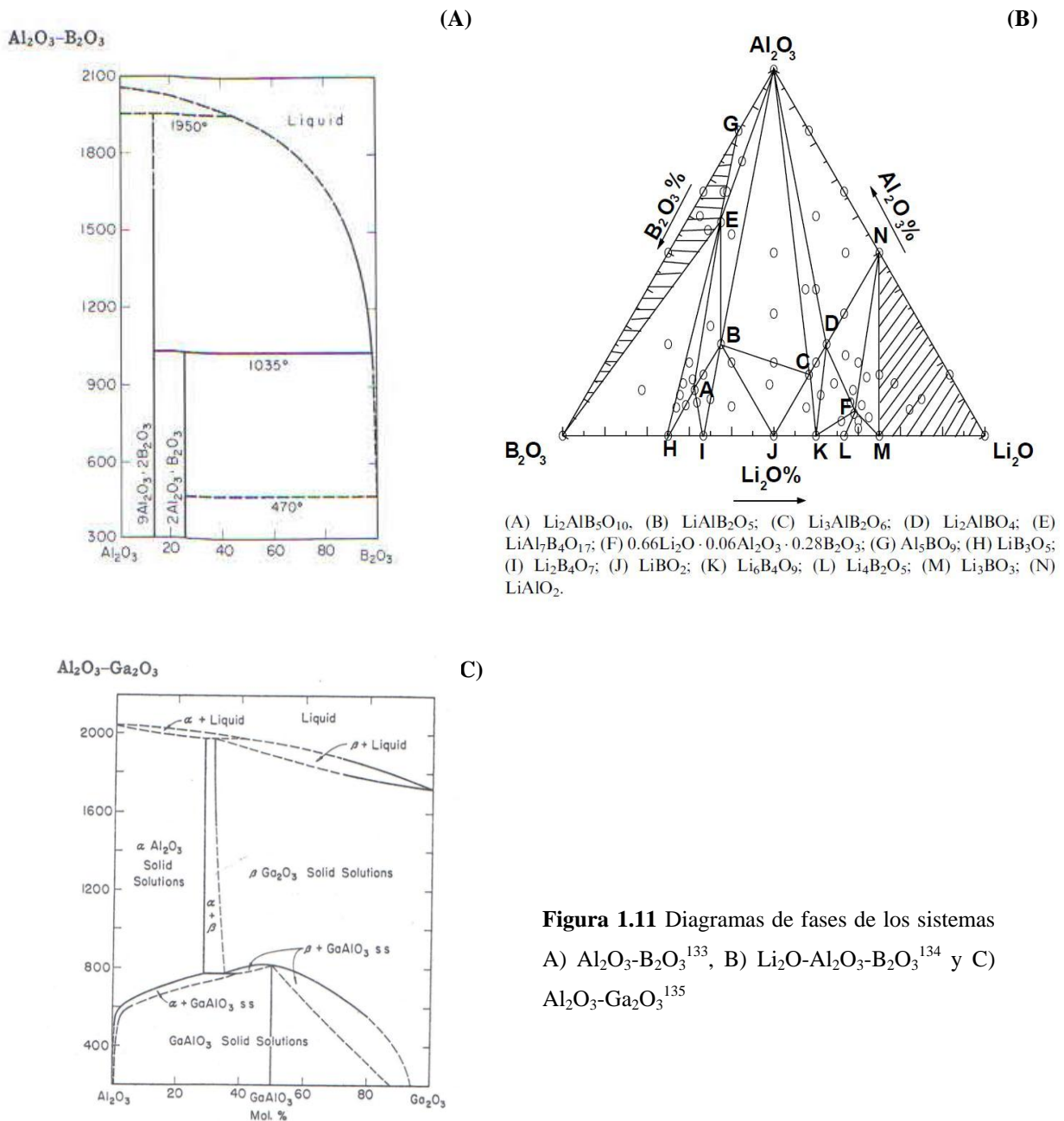


Figura 1.11 Diagramas de fases de los sistemas A) Al_2O_3 - B_2O_3 ¹³³, B) Li_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 ¹³⁴ y C) Al_2O_3 - Ga_2O_3 ¹³⁵



1.5 HIPÓTESIS

Los aluminatos de litio (LiAlO_2 y Li_5AlO_4) poseen altas capacidades teóricas de quimisorción de CO_2 . Además, presentan buena conductividad iónica a altas temperaturas y se caracterizan por ser cerámicos de litio ligeros ya que el aluminio (Al) es un átomo ligero en comparación con otros átomos como Si, Cu, Zr y Ti que se encuentran en la estructura de cerámicos capaces de quimisorber CO_2 . Por lo tanto, se esperaría que estos materiales presenten una buena capacidad de quimisorción de CO_2 .

Las soluciones sólidas y los materiales dopados han mostrado mejor capacidad en sus propiedades de quimisorción de CO_2 , en comparación con sus respectivos cerámicos alcalinos puros. Por lo que se podría esperar, que al combinar químicamente Li_5AlO_4 con boro (B) y galio (Ga) se logre mejorar la capacidad de quimisorción de CO_2 en este cerámico, generando de esta manera nuevos materiales más eficientes en la captura de CO_2 .

1.6 OBJETIVO

El presente proyecto tiene como objetivo estudiar los aluminatos de litio (LiAlO_2 y Li_5AlO_4) y los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al-M})\text{O}_4$, donde M=boro ó galio, como posibles materiales cerámicos capaces de quimisorber CO_2 . Para ello, se propone realizar la síntesis, caracterización y el estudio sistemático del mecanismo de quimisorción de CO_2 en estos materiales.



CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se describe la ruta de síntesis de los los diferentes cerámicos de litio de interés:

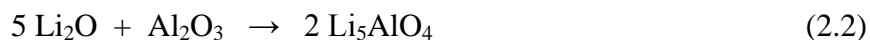
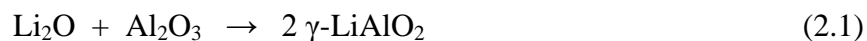
- Aluminatos de litio (γ -LiAlO₂ y Li₅AlO₄)
- Polimorfos de aluminato de litio (α -Li₅AlO₄ y β -Li₅AlO₄)
- Materiales de tipo Li₅(Al-M)O₄ donde M = boro (B) ó galio (Ga)

Además, se indican los métodos y técnicas que se emplearon para la caracterización y evaluación de la capacidad de quimisorción de dióxido de carbono (CO₂) en estos materiales.

2.1 SÍNTESIS

2.1.1 Aluminatos de litio (γ -LiAlO₂ y Li₅AlO₄)

La síntesis de γ -LiAlO₂ y Li₅AlO₄, se realizó mediante el método convencional de reacción química en estado sólido. De acuerdo al diagrama de fases (figura 1.7, página 22), se emplearon como precursores óxido de litio (Li₂O, 97%, Sigma-Aldrich) y óxido de aluminio (Al₂O₃, 99%, Sigma-Aldrich) (reacciones 2.1 y 2.2).^{123, 124} Para asegurar la estequiometría del producto, se agregó un exceso de 10% en peso de litio (Li), debido a la tendencia del Li a sublimarse a altas temperaturas.¹³⁶ Inicialmente, los reactivos fueron mezclados mecánicamente en un mortero de ágata y los polvos resultantes fueron tratados térmicamente a 900 °C. El γ -LiAlO₂, se obtuvo con un tratamiento térmico durante 6 horas. En el caso de Li₅AlO₄, el tratamiento térmico fue de 24 horas (figura 2.1).



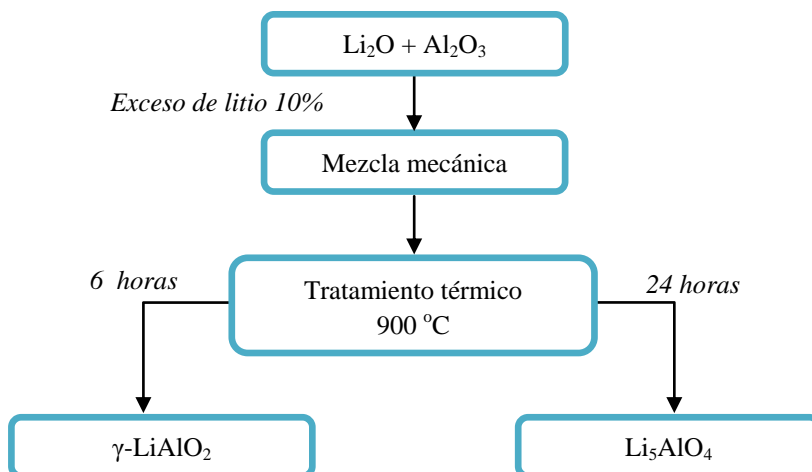


Figura 2.1 Esquema representativo de la ruta de síntesis de los aluminatos de litio por el método de reacción química en estado sólido.

2.1.2 Polimorfos de aluminato de litio (α - Li_5AlO_4 y β - Li_5AlO_4)

La síntesis de α - Li_5AlO_4 y β - Li_5AlO_4 , se realizó mediante el método convencional de reacción química en estado sólido. De acuerdo al diagrama de fases (figura 1.7, página 22), se emplearon como precursores el óxido de litio (Li_2O , 97%, Sigma-Aldrich) y la fase gama de óxido de aluminio (γ - Al_2O_3 , 99.9%, Sigma-Aldrich), se utilizó esta fase debido a su alta área superficial y reactividad en reacciones en estado sólido.^{123, 124, 137} Además, se agregaron diferentes cantidades de Li en exceso.

La metodología de síntesis de ambos polimorfos se llevó a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento (figura 2.2):

- 1) Se hicieron los cálculos estequiométricos necesarios de los reactivos, con una relación molar Li/Al de 5:1, de acuerdo a la siguiente reacción:





- 2) Adicionalmente, se agregó un exceso de 10, 20 y 30% en peso de litio (0.5, 1.0 y 1.5 mol, respectivamente) para la síntesis del polimorfo de baja temperatura (α - Li_5AlO_4), y un exceso de 10 y 20% en peso de Li (0.5 y 1.0 mol, respectivamente) para el caso de la síntesis del polimorfo de alta temperatura (β - Li_5AlO_4).
- 3) En cada caso, los reactivos fueron mezclados mecánicamente en un mortero de ágata. Los polvos resultantes fueron prensados a 2500 Kg/cm^2 durante 2 minutos para la obtención de pastillas y de esta manera aumentar el área de contacto entre los reactivos.
- 4) Las pastillas obtenidas para la síntesis de α - Li_5AlO_4 , se trataron térmicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 24 horas. En cambio, las pastillas obtenidas para la síntesis de β - Li_5AlO_4 fueron tratadas térmicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 24 horas, seguido de un enfriamiento rápido en aire.

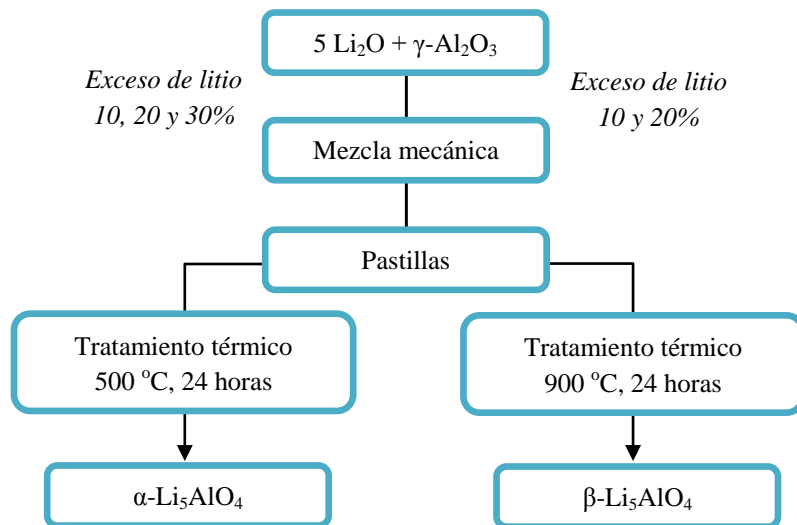
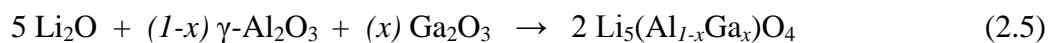
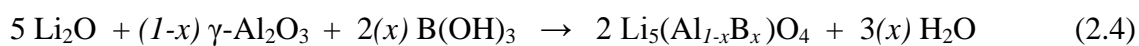


Figura 2.2 Esquema representativo de la ruta de síntesis de los polimorfos de aluminato de litio por el método de reacción química en estado sólido.



2.1.3 Materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al-M})\text{O}_4$ donde M = boro (B) ó galio (Ga)

De acuerdo a los resultados obtenidos durante la evaluación de la capacidad de quimisorción de CO_2 en los polimorfos de Li_5AlO_4 , los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al-M})\text{O}_4$ fueron preparados partiendo de la metodología de síntesis de la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Debido a que la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, presentó un mejor comportamiento durante la quimisorción de CO_2 en comparación con la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ (sección 3.2.2). Por lo tanto, la síntesis de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al-M})\text{O}_4$ se realizó mediante el método convencional de reacción química en estado sólido. Se emplearon como precursores el óxido de litio (Li_2O , 97%, Sigma-Aldrich) y la fase gamma del óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 99.9%, Sigma-Aldrich). Adicionalmente, se utilizó óxido de galio (Ga_2O_3 , 99%, Sigma-Aldrich) para la obtención de $\text{Li}_5(\text{Al-Ga})\text{O}_4$ ó ácido bórico ($\text{B}(\text{OH})_3$, Sigma-Aldrich) para obtener $\text{Li}_5(\text{Al-B})\text{O}_4$, respectivamente. Inicialmente, se realizaron los cálculos estequiométricos necesarios de acuerdo a las siguientes reacciones:



La síntesis para cada tipo de material, se realizó con diferentes concentraciones ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0) de boro (B) ó galio (Ga), según el caso. En cada caso (B ó Ga), los reactivos fueron mezclados mecánicamente en un mortero de ágata agregando un exceso de 30% en peso de litio. Posteriormente, los polvos resultantes se prensaron (2500 Kg/cm^2 , 2 minutos) y las pastillas resultantes fueron tratadas térmicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 24 horas**. (figura 2.3)

**Condiciones de síntesis para la obtención de la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección 3.2.1.1

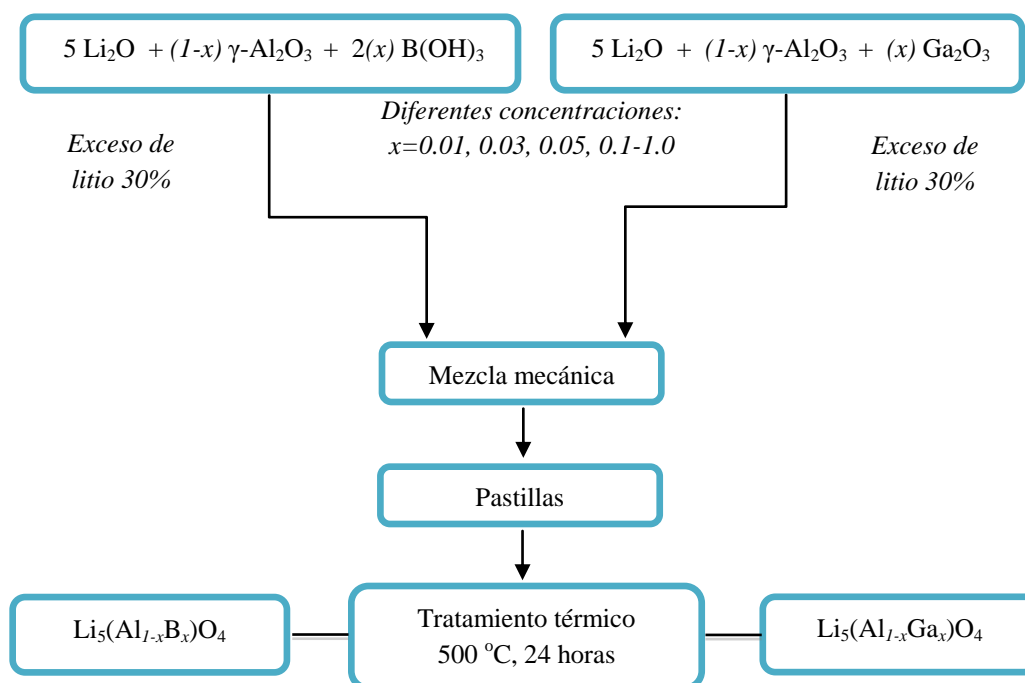


Figura 2.3 Esquema representativo de la ruta de síntesis de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_x)\text{O}_4$ ($x=\text{B}$ ó Ga) por el método de reacción química en estado sólido.

2.2 CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX) y Termodifracción de rayos X (TDRX)

Estas técnicas de caracterización, se llevaron a cabo con el objetivo de conocer la pureza y las propiedades estructurales de los diferentes cerámicos de litio sintetizados en este trabajo, así como para obtener información de la estabilidad térmica y de la temperatura de transformación de fases ($\alpha \rightarrow \beta$) en los polimorfos de Li_5AlO_4 . La caracterización por DRX y TDRX se hizo en un difractómetro Bruker AXS, D8Advance en geometría de tipo Bragg-Brentano, con ánodo de cobre (Cu) y monocromador de germanio Ge (111) en el haz primario en configuración de Johansson con respecto a la muestra, con el cual se seleccionó una longitud de onda $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406$). Adicionalmente, en el caso de TDRX el equipo se



encontraba acoplado a una cámara de alta temperatura Anton Parr con un portamuestras de platino y rodio (Pt/Rh, 50/50%). Los patrones de TDRX se obtuvieron desde 25 hasta 1000 °C, tomando un patrón de DRX *in situ* cada 100 °C. Además, se utilizaron los picos de Pt como estándar interno para corregir la expansión térmica de la muestra. Todos los materiales se identificaron con la base de datos PDF-2 (Powder Diffraction File-2) de la ICDD (International Centre for Diffraction Data), 2006.

2.2.2 Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN)

Se utilizó RMN de sólidos (MAS) para obtener información estructural complementaria a la obtenida mediante DRX de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al-M})\text{O}_4$. Los espectros de RMN de ^7Li y ^{27}Al se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker, Avance-300, operando a una frecuencia de resonancia de 116.6 y 78.21 MHz, respectivamente. Los espectros de ^7Li se adquirieron con un pulso de 2 μs en intervalos de 2 s. Los desplazamientos químicos, reportados en partes por millón (ppm), se refirieron a una solución acuosa 1 N de cloruro de litio (LiCl). En cambio, los espectros de ^{27}Al se realizaron con un pulso de 3 μs en intervalos de 0.5 s, utilizando como referencia una solución 0.1 N de cloruro de aluminio (AlCl_3).

2.2.3 Determinación de área superficial por adsorción de N_2

Para conocer las propiedades texturales (área superficial, porosidad, etc.) en los cerámicos de interés, se obtuvieron las isotermas de adsorción/desorción de N_2 en un equipo Bel-Japan Minisorp II a 77 °K. Las muestras fueron desgasificadas previamente a 85 °C durante 12 horas. Además, mediante las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas y aplicando la ecuación del modelo BET se determinó el área superficial en los materiales.



2.2.4 Análisis termogravimétrico (TG)

Se realizaron diferentes análisis TG para determinar la capacidad de quimisorción de CO_2 en todos los cerámicos de interés, los cuales se desarrollaron en un equipo Q500HR, TA Instruments. Adicionalmente, se llevaron a cabo otros análisis TG para conocer el efecto de la presencia de vapor de agua (H_2O) en el proceso de quimisorción de CO_2 del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$; Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo Q5000SA, TA Instruments equipado con una cámara de control de humedad.

Los análisis TG dinámicos en una atmósfera seca, se obtuvieron desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en una atmósfera de CO_2 (Praxair, grado 3.0) con un flujo de $60\text{ mL}/\text{min}$. Posteriormente, se hicieron los análisis TG isotérmicos a diferentes temperaturas en un intervalo comprendido entre 350 y $700\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de CO_2 con un flujo de $60\text{ mL}/\text{min}$. Además, se llevaron a cabo otros análisis TG isotérmicos para eliminar el efecto de sinterización. En este caso, las muestras fueron previamente calentadas a $675\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de nitrógeno (N_2). Las muestras se mantuvieron a esta temperatura durante 30 minutos para estabilizar e inducir el efecto de sinterización homogéneamente. Finalmente, las muestras fueron enfriadas a las diferentes temperaturas de análisis y una vez que las muestras se encontraban a la temperatura de interés se cambió el flujo de N_2 a flujo de CO_2 y se obtuvieron los análisis TG isotérmicos.

También se llevaron a cabo análisis TG en los polimorfos α - y $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, para obtener información de la capacidad de regeneración de estos cerámicos después de varios ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 . Inicialmente, se realizó un análisis TG durante 3 ciclos de quimisorción en una atmósfera de CO_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y el proceso de desorción se llevó a cabo en una atmósfera de N_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$, durante 20 minutos. Entonces, se observó que era necesario elevar la temperatura de desorción a $750\text{ }^\circ\text{C}$ (sección 3.2.2.3). Por lo tanto, se realizaron 20 ciclos de quimisorción en CO_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y desorción en una atmósfera de N_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$, durante 20 minutos. Adicionalmente, se realizó un estudio de regeneración del $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$



durante 20 ciclos de quimisorción en CO_2 a 700°C y desorción en una atmosfera de N_2 a 850°C , durante 20 minutos.

Finalmente, se obtuvieron los análisis TG para conocer el efecto de la presencia de vapor de agua (H_2O) en el proceso de quimisorción de CO_2 del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Durante la hidratación del material se utilizó N_2 (Praxair, grado 4.8) como gas de arrastre. Posteriormente, se realizó un análisis TG del cerámico hidratado en una atmósfera de CO_2 (Praxair, grado 3.0). Ambos procesos se llevaron a cabo con un flujo invariable de 100 mL/min. Se utilizó agua destilada durante las pruebas y los porcentajes de humedad relativa (HR) se controlaron automáticamente con el equipo antes mencionado. Se obtuvieron análisis TG a diferentes isoterms de sorción/desorción de H_2O a 30, 40, 50, 60 y 70°C , con una HR de 0 a 80% para la sorción y de 80 a 0% para la desorción con una rampa de 0.5%HR/min. La rampa de calentamiento para alcanzar cada temperatura de interés transcurrió en el gas de análisis respectivo con una HR de 0%. También, se hicieron diferentes análisis TG isotérmicos en un sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ a 80°C , con diferentes humedades relativas (20, 40, 60 y 80%). Así como diferentes análisis TG isotérmicos a 40, 50, 60 y 80°C con una HR de 80%.



CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y el estudio de la capacidad de quimisorción de CO₂ en los siguientes cerámicos de litio:

- Aluminatos de litio (γ -LiAlO₂ y Li₅AlO₄)
- Polimorfos de aluminato de litio (α -Li₅AlO₄ y β -Li₅AlO₄)
- Materiales de tipo Li₅(Al-M)O₄ donde M = boro (B) ó (Ga)

3.1 ALUMINATOS DE LITIO (γ -LiAlO₂ y Li₅AlO₄)

3.1.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

3.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3.1, se presentan los patrones de difracción de los dos aluminatos de litio sintetizados. Los difractogramas coincidieron con las tarjetas PDF 00-018-0714 y 01-070-0432 de las fases de LiAlO₂ y Li₅AlO₄, respectivamente. Por lo tanto, ambas fases se obtuvieron puras dentro de los límites de detección de rayos X.

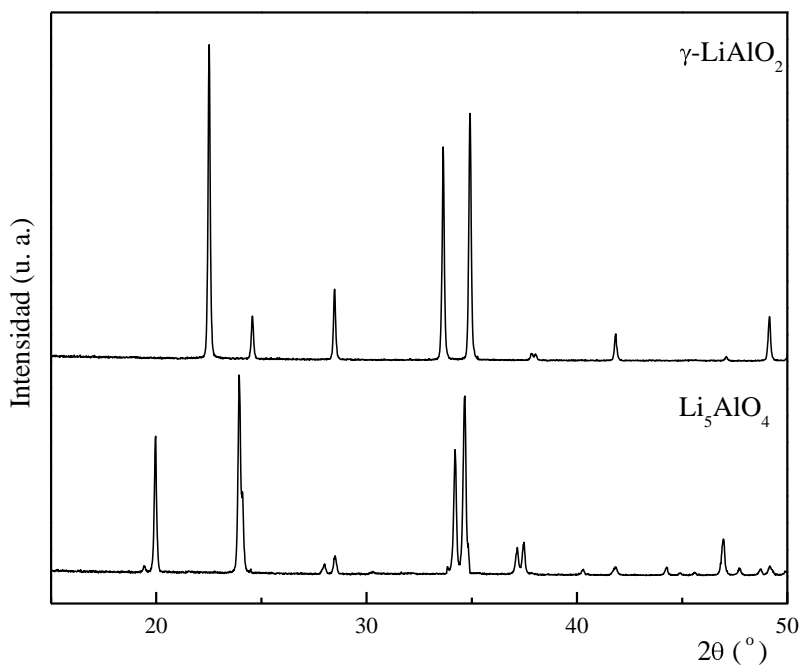


Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos X de los aluminatos de litio.



3.1.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Posterior a la síntesis, se obtuvieron las micrografías electrónicas de barrido de γ -LiAlO₂ y de Li₅AlO₄ con el objetivo de conocer la morfología y los tamaños de partícula en estos cerámicos de litio (figura 3.2). En la micrografía de la muestra de Li₅AlO₄ (figura 3.2A), se observan aglomerados densos con un tamaño promedio de 60 μ m. Esta morfología, puede ser atribuida a que el material fue sintetizado a altas temperaturas (900 °C) por un largo tiempo (24 h). Estas condiciones, ocasionan una alta movilidad de litio, lo cual propicia altos grados de aglomeración o crecimiento del grano. En el caso de γ -LiAlO₂ (figura 3.2B), se observa un morfología con pequeños aglomerados de partículas con un tamaño promedio de 50 μ m. Es decir, el γ -LiAlO₂ presentó un menor grado de crecimiento de grano que el Li₅AlO₄ aunque la temperatura de síntesis fue la misma para ambos aluminatos de litio. Sin embargo, el tiempo de tratamiento térmico fue más corto (6 h) en la síntesis de LiAlO₂ y la cantidad de litio presente en este cerámico es menor, por lo que estos factores debieron ocasionar un menor grado de crecimiento de grano.

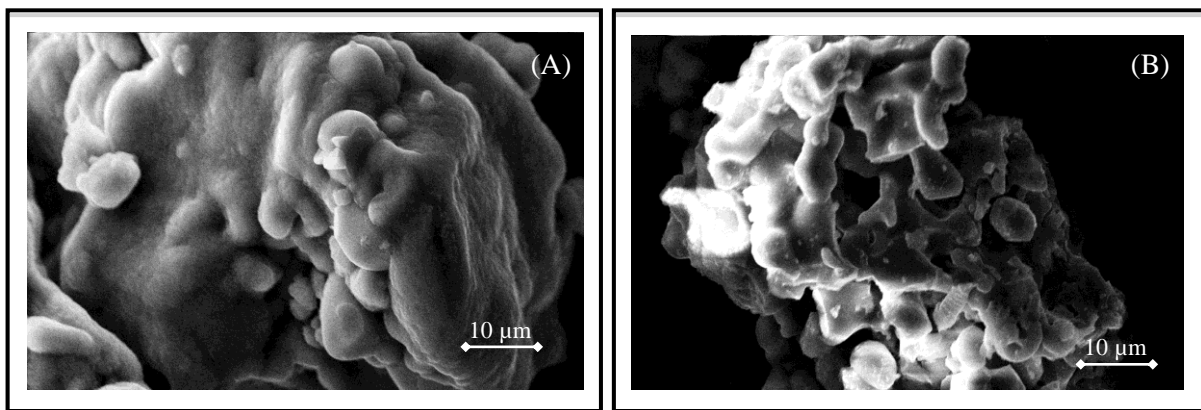


Figura 3.2 Micrografías electrónicas de barrido de las muestras; (A) Li₅AlO₄ y (B) γ -LiAlO₂.



3.1.2 CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO₂

Después de haber sintetizado y caracterizado ambos aluminatos de litio, se evaluaron las propiedades de quimisorción de dióxido de carbono (CO₂) en cada uno de estos cerámicos de litio a través de diferentes análisis termogravimétricos (TG) dinámicos e isotérmicos. Además, se realizó el análisis de las propiedades cinéticas.

3.1.2.1 Análisis termogravimétrico (TG)

Los aluminatos de litio, se analizaron térmicamente bajo una atmósfera de CO₂ para determinar las temperaturas de quimisorción. Los resultados del análisis TG dinámico se muestran en la figura 3.3. En el caso de γ -LiAlO₂, se observó un aumento en peso de apenas 0.13% entre 540 y 830 °C. Por lo tanto, es evidente que el γ -LiAlO₂ prácticamente no quimisorbe CO₂ bajo estas condiciones de trabajo. Lo anterior, se puede atribuir a que este material posee una relación molar Li:Al muy baja 1:1, así como una estructura cristalina muy densa (2.6 g/cm³) lo cual debe limitar la difusión y reactividad del litio. En cambio, el Li₅AlO₄ presentó una alta capacidad de quimisorción de CO₂, ya que mostró una ganancia en peso total de 55.5%. Inicialmente, el termograma se mantiene invariante entre 50 y 200 °C. Posteriormente, se observa la presencia de dos diferentes etapas que han sido identificadas en otros cerámicos de litio capaces de quimisorber CO₂ como el cuprato de litio (Li₂CuO₂) y el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃);^{104, 106, 107} En la primera etapa, se presenta el proceso de quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie de las partículas de Li₅AlO₄ (*proceso 1*), el cual ocurre entre 200 y 380 °C. En este primer proceso se aprecia un aumento en peso de 4.5%. Esta reacción superficial implica la formación de una cubierta externa compuesta por carbonato de litio (Li₂CO₃) y γ -LiAlO₂, lo cual se corrobora en la sección 3.2 (página 60). Esta cubierta externa inhibe el proceso de quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie de las partículas de Li₅AlO₄, por esa razón, es necesario que se activen distintos procesos difusivos en el volumen del cerámico para que la quimisorción de CO₂ continúe. Posteriormente, se observa otra ganancia en peso de 3.8% entre 380 y 590 °C, ya que en este



intervalo de temperaturas comienza a activarse el proceso de quimisorción de CO_2 controlado por procesos difusivos (*proceso 2*). Adicionalmente, la cubierta externa es importante en el *proceso 2*, ya que de acuerdo a su composición puede ser capaz de promover los procesos difusivos y en consecuencia mejorar la capacidad de quimisorción de CO_2 (en la sección 3.2 se hace un estudio más profundo sobre la influencia de la cubierta externa en la quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos en el Li_5AlO_4). Entre 590 y 750 °C, se activan por completo los procesos difusivos por lo que se observa un rápido aumento en peso de 47.2%, finalizando el proceso de quimisorción de CO_2 en el Li_5AlO_4 con una ganancia en peso total de 55.5%.

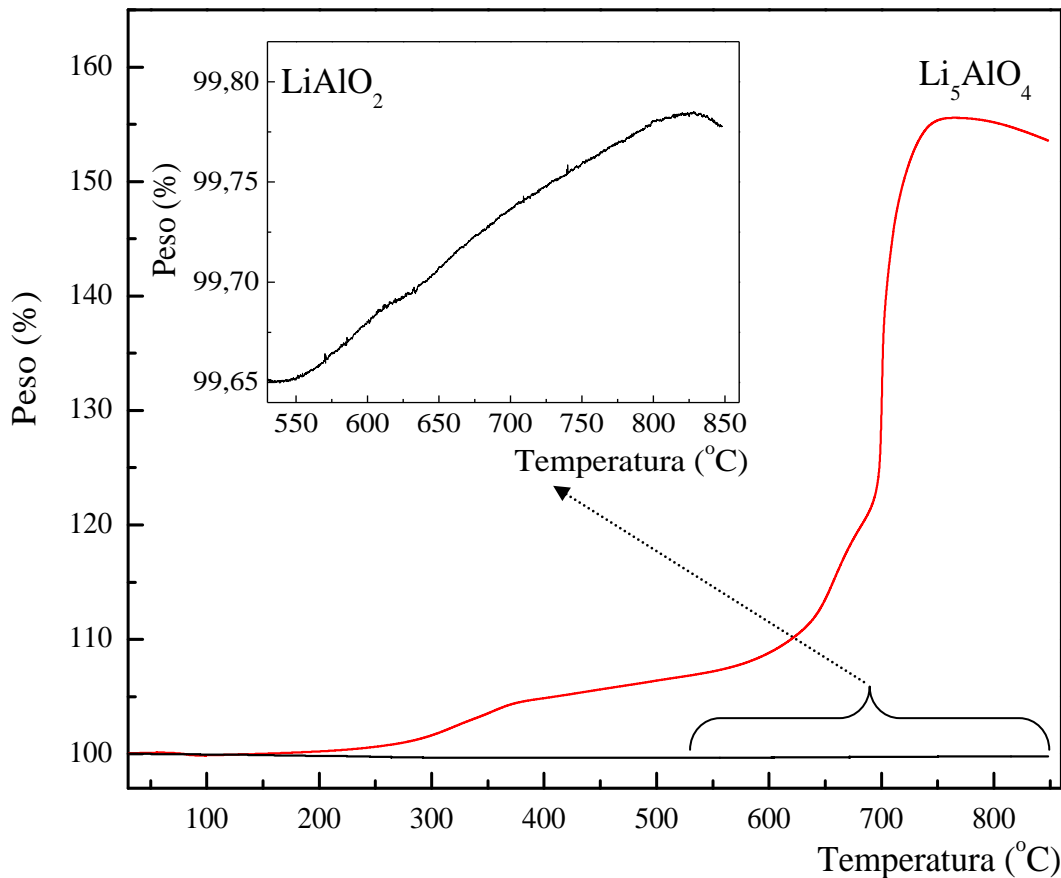


Figura 3.3 Análisis termogravimétrico dinámico de quimisorción de CO_2 en $\gamma\text{-LiAlO}_2$ y Li_5AlO_4 .



Después, debería presentarse el proceso de desorción de CO_2 a $723\text{ }^\circ\text{C}$ ya que es la temperatura de fusión del Li_2CO_3 ¹³⁸ formado de la reacción entre Li_5AlO_4 y CO_2 . Sin embargo, el proceso de desorción de CO_2 comienza hasta $780\text{ }^\circ\text{C}$ debido a que todo el proceso se lleva a cabo en una atmósfera saturada de CO_2 . Los resultados anteriores, podrían atribuirse a que el Li_5AlO_4 posee una alta relación molar Li:Al de 5:1 y una densidad de 2.2 g/cm^3 la cual es menor a la densidad del $\gamma\text{-LiAlO}_2$. En resumen, se observó que el $\gamma\text{-LiAlO}_2$ no es capaz de quimisorber CO_2 a estas condiciones de trabajo. Por lo tanto, los siguientes estudios se realizaron solamente en el Li_5AlO_4 que presentó una buena capacidad de quimisorción de CO_2 .

El Li_5AlO_4 fue analizado isotérmicamente a diferentes temperaturas ($250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$), en las cuales se identificaron los procesos de quimisorción de CO_2 para obtener la información cinética necesaria. A bajas temperaturas (figura 3.4A), la cinética de la reacción se favorece con el aumento de la temperatura. Es decir, todas las isotermas presentaron un comportamiento exponencial en función de la temperatura. Por lo tanto, al tiempo total de estudio (14000 s) la muestra tratada térmicamente a $250\text{ }^\circ\text{C}$ presentó una ganancia en peso de 2.35% , la muestra tratada a $300\text{ }^\circ\text{C}$ aumentó 3.65% en peso, y por último, como era de esperarse, a $350\text{ }^\circ\text{C}$ la muestra ganó 4.22% en peso. Sin embargo, al seguir incrementando la temperatura se observó un comportamiento atípico; se presentó un decaimiento en la ganancia en peso de las muestras tratadas a 400 y $450\text{ }^\circ\text{C}$. Es decir, la muestra tratada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ presentó una rápida quimisorción de CO_2 a tiempos cortos, pero la ganancia en peso final (3.33%) fue menor que la ganancia en peso de las muestras analizadas a menor temperatura (300 y $350\text{ }^\circ\text{C}$). En el caso de la muestra tratada a $450\text{ }^\circ\text{C}$, se observó un drástico decaimiento ya que presentó una ganancia en peso de solamente 0.65% .

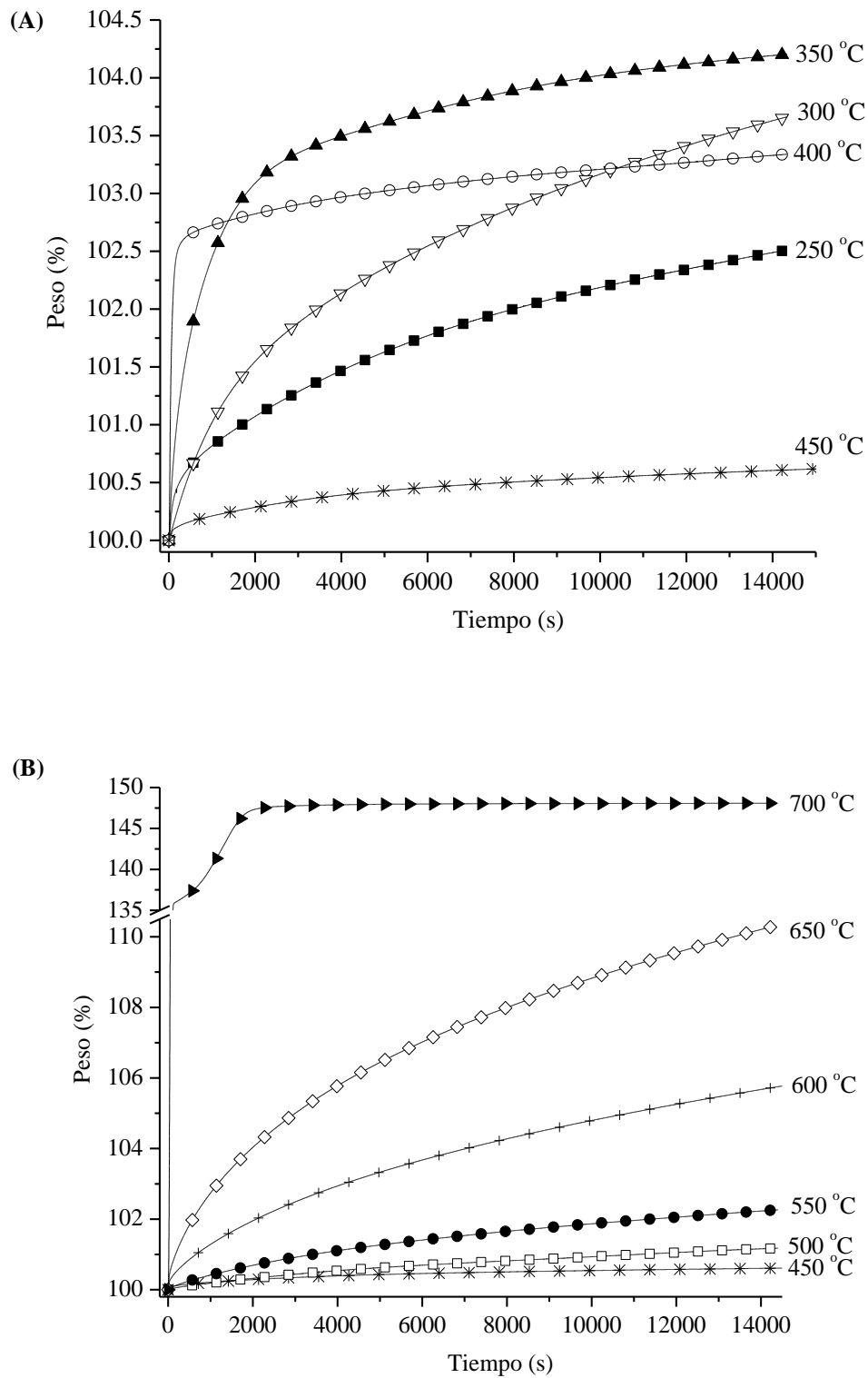


Figura 3.4 Isothermas de quimisorción de CO₂ en Li₅AlO₄; (A) bajas y (B) altas temperaturas.



Este comportamiento atípico, también se ha observado en Na_2ZrO_3 y Li_2CuO_2 .^{104, 106,}
¹⁰⁷ Los resultados anteriores, se pueden atribuir al proceso de sinterización durante el tratamiento térmico de las muestras, el cual ocasiona una disminución en el área superficial. Este fenómeno comúnmente se observa a bajas temperaturas, dado que una vez que los procesos difusivos son activados a altas temperaturas, el área superficial y la sinterización no son factores importantes en la quimisorción de CO_2 . Por lo tanto, en la figura 3.4B se observa nuevamente un comportamiento exponencial en función de la temperatura, ya que los análisis isotérmicos realizados a 500, 550, 600 y 650 °C presentaron un aumento en peso de 1.17, 2.28, 5.77 y 10.27%, respectivamente. Finalmente, es importante mencionar el comportamiento de la muestra tratada a 700 °C debido a que presentó una rápida y alta quimisorción de CO_2 , lo que le confiere una tendencia diferente al resto de las otras isoterms en estudio. En los primeros 3 minutos, la muestra presentó una ganancia en peso de 35.73% y a los 30 minutos transcurridos se observó la quimisorción máxima total con una ganancia en peso de 47.83%. Después de este periodo la muestra tratada a 700 °C se estabilizó y no presentó ninguna variación en peso.

Los resultados anteriores, muestran que el proceso de sinterización afecta la capacidad de quimisorción de CO_2 en el Li_5AlO_4 a bajas temperaturas. Para evitar el efecto de sinterización y obtener un análisis cinético correcto, todas las muestras fueron sinterizadas homogéneamente antes de realizar un nuevo análisis isotérmico. Inicialmente, todas las muestras fueron tratadas térmicamente a 675 °C con una rampa de calentamiento de 100 °C/min en una atmósfera de nitrógeno (N_2). Adicionalmente, las muestras se mantuvieron a esta temperatura durante 30 minutos para estabilizar e inducir el efecto de sinterización homogéneamente. Finalmente, las muestras fueron enfriadas a las diferentes temperaturas de análisis, una vez que las muestras se encontraban a la temperatura de interés se cambió el flujo de N_2 al flujo de CO_2 y se realizaron los análisis TG. Como era de esperarse, al realizar el análisis isotérmico después de este procedimiento de sinterizado, se observó un comportamiento típico. Es decir, la capacidad de quimisorción de CO_2 en Li_5AlO_4 aumentó exponencialmente en función de la temperatura.



Después de haber inducido el efecto de sinterización en todas las muestras, fue posible identificar a simple vista la presencia de dos procesos en las isotermas realizadas a 300, 350 y 400 °C. En la figura 3.5, se presenta el comportamiento de la muestra tratada a 350 °C, donde se observa la presencia de dos procesos diferentes. El primer proceso ocurre en un intervalo de tiempo de 0 a 3000 s y se atribuye al proceso de quimisorción de CO₂ en la superficie de las partículas de Li₅AlO₄. En cambio, entre 3000 y 14000 s se observa un segundo comportamiento en la isoterma que se atribuye al proceso de quimisorción de CO₂ en el volumen del cerámico, además la cantidad total quimisorbida de CO₂ después de 14000 s es muy baja.

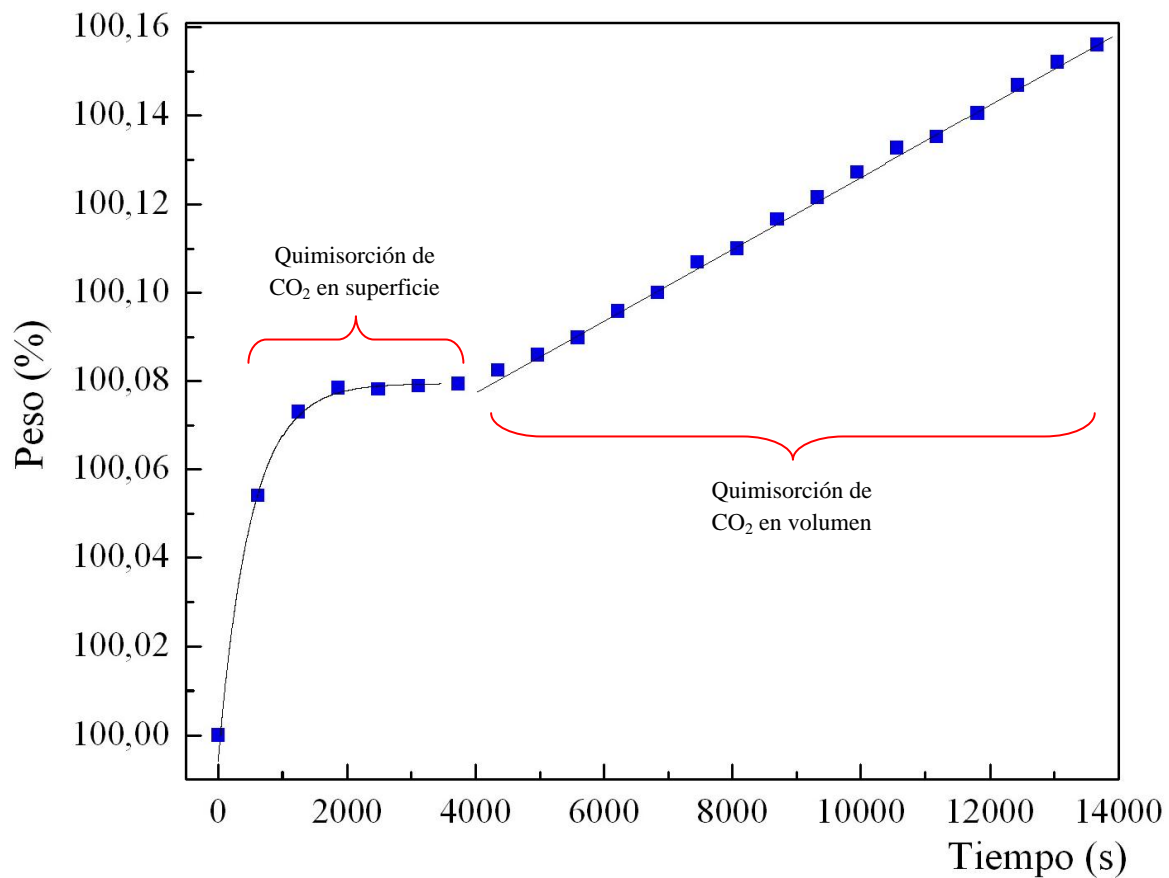


Figura 3.5 Isoterma de quimisorción de CO₂ en Li₅AlO₄ a 350 °C después del proceso de sinterización.



Este comportamiento se observó en las isotermas realizadas a bajas temperaturas, la única diferencia fue la cantidad total quimisorbida de CO_2 en cada muestra, la cual aumentó poco en función de la temperatura (0.15, 0.16 y 0.57% en peso para las muestras tratadas a 300, 350 y 400 °C, respectivamente). Es importante mencionar, que los resultados obtenidos del comportamiento de las isotermas y las cantidades quimisorbidas de CO_2 de las muestras sinterizadas, son muy diferentes a los resultados de las muestras que no fueron sinterizadas. La diferencia en estos resultados, se debe al proceso de sinterización que ocasionó una disminución en el área superficial inhibiendo la reacción de quimisorción de CO_2 directa en la superficie del Li_5AlO_4 . Adicionalmente, a estas temperaturas aún no se activan los procesos difusivos y el efecto de sinterización afecta la quimisorción de CO_2 , resultando en capacidades de quimisorción muy bajas.

En cambio, las isotermas realizadas a 450, 500, 550, 600, 650 y 675 °C presentaron un comportamiento exponencial en función de la temperatura. Además, los procesos de quimisorción de CO_2 en superficie y los controlados por procesos difusivos en volumen fueron indistinguibles en estas isotermas. En la figura 3.6, se observa que las muestras tratadas a 450, 500, 550, 600, 650 y 675 °C presentaron una ganancia en peso de 0.88, 1.25, 3.67, 9.85, 15.2 y 34.2%, respectivamente. Además, es evidente que la capacidad de quimisorción de CO_2 a tiempos cortos se mejoró de manera importante en función de la temperatura y que a tiempos largos la pendiente de las isotermas tiende a ser similar. Este comportamiento en las isotermas, es debido a que a tiempos cortos el aumento en peso depende de la quimisorción de CO_2 en superficie, que como anteriormente se explicó, implica la formación de una cubierta externa de Li_2CO_3 y $\gamma\text{-LiAlO}_2$. En cambio, a tiempos largos la quimisorción de CO_2 está controlada por procesos difusivos que se mejoran con la presencia de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ y se activan a altas temperaturas, obteniendo mayores capacidades de quimisorción de CO_2 .

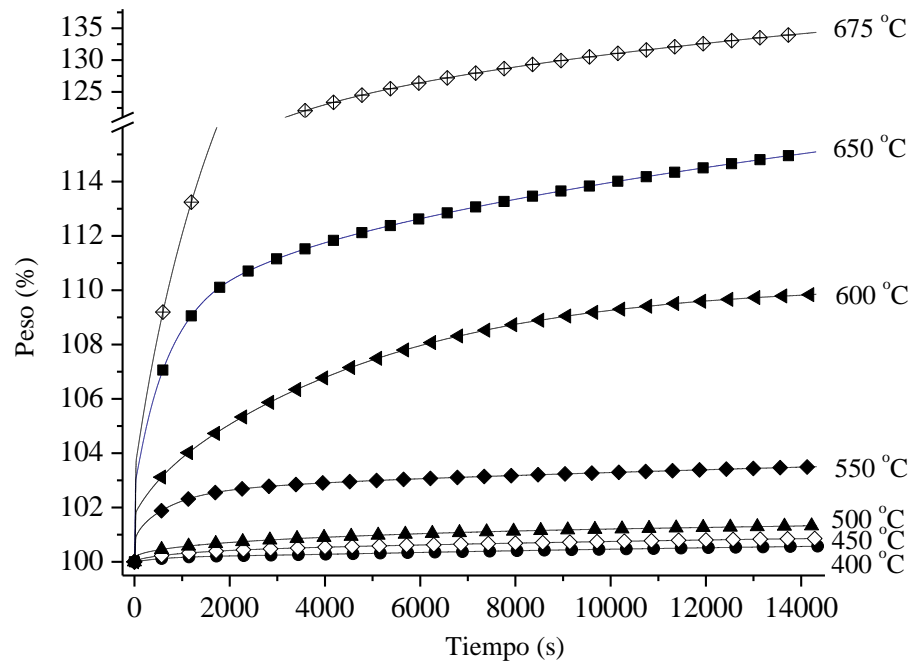


Figura 3.6 Isotermas de quimisorción de CO₂ en Li₅AlO₄ después del proceso de sinterización a diferentes temperaturas.

3.1.2.2 Análisis cinético

Después de haber realizado un análisis cualitativo, las isotermas resultantes fueron ajustadas a modelos exponenciales. Las isotermas realizadas a 300, 350 y 400 °C se dividieron y ajustaron a dos modelos exponenciales simples, debido a que a simple vista se observa la presencia de los dos procesos de quimisorción de CO₂. En cambio, las isotermas analizadas a 450, 500, 550, 600, 650 y 675 °C se ajustaron a un modelo exponencial doble debido a que los procesos de quimisorción de CO₂ en estos casos fueron indistinguibles. Los modelos exponenciales a los cuales se ajustaron las isotermas obtenidas son los siguientes:

$$\text{Modelo exponencial simple: } y = A \exp^{-k_1 t} + C \quad (1)$$

$$\text{Modelo exponencial doble: } y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad (2)$$



Donde y representa el porcentaje en peso de CO_2 quimisorbido; t es el tiempo; k_1 y k_2 son las constantes exponenciales del proceso 1 y 2, respectivamente. A y B son los factores pre-exponenciales que indican el intervalo de tiempo en el que cada proceso controla la quimisorción de CO_2 y C indica la intercepción con el eje y , donde el proceso de quimisorción total de CO_2 alcanza el equilibrio.

De estos resultados, se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas de quimisorción directa de CO_2 (k_1) y los valores de las constantes cinéticas de quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos (k_2). En la tabla 3.1, se observa que los valores de la constante k_1 tienen mayor magnitud que los valores de la constante k_2 , lo que indica que la etapa limitante del proceso total es la quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos.

Tabla 3.1 Parámetros cinéticos obtenidos de las isotermas de Li_5AlO_4 ajustadas a modelos exponenciales. (a) Isotermas ajustadas a dos modelos exponenciales simples, el resto de las isotermas fueron ajustadas a un modelo exponencial doble.

| Temperatura (°C) | k_1 (1/s) | k_2 (1/s) | R^2 |
|---------------------|----------------|-------------------------|--------------------|
| 300 ^(a) | 0.00073 | 6.7802×10^{-6} | 0.98966 0.97392 |
| 350 ^(a) | 0.00097 | 5.2696×10^{-6} | 0.99704 0.99321 |
| 400 ^(a) | 0.00092 | 1×10^{-5} | 0.99575 0.99666 |
| 450 | 0.00116 | 2×10^{-5} | 0.9993 |
| 500 | 0.00175 | 3×10^{-5} | 0.99754 |
| 550 | 0.00153 | 8×10^{-5} | 0.99599 |
| 600 | 0.00276 | 2.7×10^{-4} | 0.99954 |
| 650 | 0.00257 | 2.7×10^{-4} | 0.99889 |
| 675 | 0.00736 | 6.8×10^{-4} | 0.99425 |



Adicionalmente, se realizó un análisis cuantitativo de estos resultados para conocer la dependencia con la temperatura de cada proceso. Por lo tanto, las dos constantes cinéticas de quimisorción de CO_2 (k_1 y k_2) se ajustaron al modelo de Eyring (ecuación 3) debido a que se tiene una reacción heterogénea, en este caso una reacción en un sistema solido-gas.

$$\ln (k_i/T) = - (\Delta H^\ddagger/R) (1/T) + \ln E + \Delta S^\ddagger/R \quad (3)$$

Donde k_i es la constante de velocidad del proceso i ; E representa un factor pre-exponencial, el cual es la relación entre la constante de Boltzmann y la constante de Planck; R es la constante de los gases ideales; ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger representan la entalpía y entropía de activación, respectivamente.

En la figura 3.7, se observa que ambas gráficas describen un comportamiento lineal. Por lo tanto, se obtuvieron los valores de ΔH^\ddagger para los dos procesos. El valor de ΔH^\ddagger para la quimisorción de CO_2 directa fue 15.6 kJ/mol, mientras que para la quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos fue 52.1 kJ/mol. De acuerdo a estos resultados, la quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos en el Li_5AlO_4 depende en mayor grado de la temperatura que el proceso de quimisorción directa de CO_2 .

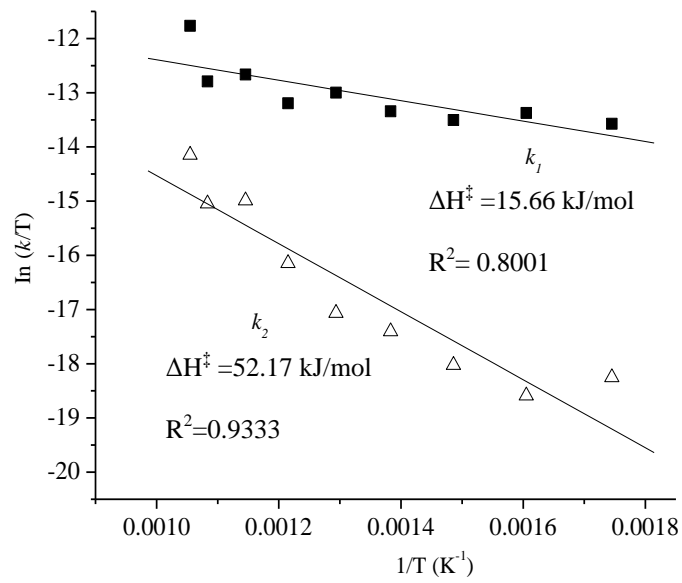


Figura 3.7 Gráfica de Eyring para las constantes cinéticas de quimisorción de CO_2 directa (k_1) y quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos (k_2).



3.2 POLIMORFOS DE ALUMINATO DE LITIO (α - Li_5AlO_4 y β - Li_5AlO_4)

En la sección anterior, se observó que el Li_5AlO_4 posee muy buenas propiedades de quimisorción de CO_2 . Por lo tanto, para tener un estudio más completo fue necesario sintetizar y caracterizar los polimorfos α y β del Li_5AlO_4 por separado, para posteriormente evaluar sus propiedades de quimisorción de CO_2 y de esta manera determinar si alguno de los dos polimorfos presentaba un mejor comportamiento en la captura de CO_2 . Los resultados se presentan en esta sección.

3.2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

3.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3.8, se presentan los patrones de difracción de rayos X de la fase α - Li_5AlO_4 . Las muestras fueron tratadas térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$, durante un periodo de 24 horas con diferentes concentraciones de litio en exceso. Al agregar 10% de litio en exceso, se identificó la presencia de óxido de aluminio (Al_2O_3 , PDF 01-086-1410), aluminato de litio (β - LiAlO_2 , PDF 00-033-0785) y carbonato de litio (Li_2CO_3 , PDF 00-022-1141). Sin embargo, no se encontró la fase de interés, α - Li_5AlO_4 . Por lo tanto, se agregó 20% de litio en exceso y desaparecieron los picos de Al_2O_3 , se observan algunos picos de la fase β - LiAlO_2 y adicionalmente comienza a aparecer la fase α - Li_5AlO_4 . Finalmente, se obtuvo la fase del polimorfo de baja temperatura α - Li_5AlO_4 (PDF 01-070-2643) al agregar 30% de litio en exceso. Sin embargo, también se encontraron algunos picos de Li_2CO_3 en el difractograma que no pueden ser atribuidos al exceso de litio agregado durante la síntesis, ya que como se observa en la figura 3.8, al aumentar la concentración de litio en exceso no se propicia un mayor contenido de Li_2CO_3 en la muestra. Por lo tanto, la presencia de Li_2CO_3 se puede atribuir a que la fase α - Li_5AlO_4 reacciona inmediatamente con el CO_2 del ambiente.

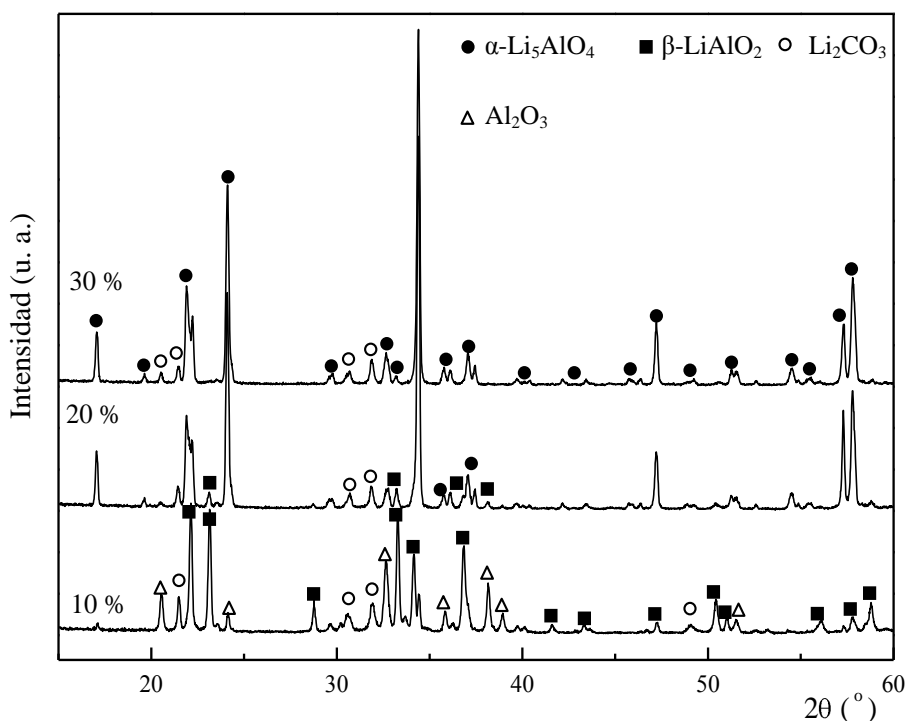


Figura 3.8 Patrones de difracción de rayos X de la fase α - Li_5AlO_4 tratada térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 24 horas con diferentes concentraciones de litio en exceso.

Para obtener la fase β - Li_5AlO_4 , las muestras fueron tratadas térmicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, variando la concentración de litio en exceso (figura 3.9). Al agregar 10% de litio en exceso, se identificó la presencia del polimorfo de baja temperatura α - Li_5AlO_4 , así como las fases γ - LiAlO_2 y Li_2CO_3 . Se obtuvieron resultados similares al agregar 20% de litio en exceso. Sin embargo, la fase β - Li_5AlO_4 (PDF 01-070-0432) se obtuvo pura (dentro de los límites de detección de rayos X) solamente después de haber sometido la muestra con 20% de litio en exceso a un enfriamiento rápido. Adicionalmente, se observa que la fase β - Li_5AlO_4 no reacciona con el CO_2 a temperatura ambiente como ocurre con la fase α - Li_5AlO_4 , aún con un 20% de litio en exceso, ya que no se presenta la fase de Li_2CO_3 . Lo anterior, corrobora que la concentración de litio en exceso no es responsable de la presencia de los picos de Li_2CO_3 , sino la capacidad del polimorfo de Li_5AlO_4 para reaccionar con el CO_2 a temperatura ambiente.

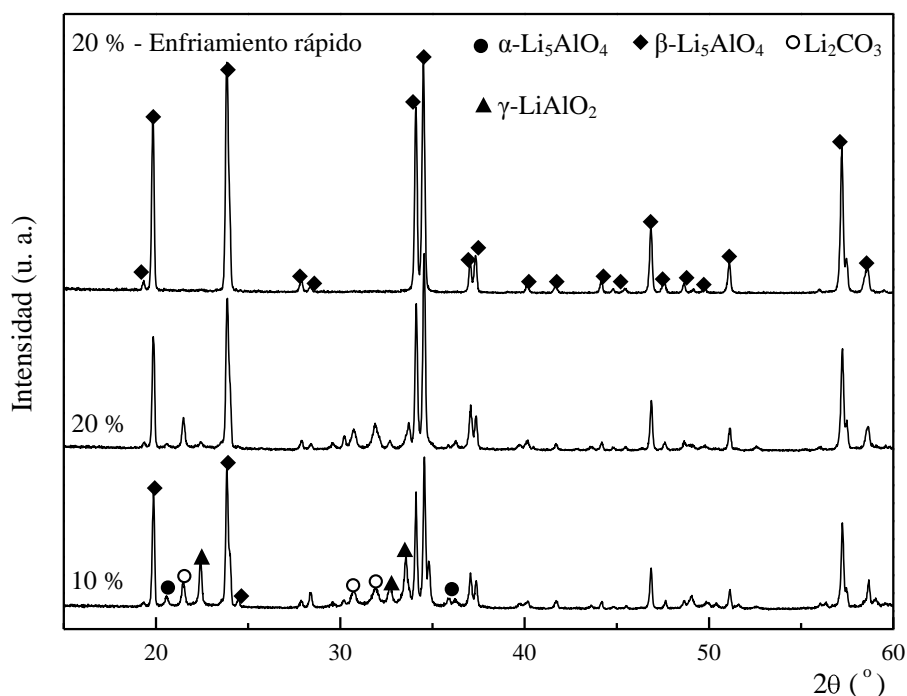


Figura 3.9 Patrones de difracción de rayos X de la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ tratada térmicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 24 horas con diferentes concentraciones de litio en exceso.

3.2.1.2 Termodifracción de rayos X (TDRX)

La fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ fue analizada por termodifracción de rayos X, con el objetivo de conocer la estabilidad térmica y la temperatura de transformación polimórfica de fase ($\alpha\rightarrow\beta$), considerando como estado inicial de estudio la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ carbonatada y teniendo como referencia el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$.¹²³ La muestra $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ fue caracterizada por TDRX desde 25 hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, tomando un patrón de DRX *in situ* cada $100\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 3.10).

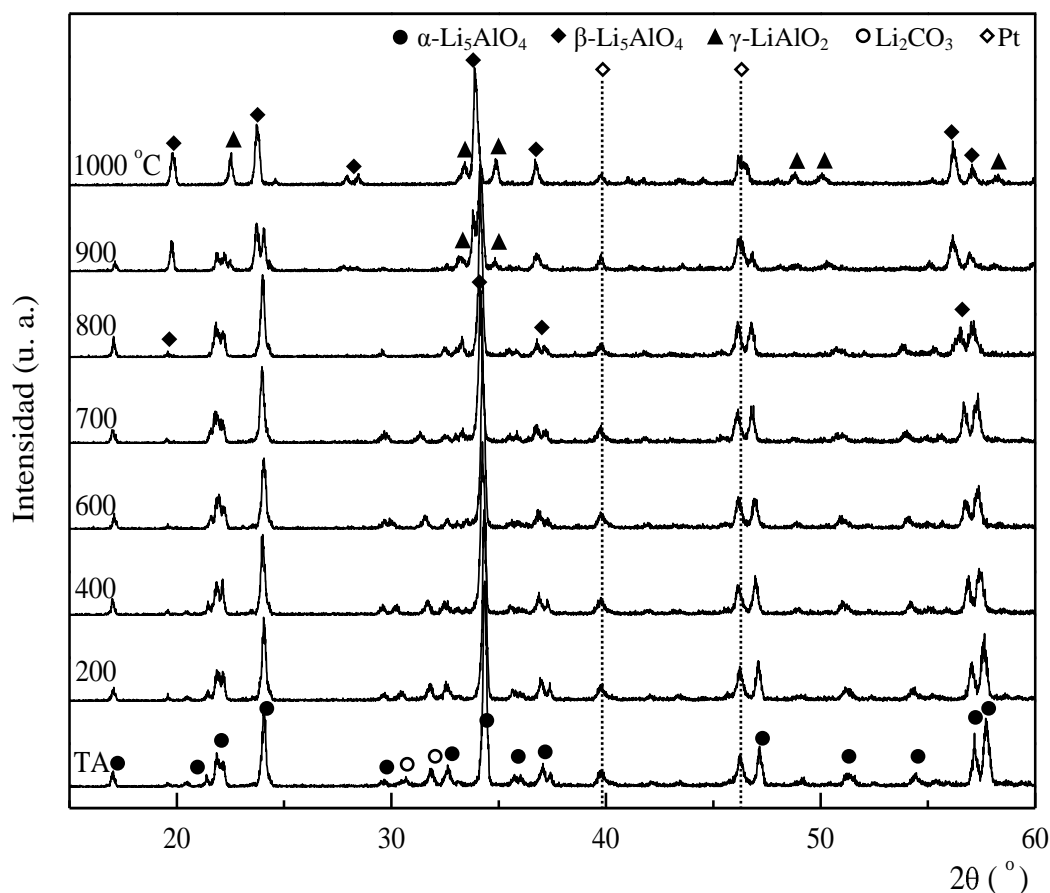


Figura 3.10 Patrones de difracción de rayos X de la fase α - Li_5AlO_4 tratada térmicamente *in situ* a diferentes temperaturas.

En todos los difractogramas de la figura 3.10, se observan los picos del soporte de platino (Pt, PDF 00-004-0802) que se utilizaron como estándar interno para corregir la expansión térmica de la muestra. Los patrones de difracción de rayos X *in situ*, no presentan ninguna transformación de fase de temperatura ambiente a 700 °C, ya que solamente se observa la fase α - Li_5AlO_4 con un poco de Li_2CO_3 . Sin embargo, a 800 °C aparece la fase del polimorfo de alta temperatura β - Li_5AlO_4 y desaparecen los picos de Li_2CO_3 debido a su punto de fusión (723 °C).¹³⁸ Adicionalmente, a 900 °C aparecen algunos picos de la fase γ - LiAlO_2 (PDF 00-038-1464). Por lo tanto, la fase α - Li_5AlO_4 es estable hasta 700 °C, ya que a temperaturas posteriores ocurre una transformación polimórfica $\alpha \rightarrow \beta$. Lo anterior, concuerda



con la temperatura de transformación de fase obtenida de los datos termodinámicos del sistema de referencia $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ reportada en la literatura (780°C),¹²³ aunque en este caso, el sistema inicial de estudio fue la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Además, se observa que el Li_5AlO_4 se descompone en LiAlO_2 seguramente mediante la sublimación de litio de acuerdo a la siguiente reacción (3.1):¹²⁴



Este comportamiento, también se ha observado en otros cerámicos de litio tratados a altas temperaturas como los zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$) y el silicato de litio (Li_4SiO_4), entre otros.^{106, 136, 139-141}

3.2.1.3 Determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno (N_2)

En la figura 3.11, se presentan las isotermas de adsorción y desorción de N_2 en los polimorfos α - y $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, respectivamente. En ambos casos, se observa una completa reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción. Es decir, no presentan histéresis y se ajustan a una curva del tipo II de acuerdo a la clasificación propuesta por la IUPAC.¹⁴³ Este tipo de isoterma corresponde a materiales sólidos no porosos. Además, por medio de la ecuación de BET (Brauner-Emmett-Teller) se determinó el área superficial de $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ para la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y de $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ para la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

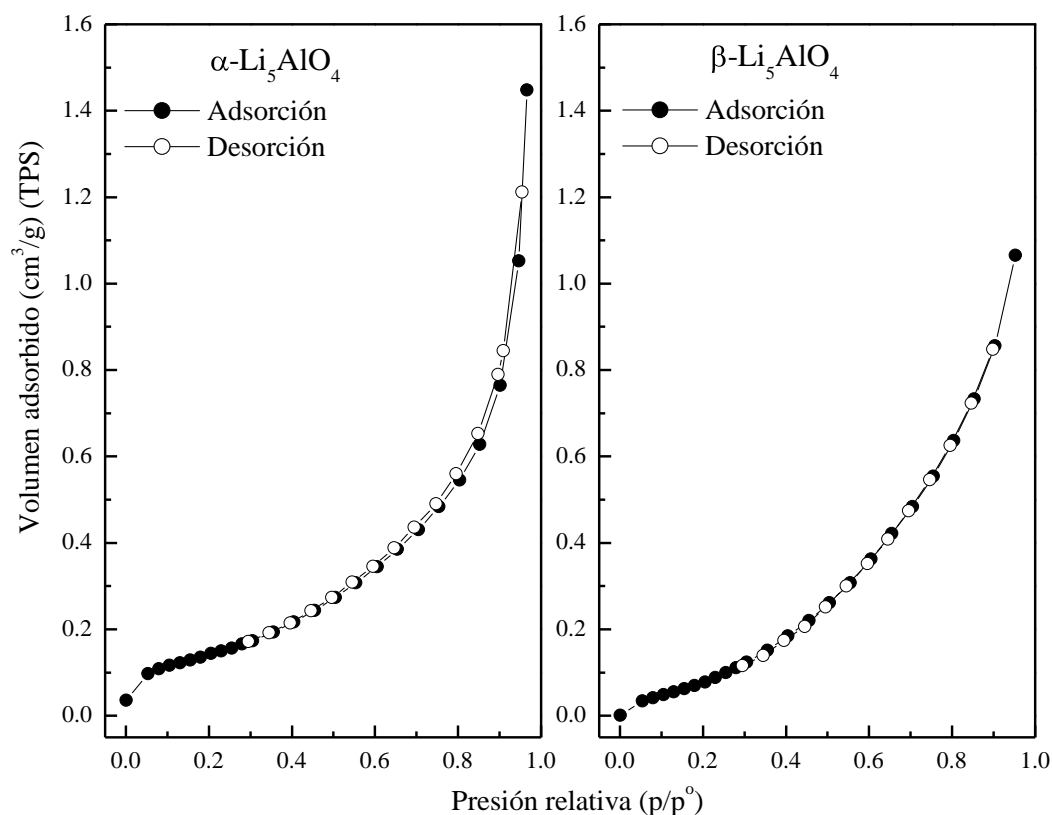


Figura 3.11 Isotermas de adsorción/desorción de N₂ en los polimorfos α - y β -Li₅AlO₄.

3.2.2 CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO₂

3.2.2.1 Análisis termogravimétrico (TG)

Para analizar la capacidad de quimisorción de CO₂ en los polimorfos α - y β -Li₅AlO₄, fue necesario realizar un análisis térmico bajo una atmósfera de CO₂. En la figura 3.12, se presenta el análisis TG dinámico de los polimorfos de aluminato de litio. Ambos materiales cerámicos muestran una alta capacidad de quimisorción de CO₂, así como un comportamiento similar a través de dos diferentes procesos. Este comportamiento se ha observado también en otros cerámicos de litio.^{104, 106, 110, 111, 119}

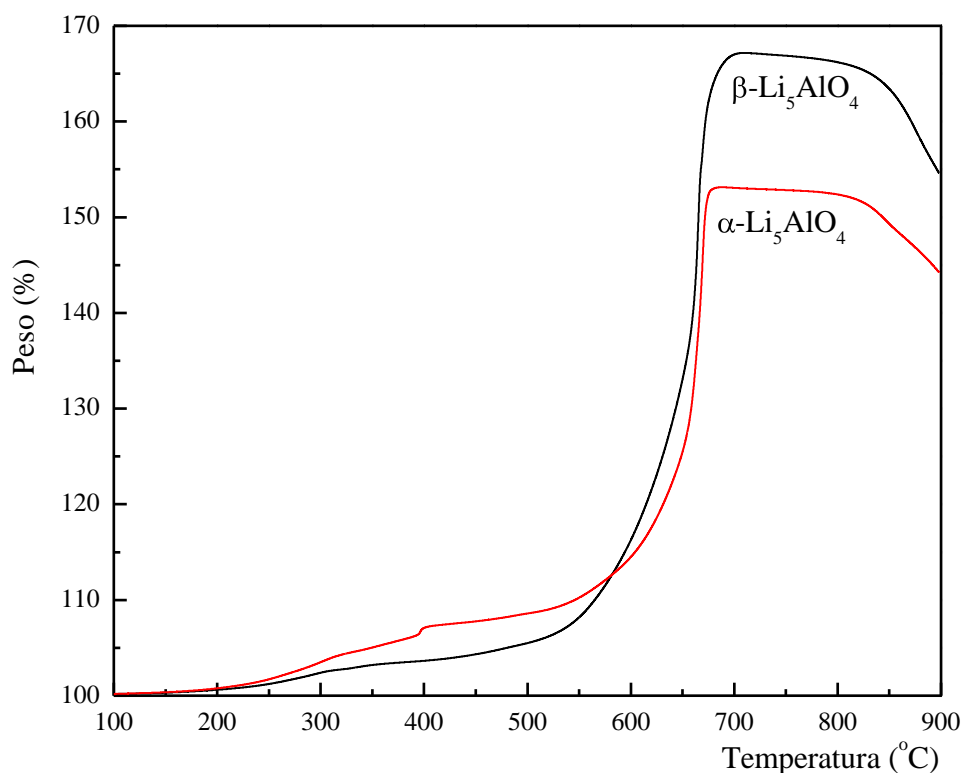


Figura 3.12 Análisis termogravimétrico dinámico de los polimorfos α - y β - Li_5AlO_4 en un flujo de CO_2 .

La quimisorción directa de CO_2 sobre la superficie de las partículas de Li_5AlO_4 (*proceso 1*), se lleva a cabo entre 210 y 390 °C, donde la fase α - Li_5AlO_4 quimisorbió 5.4% en peso y la fase β - Li_5AlO_4 quimisorbió solamente 2.9% en peso. En la reacción 3.2, se observa que la cubierta externa formada por la reacción superficial esta compuesta químicamente por Li_2CO_3 y γ - LiAlO_2 , lo cual se corrobora en el patrón de difracción de rayos X (figura 3.13), estos resultados se discutirán más adelante. Como se discutió anteriormente, la cubierta externa inhibe el *proceso 1*, por lo que es necesario que se activen los procesos difusivos en el volumen del Li_5AlO_4 para que la quimisorción de CO_2 continúe. Por lo tanto, entre 390 y 580 °C comienza a activarse, pero no por completo, el proceso de quimisorción de CO_2 controlado por procesos difusivos (*proceso 2*). En este intervalo de temperaturas, se observa que mientras la fase α - Li_5AlO_4 aumenta su peso 6.4%, en la fase β - Li_5AlO_4 prácticamente no se observa variación de peso. Este comportamiento, se puede explicar mediante la diferencia



en las áreas superficiales de la fase α - Li_5AlO_4 ($0.5 \text{ m}^2/\text{g}$) y la fase β - Li_5AlO_4 ($0.2 \text{ m}^2/\text{g}$), ya que en este intervalo de temperaturas el área superficial parece ser todavía un factor importante por que aún no se activa por completo el *proceso 2* y sigue participando el proceso de quimisorción directa de CO_2 sobre la superficie del Li_5AlO_4 . Posteriormente, entre 580 y 700 °C, se activan por completo los procesos difusivos y se observa un rápido aumento en peso de 41.32 y 64.33% para las fases α - y β - Li_5AlO_4 , respectivamente. De esta manera, finaliza el proceso de quimisorción de CO_2 en ambos polimorfos de Li_5AlO_4 . La máxima capacidad de quimisorción de CO_2 es de 53.14% en peso para la fase α - Li_5AlO_4 y de 67.21% en peso para la fase β - Li_5AlO_4 . Finalmente, se observa que a temperaturas superiores a 820 °C ocurre un proceso de desorción en ambos polimorfos, ya que como se explicó anteriormente, todo el proceso se está llevando a cabo en una atmósfera saturada de CO_2 . Los resultados anteriores, indican que la fase α - Li_5AlO_4 presenta una mejor capacidad de quimisorción de CO_2 . Sin embargo, estos resultados solo representan un análisis cualitativo. Por lo tanto, es necesario realizar un estudio cuantitativo para determinar el desempeño de cada polimorfo de Li_5AlO_4 .

Adicionalmente, para corroborar la reacción y conocer el mecanismo de reacción entre Li_5AlO_4 y CO_2 , las muestras obtenidas después del proceso de quimisorción de CO_2 fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (figura 3.13). De acuerdo a las fases encontradas en el patrón de DRX, se puede confirmar que el polimorfo α - Li_5AlO_4 (PDF 00-024-0596) está reaccionando químicamente con CO_2 produciendo γ - LiAlO_2 (PDF 01-073-1338) y Li_2CO_3 (PDF 00-022-1141). Es evidente, que el Li_5AlO_4 no reacciona completamente con CO_2 para formar Li_2CO_3 , sino que paralelamente al proceso de carbonatación se forma una fase de aluminato de menor concentración de litio (γ - LiAlO_2) como subproducto. Además, previamente se observó que dicha fase es incapaz de quimisorber CO_2 . Por lo tanto, la capacidad de quimisorción de CO_2 de la muestra es debida solamente al Li_5AlO_4 . Con los resultados anteriores, se puede establecer que el mecanismo de reacción es el siguiente:



Este mecanismo de reacción coincide con el trabajo reportado por Inoue *et al.*¹¹¹, el cual fue obtenido del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.¹²³ Por lo tanto, la capacidad teórica máxima de quimisorción de CO_2 calculada para el Li_5AlO_4 mediante la reacción anterior, corresponde a 15.91 milimoles de CO_2 por gramo de Li_5AlO_4 ($15.91 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{Li}_5\text{AlO}_4}$). Además, es importante mencionar que esta es la mayor capacidad teórica máxima entre los diferentes cerámicos de litio estudiados como materiales quimisorbentes de CO_2 .^{109, 115}

Como se explicó anteriormente, la buena capacidad de quimisorción de CO_2 del Li_5AlO_4 se puede atribuir a que posee una alta relación molar Li:Al de 5:1. Adicionalmente, también se debe considerar la reacción 3.2, en la cual se observa que la capa externa resultante de la quimisorción de CO_2 en superficie está compuesta químicamente no solo por Li_2CO_3 , sino también por $\gamma\text{-LiAlO}_2$; esta fase secundaria posee un coeficiente de difusión de litio de $1.1 \times 10^{-37} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, que aumenta en un orden de magnitud entre 600 y $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (ver tabla 1.1, página 17). Como se explicó anteriormente en la figura 3.12, en este intervalo de temperaturas se activan los procesos difusivos y se observa una rápida ganancia en peso en el Li_5AlO_4 . Es decir, el proceso de quimisorción de CO_2 controlado por procesos difusivos se ve mejorado por la presencia de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ la cual debe promover la conducción de litio (Li), ocasionando a su vez una mayor capacidad de quimisorción de CO_2 en el Li_5AlO_4 .

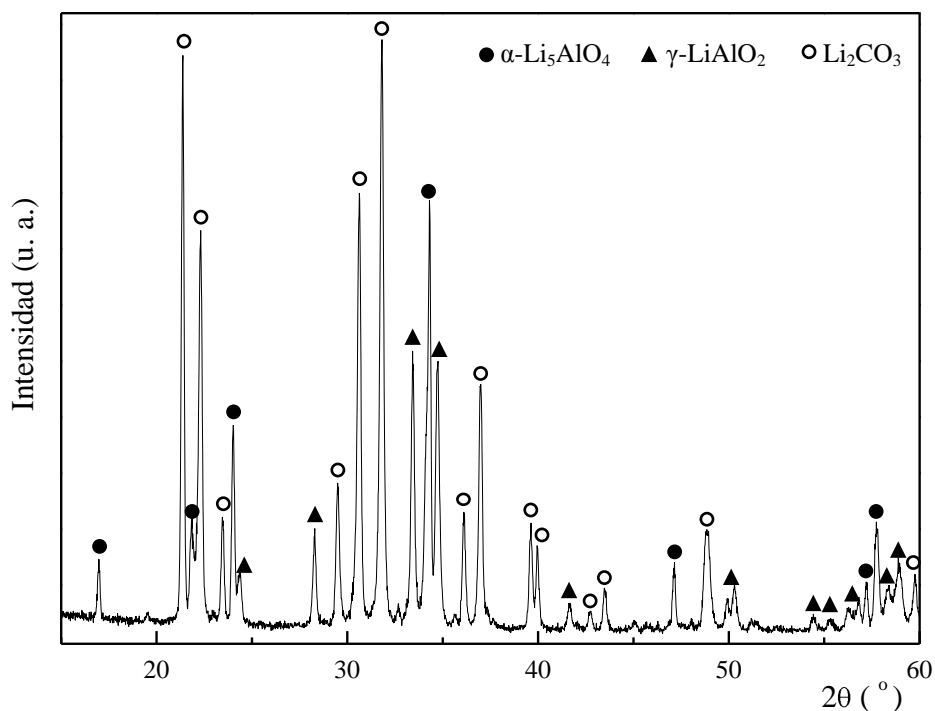


Figura 3.13 Patrón de difracción de rayos X de la muestra de la fase α - Li_5AlO_4 obtenida después del proceso de quimisorción de CO_2 .

De acuerdo al análisis TG dinámico en ambos polimorfos, se seleccionaron algunas temperaturas de interés para realizar experimentos isotérmicos. En la figura 3.14, se muestran las isotermas de quimisorción de CO_2 en los polimorfos de aluminato de litio realizadas a diferentes temperaturas. En el caso de las isotermas de quimisorción de CO_2 de la fase α - Li_5AlO_4 (figura 3.14A), se observa que las muestras tratadas térmicamente a 350 y 400 °C presentaron un comportamiento exponencial en función de la temperatura con una ganancia en peso de 4.8 y 7.9%, respectivamente. Sin embargo, la muestra tratada a 400 °C mostró una rápida capacidad de quimisorción de CO_2 a tiempos cortos y prácticamente no presentó ninguna variación en peso a tiempos largos. En cambio, las muestras tratadas a 450 y 500 °C presentaron un comportamiento atípico con un aumento en peso de 4.8 y 7.5%, respectivamente. Es decir, estas isotermas quimisorbieron una menor cantidad de CO_2 en comparación con la muestra tratada a 400 °C. Estos resultados se observaron anteriormente



(página 43) y como se explicó, este comportamiento se relaciona con el proceso de sinterización de las muestras durante el tratamiento térmico lo que ocasiona la disminución en el área superficial inhibiendo la quimisorción directa de CO_2 sobre la superficie del cerámico. Posteriormente, se activan los procesos difusivos y la quimisorción de CO_2 en la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ aumenta nuevamente en función de la temperatura con una ganancia en peso de 12.5 a 32.1% para las muestras tratadas a 550 y 650 °C, respectivamente.

El comportamiento de las isotermas de quimisorción de la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ fue similar (figura 3.14B). Las muestras tratadas a 350 y 400 °C presentaron una rápida quimisorción de CO_2 a tiempos cortos y muy poca variación en peso a tiempos largos, ambas muestras tuvieron una ganancia en peso de 7.5%. De igual manera, las muestras tratadas a 450 y 500 °C presentaron el mismo comportamiento atípico explicado para la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, ya que mostraron un aumento en peso de 5.6 y 6%, respectivamente. Es decir, estas muestras presentaron una ganancia en peso menor que la ganancia en peso de la muestra tratada a 400 °C (7.5%). Finalmente, en los análisis isotérmicos a 550, 600 y 650 °C nuevamente se observó un comportamiento exponencial en función de la temperatura con un aumento en peso de 8.7, 18.4 y 37.9%, respectivamente.

De acuerdo a lo anterior, la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó mejor capacidad de quimisorción de CO_2 a tiempos cortos en comparación con la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, lo cual se puede atribuir a la diferencia en la magnitud de áreas superficiales mencionada anteriormente. En cambio, a tiempos largos se observa que ambos polimorfos presentaron comportamientos y capacidades de quimisorción de CO_2 similares. Finalmente, en la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ se observó mejor capacidad de quimisorción de CO_2 a 650 °C que en la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Sin embargo, ambas fases de Li_5AlO_4 presentaron el efecto de sinterización.

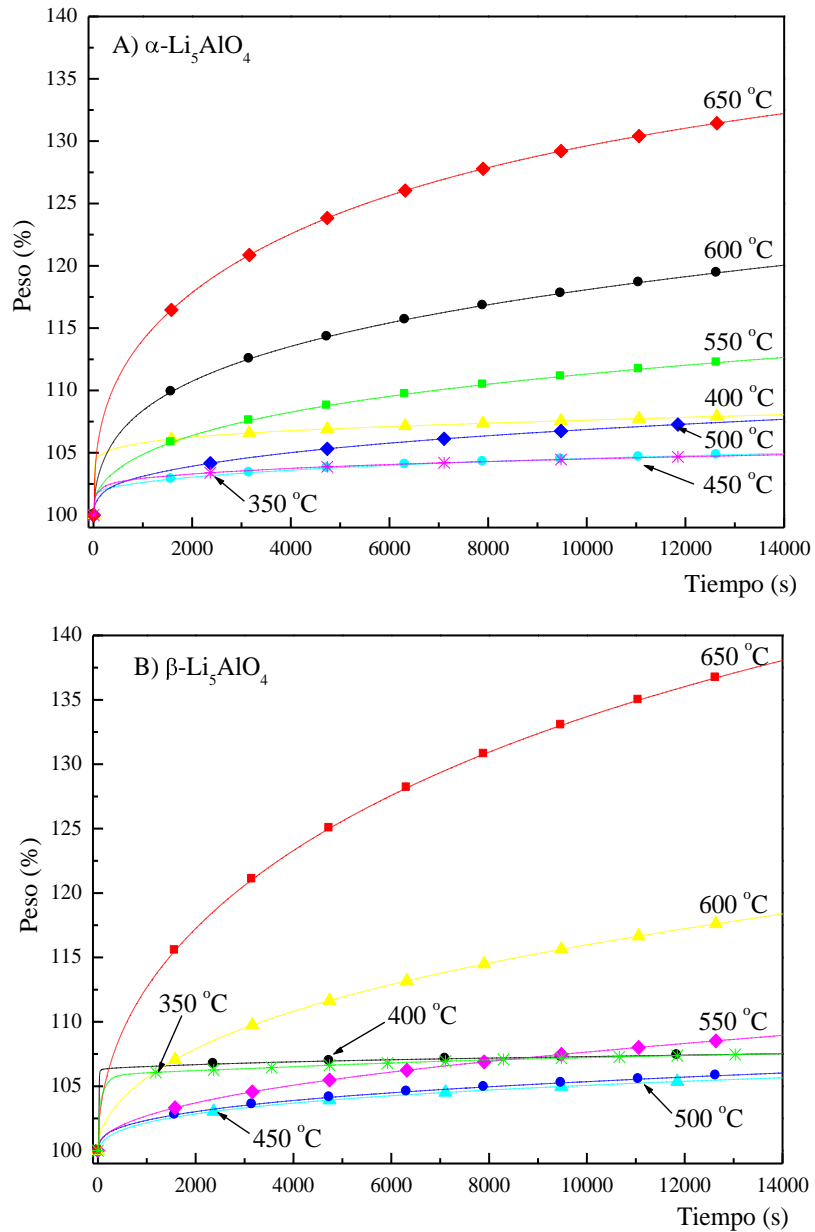


Figura 3.14 Isotermas de quimisorción de CO₂ en los polimorfos de aluminato de litio realizadas a diferentes temperaturas.

Posteriormente, se realizaron otros experimentos isotérmicos para eliminar el efecto de sinterización en los polimorfos de Li₅AlO₄ (figura 3.15). Al igual que en la sección 3.1, las muestras fueron previamente calentadas a 675 °C con una rampa de calentamiento de 100 °C/min en una atmósfera de nitrógeno (N₂). Adicionalmente, las muestras se mantuvieron a



esta temperatura durante 30 minutos para estabilizar e inducir el efecto de sinterización homogéneamente. Finalmente, las muestras fueron enfriadas a las diferentes temperaturas de análisis, una vez que las muestras se encontraban a la temperatura de interés se cambió el flujo de N_2 al flujo de CO_2 y se realizaron los análisis TG isotérmicos. Como era de esperarse, después de haber inducido el efecto de sinterización homogéneamente en todas las muestras, las isothermas resultantes presentaron un comportamiento típico exponencial en función de la temperatura.

En los resultados de la fase α - Li_5AlO_4 (figura 3.15A), se observó que mientras la muestra tratada térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ aumentó 20.3% en peso después de 3.5 horas, el aumento en peso total para la muestra tratada a $675\text{ }^\circ\text{C}$ fue 41.1% en el mismo periodo de tiempo. Es decir, la fase α - Li_5AlO_4 es capaz de quimisorber el doble de CO_2 a $675\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras tratadas entre 625 y $650\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron una ganancia en peso de 25 y 29.1%, respectivamente. También, se observa para la fase α - Li_5AlO_4 que la muestra sinterizada y tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 3.15A) presentó una menor ganancia en peso (29.1%) que la muestra que no fue sinterizada (32%) (figura 3.14A). Este comportamiento, se puede explicar por la disminución en el área superficial que se produce como consecuencia del proceso de sinterización, inhibiéndose la reacción entre la superficie del Li_5AlO_4 y el CO_2 . Sin embargo, a $675\text{ }^\circ\text{C}$ los procesos difusivos están completamente activados y el área superficial deja de ser un factor importante.

En cambio, en la fase β - Li_5AlO_4 (figura 3.15B) se observó que la cantidad de CO_2 quimisorbida aumentó drásticamente en función de la temperatura y ninguna muestra dejó de ganar peso después de 4 horas. Es decir, las isothermas no alcanzaron el equilibrio. En los análisis isotérmicos de la fase β - Li_5AlO_4 realizados a 600 , 625 , 650 y $675\text{ }^\circ\text{C}$ el aumento en peso fue de 19.9, 28.1, 36.4 y 58.4%, respectivamente. Por lo tanto, a $675\text{ }^\circ\text{C}$ la fase β - Li_5AlO_4 es capaz de quimisorber casi el triple de CO_2 que a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, las muestras sinterizadas y tratadas térmicamente a 600 y $650\text{ }^\circ\text{C}$ de la fase β - Li_5AlO_4 presentaron un comportamiento y cantidad de CO_2 quimisorbido similar al de las muestras tratadas a las mismas temperaturas pero que no fueron sinterizadas.



Finalmente, a tiempos largos aumenta la máxima capacidad de quimisorción de CO_2 en ambos polimorfos, debido a que a tiempos largos el aumento de la ganancia en peso depende de los procesos difusivos que son activados a altas temperaturas.

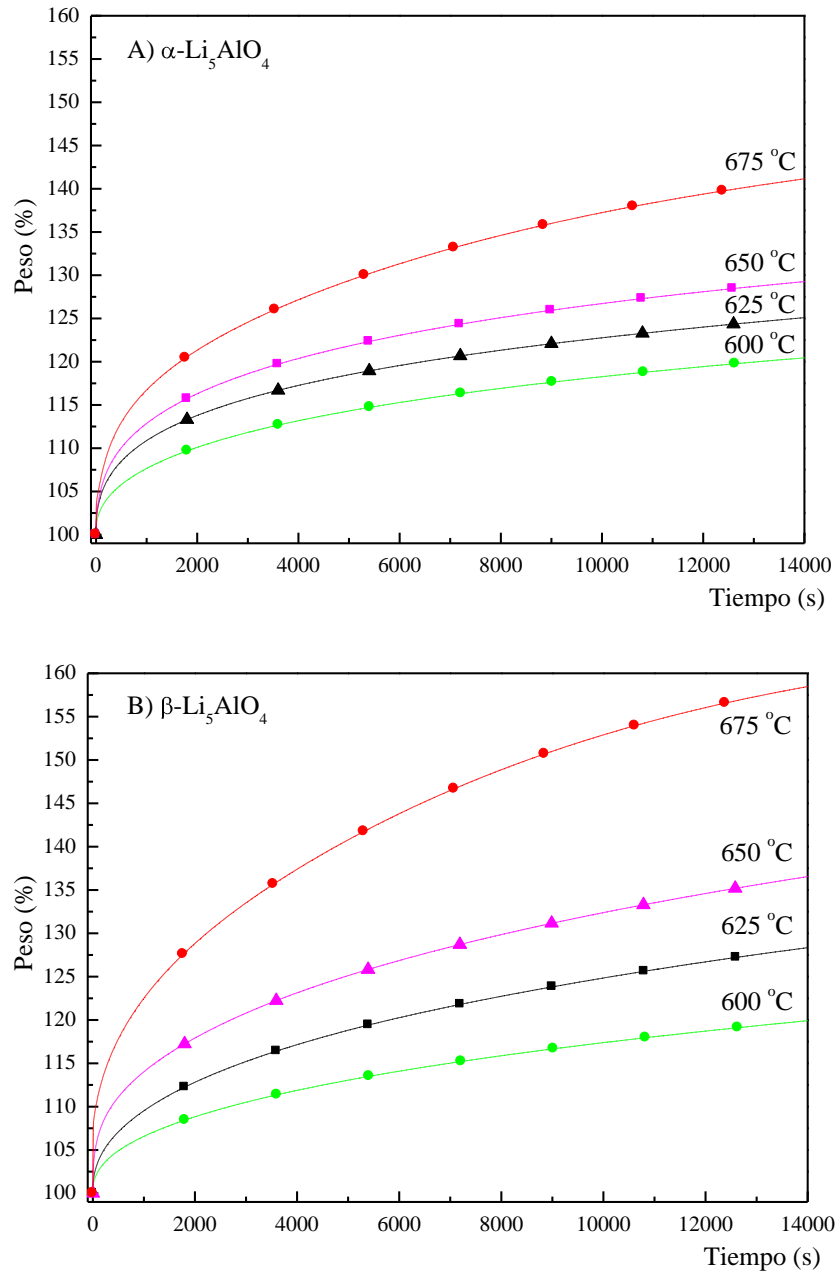


Figura 3.15 Isothermas de quimisorción de CO_2 en los polimorfos de aluminato de litio realizadas a diferentes temperaturas después del proceso de sinterización a 675 °C.



3.2.2.2 Análisis cinético

Después de haber realizado un análisis cualitativo de las isotermas de quimisorción de CO₂ para ambos polimorfos de aluminato de litio, se llevó a cabo un análisis cuantitativo para obtener la información cinética. Las isotermas obtenidas fueron ajustadas a un modelo exponencial doble, debido a que previamente se ha reportado la presencia de dos procesos diferentes;¹¹⁰ La quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie de las partículas de Li₅AlO₄ (*proceso 1*) y la quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos (*proceso 2*). En la ecuación 2 (página 46), se describió el modelo exponencial doble al cual fueron ajustadas las isotermas.

En la tabla 3.2, se presentan los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de las isotermas de quimisorción de CO₂ en los polimorfos de Li₅AlO₄. Al hacer un análisis de los resultados obtenidos, se observa que los valores de la constante de quimisorción directa de CO₂ (k_1) son al menos un orden de magnitud mayor que los valores de la constante de quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos (k_2), lo que indica que la etapa limitante del proceso total es la quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos. Además, la magnitud de los factores pre-exponenciales es mayor para el factor B que la magnitud del factor A. Lo anterior indica que la quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos ocurre en un intervalo de tiempo mayor que la quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie de las partículas del Li₅AlO₄. Este comportamiento, se puede explicar con el hecho de que al inicio la quimisorción de CO₂ ocurre sobre la superficie de las partículas ocasionando la formación de una cubierta externa compuesta por Li₂CO₃ y LiAlO₂, por lo que el Li₅AlO₄ estará principalmente contenido en el volumen del cerámico y es entonces necesario que se activen los procesos difusivos para que continúe la quimisorción de CO₂. Adicionalmente, la magnitud de los valores de la constante k_1 prácticamente no varía entre las fases α y β -Li₅AlO₄. En cambio, los valores de la constante k_2 para la fase β -Li₅AlO₄ fueron al menos un orden de magnitud más pequeños que los valores de la constante k_2 obtenidos para la fase α -Li₅AlO₄. Esto puede ser atribuido a que los procesos difusivos están más limitados en la fase β -Li₅AlO₄. Finalmente, los resultados anteriores indican que cuando



ocurre el proceso total de quimisorción de CO₂, el proceso que se ve limitado es el proceso de quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos.

Tabla 3.2 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste a un modelo exponencial doble de las isothermas de quimisorción de CO₂ en los polimorfos de Li₅AlO₄.

| T (°C) | A | B | C | k_1 (s ⁻¹) | k_2 (s ⁻¹) | R ² |
|--|---------|---------|-------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|
| α-Li₅AlO₄ | | | | | | |
| 600 | -5.226 | -17.120 | 124.6 | 1.30E-03 | 1.00E-04 | 0.99955 |
| 625 | -7.796 | -18.284 | 128.6 | 1.81E-03 | 1.20E-04 | 0.99879 |
| 650 | -7.949 | -20.065 | 129.8 | 1.54E-03 | 1.20E-04 | 0.99949 |
| 675 | -11.364 | -32.781 | 148.0 | 2.22E-03 | 1.20E-04 | 0.99943 |
| β-Li₅AlO₄ | | | | | | |
| 600 | -4.368 | -19.773 | 126.0 | 1.26E-03 | 8.00E-05 | 0.99967 |
| 625 | -6.541 | -27.382 | 136.7 | 1.22E-03 | 9.00E-05 | 0.99966 |
| 650 | -8.090 | -32.216 | 145.2 | 1.61E-03 | 9.00E-05 | 0.99936 |
| 675 | -10.255 | -49.258 | 168.4 | 2.15E-03 | 1.20E-04 | 0.99969 |

Adicionalmente, se analizaron los resultados obtenidos para determinar la dependencia de los procesos con la temperatura. Para ello, los valores de las constantes k_1 y k_2 de cada polimorfo se ajustaron al modelo de Eyring (ecuación 3, 48). Con este ajuste, se obtuvieron los valores de las entalpías de activación (ΔH^\ddagger) para los dos diferentes procesos de quimisorción (figura 3.16). En la tabla insertada en la figura 3.16, se observa que los valores de la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) obtenidos para la constante k_2 de ambos polimorfos, son menores que los valores obtenidos para la constante k_1 de estos polimorfos de Li₅AlO₄. Lo anterior, indica que el proceso de quimisorción directa de CO₂ en ambos polimorfos es más dependiente de la temperatura que el proceso de quimisorción de CO₂ controlado por procesos difusivos en el intervalo de temperaturas de estudio (600-675 °C). Es



decir, mientras el proceso de quimisorción directa de CO_2 mejora en función de la temperatura, el proceso de quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos permanece sin cambios significativos, por lo menos en el intervalo de temperaturas de 600 a 675 °C.

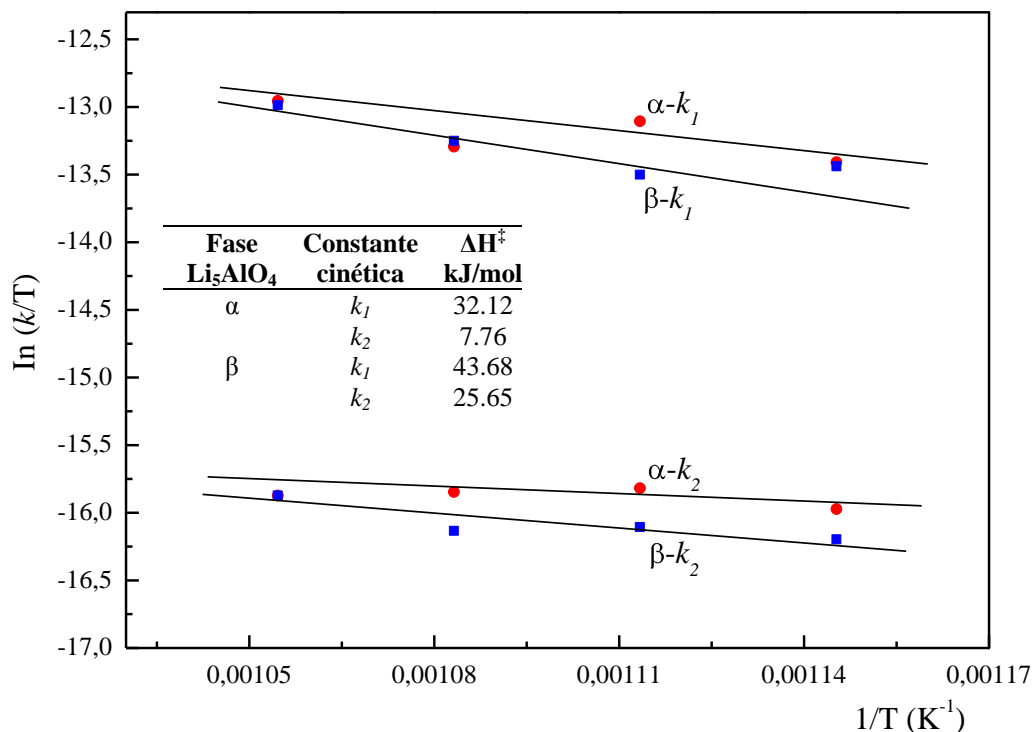


Figura 3.16 Gráficos de Eyring de las constantes cinéticas de quimisorción de CO_2 directa (k_1) y quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos (k_2).

Sin embargo, se reportó en la sección anterior (página 48) que los valores ΔH^\ddagger , obtenidos previamente indicaban que el proceso de quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos era más dependiente de la temperatura en comparación con el proceso de quimisorción directa de CO_2 sobre la superficie del Li_5AlO_4 . En ese caso, es importante mencionar que los valores de ΔH^\ddagger para el Li_5AlO_4 se calcularon en un intervalo de temperaturas más amplio (300-675 °C). Adicionalmente, se tiene que considerar que en ese estudio los valores de las constantes k_2 varían en dos órdenes de magnitud entre 300 y 675 °C



(tabla 3.1, página 47), pero los valores obtenidos entre 600 y 675 °C no cambian y son muy similares a los obtenidos en esta sección. Por lo tanto, las variaciones observadas entre estos resultados (tabla 3.2) y los resultados cinéticos anteriores (tabla 3.1) se deben al intervalo de temperaturas en el que se está realizando cada estudio, ya que la ΔH^\ddagger está en función de la temperatura (función de estado). En consecuencia, la determinación de los valores de ΔH^\ddagger son sensibles a dicha función de estado.

3.2.2.3 Análisis de regeneración

Para tener un estudio más completo acerca del desempeño de los polimorfos α - y β - Li_5AlO_4 , se realizó la evaluación de las propiedades de regeneración y estabilidad térmica durante varios ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 . En la figura 3.17, se observa el comportamiento de regeneración del polimorfo α - Li_5AlO_4 . Durante el primer ciclo de quimisorción de CO_2 a 700 °C, se observó una ganancia en peso de 36.7%. En cambio, en una atmósfera de nitrógeno (N_2), el α - Li_5AlO_4 desorbió solamente 1.6% en peso. En consecuencia, durante el segundo y tercer ciclo el cerámico solo fue capaz de quimisorber 10 y 3% en peso de CO_2 , respectivamente, debido a que el proceso de desorción de CO_2 durante el primer ciclo fue muy bajo propiciando baja capacidad de quimisorción en los posteriores ciclos. Por lo tanto, es evidente que el proceso total de quimisorción/desorción de CO_2 fue mínimo después de 120 minutos. El resultado anterior, se debe posiblemente a que la temperatura establecida no permitió la desorción del CO_2 . Por lo tanto, fue necesario aumentar la temperatura de desorción de CO_2 en un flujo de N_2 a 750 °C.

En la figura 3.18, se observa que la fase α - Li_5AlO_4 presentó una ganancia en peso de 47.7% en el primer ciclo de quimisorción de CO_2 . Sin embargo, después de 20 ciclos su capacidad de quimisorción de CO_2 disminuyó hasta 22.1% en peso. En cambio, la fase β - Li_5AlO_4 presentó una mayor ganancia en peso durante el primer ciclo de 62.3%. Después de 20 ciclos, su capacidad de quimisorción de CO_2 disminuyó dramáticamente presentando una



ganancia en peso de solamente 8.1%. En general, ambos polimorfos presentaron un comportamiento similar después de 20 ciclos. Se observa, que la capacidad de quimisorción de CO_2 se reduce gradualmente después de cada ciclo transcurrido en ambos polimorfos. Además, ambos materiales pierden una fracción de peso después de 20 ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 . Este comportamiento podría atribuirse a la sublimación de óxido de litio (Li_2O) durante el proceso de desorción, ocasionando la reducción en la capacidad de quimisorción de CO_2 . La fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó una menor pérdida de peso en comparación con la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, lo cual era de esperarse debido a que el polimorfo $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ es estable a altas temperaturas. Además, es importante mencionar que la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó una mejor capacidad de quimisorción de CO_2 que la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

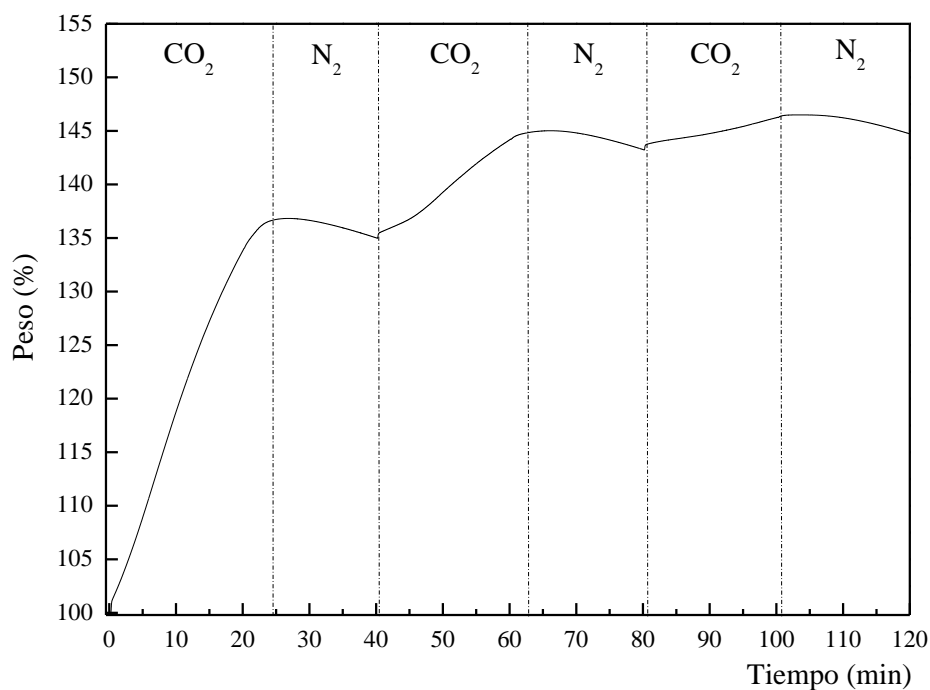


Figura 3.17 Comportamiento de regeneración del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ durante 3 ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 ; Quimisorción en CO_2 a 700°C y desorción en N_2 a 700°C . Cada proceso se realizó durante 20 minutos.

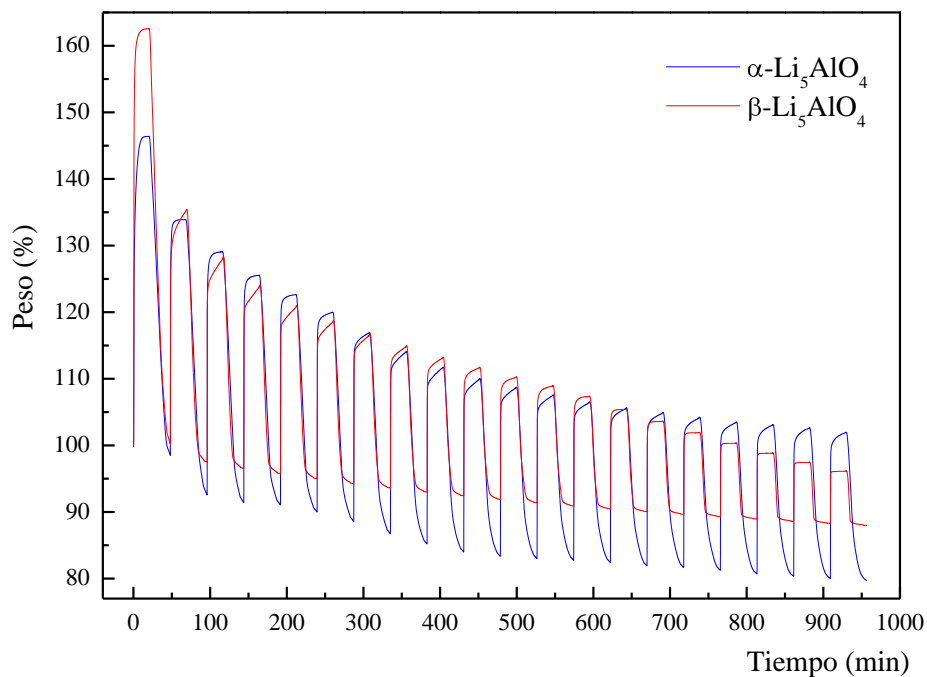


Figura 3.18 Comportamiento de regeneración de los polimorfos α - y β - Li_5AlO_4 durante 20 ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 . Quimisorción en CO_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y desorción en N_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Cada proceso se realizó durante 20 minutos.

Posteriormente, se caracterizó mediante DRX la muestra de α - Li_5AlO_4 obtenida después de un ciclo de quimisorción/desorción de CO_2 para establecer si se estaba regenerando el α - Li_5AlO_4 después de la desorción de CO_2 . En el patrón de difracción de rayos X, se identificaron algunos picos de las fases α - Li_5AlO_4 , γ - LiAlO_2 , Li_2CO_3 y Al_2O_3 (figura 3.19). Como se analizó en la reacción 3.2 (página 59), la fase γ - LiAlO_2 es un subproducto del proceso de quimisorción de CO_2 y la presencia de la fase α - Li_5AlO_4 indica que efectivamente se está regenerando el cerámico. Sin embargo, los picos de Li_2CO_3 no deben corresponder a la fase producida durante la carbonatación de α - Li_5AlO_4 debido a que se desorbió todo el CO_2 de la muestra a $750\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de N_2 . Por lo tanto, no deberían aparecer picos de Li_2CO_3 . En consecuencia, se podría decir que después de un ciclo de quimisorción/desorción de CO_2 el α - Li_5AlO_4 es capaz de reaccionar rápidamente con el CO_2 del ambiente formando Li_2CO_3 . Lo anterior, se puede atribuir a que posiblemente se



encuentra Li_2O sobre la superficie del cerámico ocasionando una alta reactividad con el CO_2 incluso a temperatura ambiente. Finalmente, la presencia de la fase de Al_2O_3 corresponde al portamuestras.

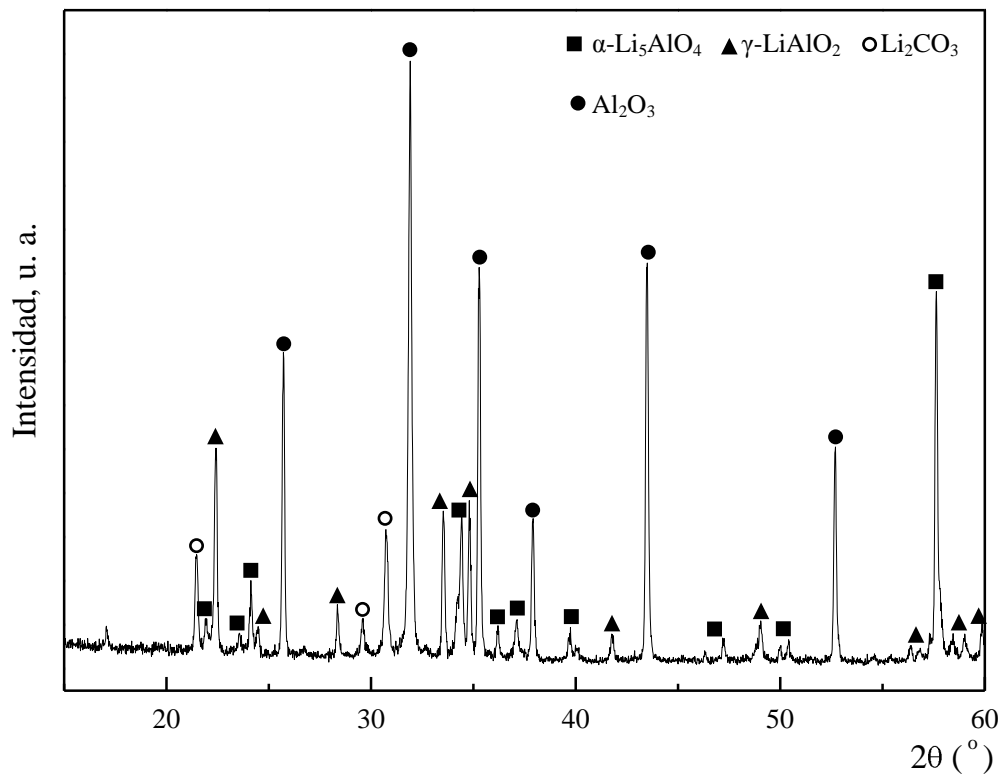


Figura 3.19 Patrón de difracción de rayos X de la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ después de un ciclo de quimisorción/desorción de CO_2 .

Con fines comparativos, se presentan las condiciones de regeneración de diferentes materiales cerámicos de litio reportados en la literatura (tabla 3.3). Así como una gráfica con las mejores capacidades de quimisorción/desorción de CO_2 (en $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$) después de varios ciclos en los siguientes cerámicos de litio: Li_4SiO_4 , Li_2ZrO_3 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_8ZrO_6 y Li_5AlO_4 (figura 3.20). En la tabla 3.3, se observa que el Li_4SiO_4 ha sido ampliamente analizado a diferentes condiciones de regeneración; la mayor capacidad de quimisorción de CO_2 se ha observado en un intervalo de temperaturas entre 700 y 740 °C, considerando que el



proceso de desorción se realizó entre 820 y 850 °C.^{85, 92} En estos casos, el Li_4SiO_4 presentó una alta estabilidad en su capacidad de quimisorción de CO_2 ($2.5 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$), ya que no hubo ninguna variación después de 6 ciclos. Sin embargo, con una temperatura de quimisorción/desorción de CO_2 de 740 y 820 °C, respectivamente; el Li_4SiO_4 presentó una capacidad de quimisorción de CO_2 en el primer ciclo de $2.08 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ que disminuyó 40% ($1.25 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$) después de 10 ciclos.⁸⁵ Además, se ha reportado el proceso de regeneración del Li_4SiO_4 después de 50 ciclos, con temperaturas de quimisorción/desorción de CO_2 de 600 y 800 °C, respectivamente; a estas condiciones el material mostró una capacidad de quimisorción de CO_2 inicial de $1.93 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$, la cual disminuyó solamente 14.5% ($1.65 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$) hasta el último ciclo.¹⁵⁰ Siendo estas últimas las mejores condiciones de regeneración del Li_4SiO_4 , ya que el material fue capaz de quimisorber 19.8% de su capacidad teórica máxima (CTM) de quimisorción de CO_2 ($8.34 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$) después de 50 ciclos. En el caso de Li_2ZrO_3 , se observa que ha sido regenerado con una temperatura de quimisorción/desorción de CO_2 de 650 °C, logrando una capacidad de quimisorción de CO_2 inicial de $1.5 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$, la cual aumentó 21.3% después de 8 ciclos.¹⁵³ Es decir, este material quimisorbió 27.9% de su CTM de quimisorción de CO_2 ($6.53 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$) después de 8 ciclos. En cambio, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ha mostrado capacidades de quimisorción de CO_2 de $0.22 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ después de 7 ciclos,^{155, 156} lo cual corresponde a 7.4% de su CTM de quimisorción de CO_2 ($2.97 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$). El Li_8ZrO_6 , fue regenerado durante 11 ciclos a 750 y 850 °C como temperaturas de quimisorción/desorción de CO_2 , respectivamente. El cerámico presentó una capacidad de quimisorción final de $2.05 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$.^{155, 157} Es decir, 19.9% de su CTM de quimisorción de CO_2 ($10.29 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$).



Tabla 3.3 Resultados de regeneración de diferentes materiales cerámicos de litio después de varios ciclos de quimisorción/desorción de CO₂.

| Muestra | Temperatura de quimisorción (°C) | Temperatura de desorción (°C) | Número de ciclos | Quimisorción de CO ₂ | | Referencia |
|---|----------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------|----------------------|------------|
| | | | | Ciclo inicial (mmol/g) | Ciclo final (mmol/g) | |
| Li ₄ SiO ₄ | 700 | 850 | 5 | 2.5 | 2.5 | [92] |
| Li ₄ SiO ₄ | 600 | 800 | 50 | 1.93 | 1.65 | [150] |
| Li ₄ SiO ₄ | 650 | 750 | 5 | 1.91 | 2.1 | [97] |
| Li ₄ SiO ₄ (muestra seca) | 740 | 820 | 6 | 2.5 | 2.5 | [85] |
| Li ₄ SiO ₄ (muestra húmeda) | 740 | 820 | 10 | 2.08 | 1.25 | [85] |
| Li ₄ SiO ₄ + 2wt% Li ₂ ZrO ₃ | 600 | 800 | 50 | 1.98 | 1.77 | [150] |
| Li ₄ SiO ₄ + 5wt% Li ₂ ZrO ₃ | 600 | 800 | 50 | 2.28 | 2.14 | [150] |
| Li _{3.7} Fe _{0.1} SiO ₄ | 650 | 750 | 5 | 1.91 | 1.16 | [97] |
| Li ₄ SiO ₄ +20mol% K ₂ CO ₃ | 600 | 600 | 10 | 4.54 | 4.54 | [151] |
| Li ₄ SiO ₄ -Quimisorbente de ceniza-1+40mol% K ₂ CO ₃ | 600 | 600 | 10 | 2.27 | 2.27 | [151] |
| Li ₄ SiO ₄ -Quimisorbente de ceniza-2+40mol% K ₂ CO ₃ | 600 | 600 | 5 | 1.36 | 1.36 | [151] |
| Li ₄ SiO ₄ -Quimisorbente de ceniza-3+40mol% K ₂ CO ₃ | 600 | 600 | 5 | 1.31 | 0.88 | [151] |
| Li ₄ SiO ₄ -qK(cuarzo cristalino+10% mol K ₂ CO ₃) | 580 | 800 | 4 | 5 | 5.22 | [152] |
| Li ₂ ZrO ₃ | 650 | 650 | 8 | 1.5 | 1.82 | [153] |
| Li ₂ ZrO ₃ | 500 | 650 | 3 | 1.63 | 1.63 | [146] |
| Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ -dopado | | | | | | |
| Li ₂ ZrO ₃ | 550 | 800 | 6 | 1.3 | 1.3 | [122] |
| Li _{2.2} ZrO _{3.1} | 630 | 630 | 8 | 1.3 | 1.5 | [84] |
| K _{0.2} Li ₂ ZrO _{3.1} | 630 | 630 | 8 | 1.17 | 1.27 | [84] |
| K _{0.2} Li _{1.6} ZrO _{2.9} | 630 | 630 | 8 | 1.18 | 1.17 | [84] |
| K _{0.6} Li _{2.2} ZrO _{3.4} | 630 | 630 | 8 | 1.17 | 0.65 | [84] |
| K _{0.8} Li _{2.2} ZrO _{3.7} | 630 | 630 | 8 | 0.84 | 0.45 | [84] |
| 91.3wt% Li ₂ ZrO ₃ +3.4 wt% Y ₂ O ₃ +0.2 wt% Al ₂ O ₃ +5.1 wt% K ₂ O | 500 | 750 | 5 | 1.56 | 1.37 | [154] |
| Li ₆ Zr ₂ O ₇ | 750 | 850 | 3 | 0.38 | 0.26 | [155] |
| Li ₆ Zr ₂ O ₇ | 750 | 850 | 7 | 0.31 | 0.22 | [156] |
| Li ₈ ZrO ₆ | 750 | 850 | 4 | 3.6 | 2.41 | [155] |
| Li ₈ ZrO ₆ | 750 | 860 | 11 | 5.04 | 2.05 | [157] |
| α-Li₅AlO₄ | 700 | 750 | 20 | 9.44 | 4.38 | - |
| β-Li₅AlO₄ | 700 | 750 | 20 | 12.33 | 1.6 | - |



Adicionalmente, se observa que el Li_4SiO_4 dopado con potasio (K) mejoró notablemente su capacidad de quimisorción de CO_2 , ya que aumentó hasta $4.54 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$.¹⁵¹ Esto se debe, a que a altas temperaturas el Li_2CO_3 forma una fase eutéctica con el carbonato de potasio (K_2CO_3) lo cual propicia que la capa que cubre al cerámico de litio sea líquida y se facilite la difusión de CO_2 a través de la misma¹⁵². En cambio, el Li_2ZrO_3 dopado con K no presentó mejoras significativas en su capacidad de quimisorción de CO_2 .⁸⁴

En general, en la tabla 3.3 se observa que la mayoría de estos materiales presentan capacidades de quimisorción de CO_2 que varían entre 0.4 y $2.6 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$; a excepción del Li_4SiO_4 dopado con K que presentó una capacidad de quimisorción de CO_2 de $4.54 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Sin embargo, al parecer tanto la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ como la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentaron las mejores capacidades de quimisorción/desorción de CO_2 después de 20 ciclos, en comparación con los otros materiales reportados en la literatura. En el caso del polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, la capacidad de quimisorción de CO_2 en el primer ciclo fue de $9.44 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ y de $4.38 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ para el último ciclo. En cambio, el $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó una mayor capacidad de quimisorción de CO_2 en el primer ciclo de $12.33 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ que disminuyó hasta $1.6 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ para el ciclo 20. Es decir, el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó una capacidad de quimisorción de CO_2 que corresponde al 59.3% de su CTM de quimisorción de CO_2 ($15.91 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$), la cual fue de 27.5% para el último ciclo. En el caso de $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, la capacidad de quimisorción de CO_2 fue de 77.5% de la CTM de quimisorción de CO_2 . Sin embargo, su capacidad disminuyó considerablemente hasta 10% de la CTM. Por lo tanto, la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó una mejor capacidad de quimisorción de CO_2 que la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ después de 20 ciclos. Finalmente, se observa que las capacidades de quimisorción/desorción de CO_2 en ambos polimorfos de Li_5AlO_4 son incluso mayores que las capacidad de quimisorción/desorción de CO_2 en Li_4SiO_4 dopado con K. Por lo tanto, se puede suponer que la capacidad de quimisorción de CO_2 en los polimorfos de Li_5AlO_4 podría mejorarse aún si son dopados con K.



A manera de resumen, de la tabla 3.3 se tomaron y graficaron los mejores comportamientos de regeneración de Li_4SiO_4 , Li_2ZrO_3 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_8ZrO_6 y Li_5AlO_4 (figura 3.20). Como se mencionó anteriormente, se observa que la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó una mejor capacidad de quimisorción de CO_2 que la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ después de 20 ciclos. Además, parece ser que ambos polimorfos de Li_5AlO_4 poseen las mejores propiedades de regeneración en comparación con el resto de los cerámicos de litio y aún por encima del Li_4SiO_4 dopado con K.

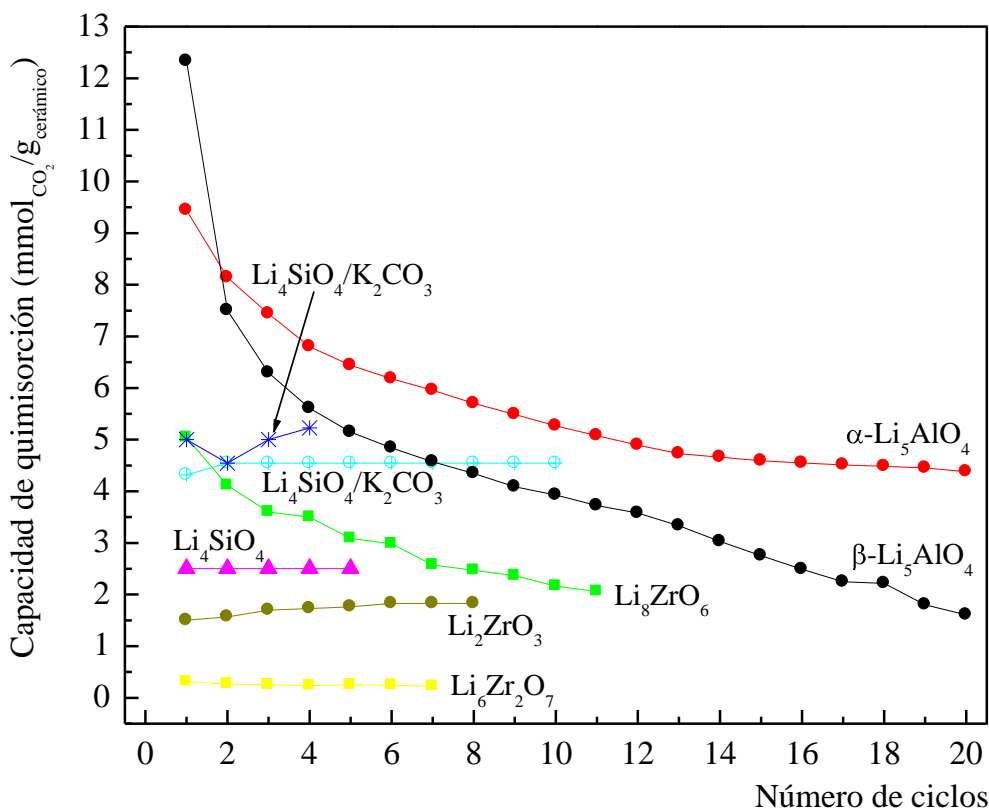


Figura 3.20 Esquema comparativo de los mejores comportamientos de regeneración de diferentes materiales cerámicos de litio reportados en la literatura en comparación con los polimorfos de Li_5AlO_4 estudiados en el presente trabajo.



3.2.3 CAPACIDAD DE QUIMISORCIÓN DE CO₂ EN PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA (H₂O)

Se realizaron diferentes análisis TG en los sistemas H₂O-N₂ y H₂O-CO₂, para conocer el efecto de la presencia de vapor de agua (H₂O) en las partículas del α -Li₅AlO₄ y para analizar el efecto de H₂O durante el proceso de quimisorción de CO₂ en el α -Li₅AlO₄, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, el flujo de gases que se produce durante el proceso de combustión contiene altas concentraciones de H₂O, por lo cual es importante conocer el comportamiento del cerámico captor de CO₂ en condiciones de humedad. Se seleccionó el polimorfo α -Li₅AlO₄, debido a que los resultados anteriores indican que dicha fase presentó en general mejores propiedades de quimisorción de CO₂ en comparación con la fase β -Li₅AlO₄.

Inicialmente, se utilizó N₂ como gas de arrastre para hidratar el α -Li₅AlO₄ y conocer el efecto del H₂O sobre las partículas del material. En la figura 3.21, se muestran las curvas de sorción-desorción de H₂O obtenidas a diferentes temperaturas en el polimorfo α -Li₅AlO₄. El comportamiento de las curvas de sorción corresponde al de isothermas tipo III, de acuerdo a la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés).^{158, 159} Este tipo de comportamiento, se presenta cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son relativamente débiles en comparación con las interacciones adsorbato-adsorbato. Además, todas las isothermas obtenidas se caracterizan por tener ciclos de histéresis que al final del proceso de sorción-desorción no cierran, por lo que este proceso no es completamente reversible. Es decir, durante el proceso de sorción se observa un aumento en peso en función de la temperatura, ya que a 30, 40, 50, 60 y 70 °C se observó una ganancia de 7.8, 11.3, 15.1, 16.7 y 20.2% en peso, respectivamente. Esta ganancia en peso, se debe a la adsorción de H₂O sobre la superficie del cerámico y a la formación de nuevas especies hidroxiladas mediante la reacción química entre la superficie del polimorfo y el vapor de agua (lo cual se corrobora posteriormente).

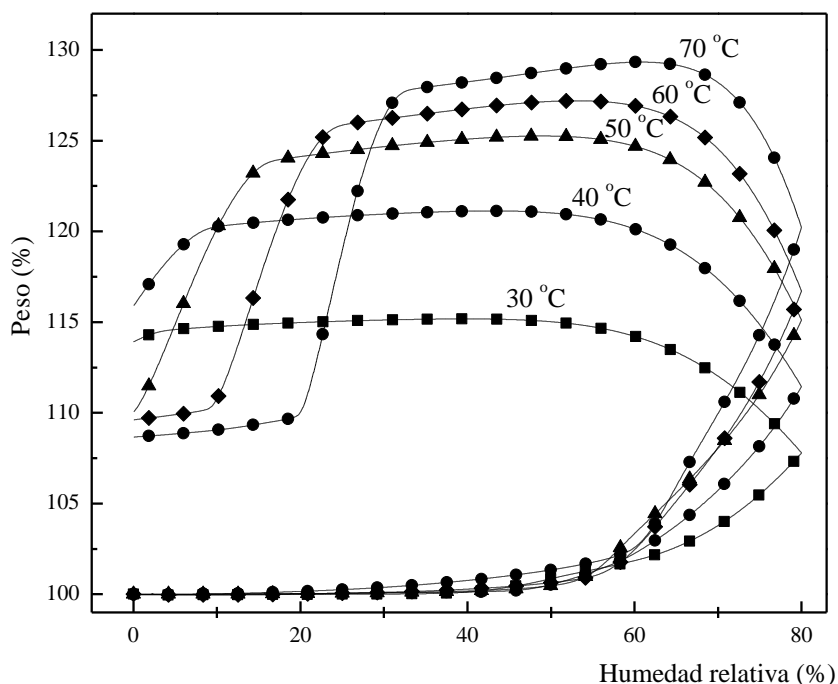


Figura 3.21 Isothermas de sorción-desorción de vapor de agua en las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ obtenidas a diferentes temperaturas (30, 40, 50, 60 y 70 °C) utilizando N_2 como gas de arrastre.

Posteriormente, se presenta el proceso de desorción en todas las muestras. Sin embargo, se observa que a HR menores de 40% inicia una rápida pérdida de peso en función de la temperatura. Es decir, la muestra tratada a 70 °C presenta una rápida pérdida de peso de 18.1% entre 33 y 19% de HR. En cambio, la muestra tratada a 60 °C, perdió 15.6% en peso entre 25 y 9% de HR. Se observa, que estas rápidas pérdidas en peso son menores a más bajas temperaturas ya que la muestra tratada a 50 °C perdió menos peso (13.1%) que las muestras anteriores. En el caso de la muestra tratada 40 °C, la pérdida de peso se presentó a HR menores a 9% y fue mucho menor, 4.3%. De tal manera, en la muestra tratada a 30°C ya no se observa una significativa pérdida de peso a HR menores de 10%. Este comportamiento, se puede atribuir al proceso de evaporación de H_2O adsorbida en la superficie de los materiales, ya que es muy evidente que las pérdidas en peso durante el proceso de desorción se activaban más rápido en las muestras tratadas a más altas temperaturas aunque se tenga una mayor HR, ocasionando mayores pérdidas de peso lo cual se debe a que a mayores temperaturas se propicia el proceso de evaporación. Sin embargo, cuando las muestras son



tratadas a temperaturas menores las pérdidas de peso son muy pequeñas y en un intervalo de HR menores. Es decir, no presentan pérdidas de peso significativas debidas al proceso de evaporación ya que a bajas temperaturas no se promueve dicho proceso.

Sin embargo, después de completarse el proceso de sorción-desorción las muestras tratadas a 30 y 40 °C presentaron una ganancia en peso final de 13.9 y 16.1%. En cambio, en el caso de las isotermas obtenidas a 50, 60 y 70 °C la ganancia en peso final fue tan solo de 10.3, 9.6 y 8.6%, respectivamente. Es decir, la ganancia en peso final disminuyó en función de la temperatura. Esta diferencia, puede ser atribuida a que a mayores temperaturas se favorece el proceso de desorción de H₂O adsorbida la superficie del α -Li₅AlO₄. Además, evidentemente el peso final al término del proceso completo de sorción-desorción no es el mismo que el peso inicial, ya que se formaron nuevas especies químicas en el cerámico inicial que no pueden ser desorbidas a estas condiciones ocasionando que el proceso total no sea completamente reversible.

Posteriormente, se realizaron isotermas similares de sorción-desorción de vapor de agua a diferentes temperaturas (30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C), pero en este caso se utilizó CO₂ como gas de arrastre para conocer el efecto de la presencia de H₂O durante el proceso de quimisorción de CO₂ en el α -Li₅AlO₄. En la figura 3.22A, nuevamente se observa que todas las isotermas de sorción son tipo III y también se caracterizan por tener ciclos de histéresis que al final del proceso de sorción-desorción no cierran. Sin embargo, las variaciones de peso al utilizar CO₂ como gas de arrastre son mayores que cuando se utilizó N₂ (figura 3.21). Es decir, la ganancia en peso final para cada isoterma es al menos el doble cuando se utilizó un flujo de CO₂. Todas las isotermas de sorción, presentan un aumento en peso en función de la temperatura a partir de una humedad relativa (HR) de 20% hasta un 67% de HR (figura 3.22B), ya que la ganancia en peso en este intervalo de humedad relativa fue de 2.7, 4.8, 9.0, 10.9, 11.6, 15.0 % para las muestras tratadas a 30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C, respectivamente. A 80% de HR se mantiene este comportamiento solo para las muestras tratadas a 30, 40, 50 y 60 °C ya que la ganancia en peso es de 11.2, 17.2, 25.5 y 28.4 %, respectivamente. Sin embargo, en el caso de las isotermas realizadas a 70 y 80 °C la ganancia en peso es menor



(23.6 y 25.5 %) que la observada a 50 y 60 °C. Este mismo comportamiento se observa en las isotermas durante el proceso de desorción. Estos resultados, indican que la reactividad de la superficie de las partículas de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ aumenta de manera significativa en un sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2$, debido a la formación de una mezcla de carbonato de litio (Li_2CO_3), especies hidroxiladas y agua adsorbida (lo cual se corrobora más adelante). Sin embargo, como es de esperarse a más altas temperaturas disminuye la ganancia en peso debido a que se propicia el proceso de evaporación de las moléculas de H_2O adsorbidas.

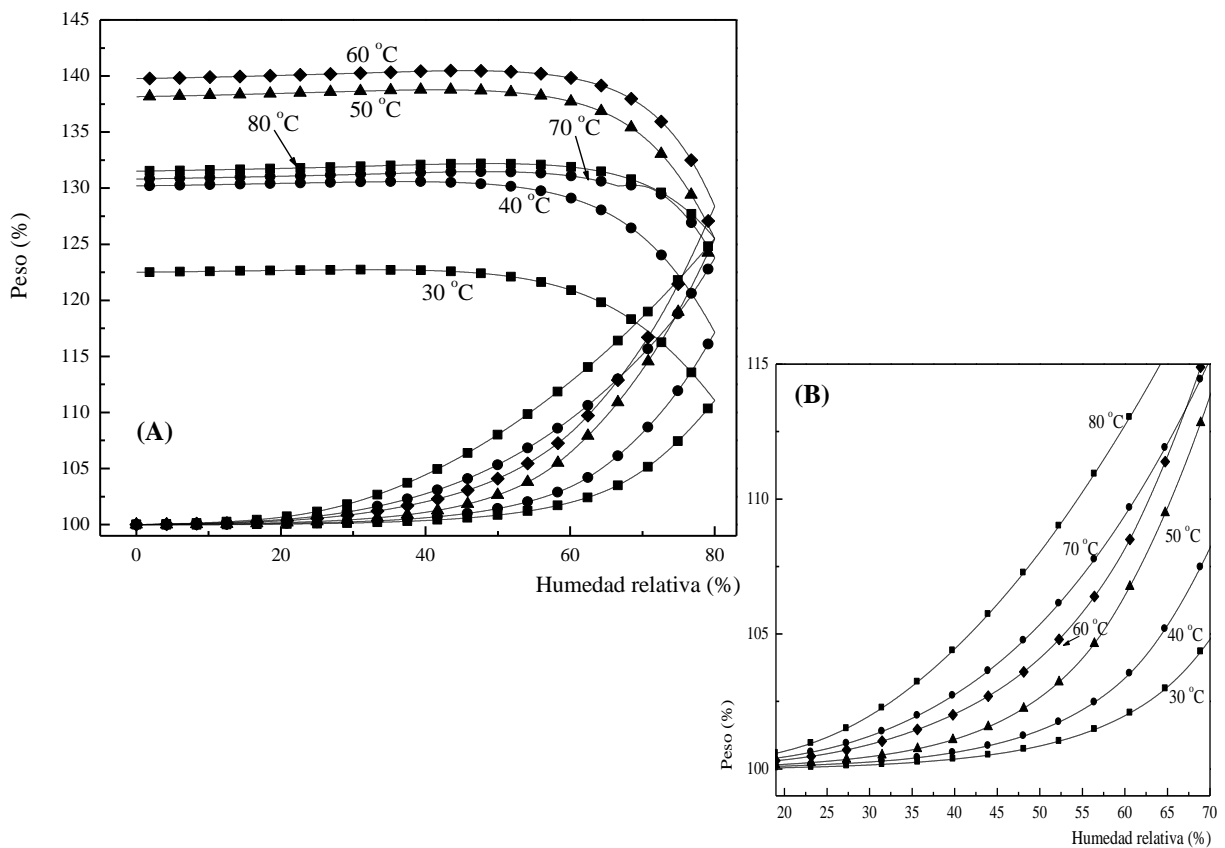


Figura 3.22 (A) Isotermas de sorción-desorción de vapor de agua en las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ obtenidas a diferentes temperaturas (30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C) utilizando CO_2 como gas de arrastre. (B) Acercamiento a las isotermas de sorción en un intervalo de 20 a 70% de HR.



De acuerdo a lo anterior, fue necesario analizar los productos obtenidos en las isotermas de HR y de esta manera corroborar la carbonatación del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ durante el proceso de hidratación. En la figura 3.23, se observan los resultados de las curvas (A) TG y de las (B) Derivadas de las curvas TG (DTG) obtenidas a 60 °C de la muestra inicial de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, así como de la misma muestra hidratada con vapor de agua en un flujo de N_2 y en un flujo de CO_2 , respectivamente. Aunque las curvas presentan comportamientos similares, se observan algunas diferencias debidas principalmente al gas de arrastre que se utilizó en cada experimento. La muestra de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, no perdió peso entre temperatura ambiente y hasta ~350 °C. Entre 350 y 450 °C en la curva DTG (figura 3.23B), se evidencian pérdidas de peso (3.6%) debidas al proceso de deshidroxilación. Finalmente, el proceso de descarbonatación se presentó a temperaturas mayores de 600 °C con pérdidas en peso de 21.45%. Es importante mencionar, que la presencia de carbonatos en el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ se debe a que este cerámico es capaz de quimisorber CO_2 a temperatura ambiente (ver figura 3.8, página 51), por lo que la muestra se encontraba parcialmente carbonatada. La muestra hidratada en un sistema $\text{H}_2\text{O-N}_2$, presentó una pérdida de 7% en peso entre 30 y 133 °C, lo cual se puede atribuir a la evaporación de H_2O adsorbida en la superficie del cerámico como era de esperarse. De igual manera, en la curva DTG se evidencia que entre 350 y 450 °C el material pierde 4.82% en peso debido al proceso de deshidroxilación, y la pérdida de peso debida al proceso de descarbonatación es de 17.63%. En el caso de la muestra hidratada en un sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2$, se observa que el proceso de evaporación de H_2O adsorbida en la superficie ocurre entre 65 y 150 °C. Sin embargo, entre 180 y 500 °C ocurre el proceso de deshidroxilación con una pérdida total de peso de 5.2% en peso. El proceso de descarbonatación ocurrió a temperaturas mayores de 600 °C con una pérdida de peso de 31.53%.

Es decir, se observa que las muestras tratadas en los sistemas $\text{H}_2\text{O-N}_2$ y $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ presentan H_2O adsorbida en la superficie del cerámico así como diferentes especies hidroxiladas, las cuales no se encuentran en la muestra de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ original como era de esperarse. Sin embargo, aunque los carbonatos se encuentran presentes en todas las muestras



la proporción varía de acuerdo a cada muestra. La muestra inicial de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presenta 23.45% en peso de carbonatos, esta cantidad se ve disminuida (17.63% en peso) cuando la muestra es tratada en un sistema $\text{H}_2\text{O-N}_2$, ya que el H_2O es capaz de disolver el Li_2CO_3 inicial en la muestra en este intervalo de temperaturas^{160, 161}. Sin embargo, es evidente que en un sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ la proporción de carbonatos es mucho mayor (31.53% en peso). Este comportamiento, se debe a que la presencia de vapor de agua durante el proceso de quimisorción de CO_2 propicia la formación de especies hidroxiladas en la superficie que son más reactivas con el CO_2 que la superficie inicial del cerámico lo que ocasiona que se mejore la capacidad de quimisorción de CO_2 .

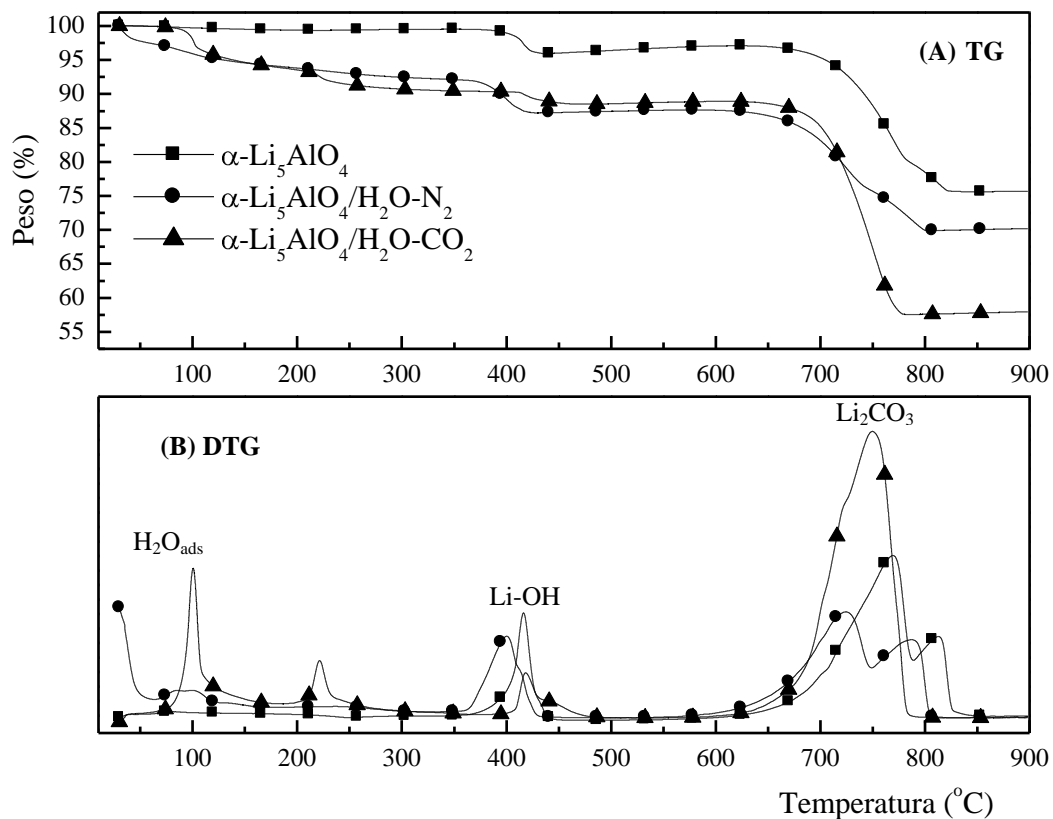


Figura 3.23 Curvas A) TG y B) DTG de la muestra inicial de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, así como de las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ tratadas en un sistema $\text{H}_2\text{O-N}_2$ y en un sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ obtenidas a 60 °C.



Adicionalmente, para corroborar las reacciones y los productos del α - Li_5AlO_4 después del proceso de hidratación y carbonatación, se obtuvieron los patrones de DRX correspondientes a las muestras hidratadas en presencia de N_2 y de CO_2 (figura 3.24). Como se mencionó anteriormente, inicialmente se tiene la fase carbonatada del polimorfo α - Li_5AlO_4 . Esta muestra, fue tratada a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en un flujo de N_2 . En el producto hidratado resultante (figura 3.24A) se identificó la presencia de las fases α - Li_5AlO_4 (JCPDS, 70-2643), Li_2CO_3 (JCPDS 22-1141), γ - LiAlO_2 (JCPDS 73-1338), LiOH (JCPDS, 85-1064) y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, 76-1073). Por lo tanto, se puede confirmar que el polimorfo α - Li_5AlO_4 carbonatado además de adsorber H_2O en la superficie, también está reaccionando químicamente con vapor de agua produciendo γ - LiAlO_2 y LiOH . Por lo que con los resultados anteriores, se puede establecer que el mecanismo de reacción es el siguiente:

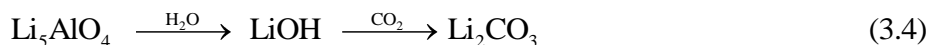


Este mecanismo de reacción coincide con el trabajo realizado por Johnson y Biefeld¹⁶², quienes colocaron una muestra de Li_5AlO_4 dentro de un tubo de cuarzo en un horno, con un control de HR (0, 21, 42, 63 y 84 %). Además, reportaron que dicha reacción es reversible y ocurre entre 100 y $500\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, mediante los experimentos realizados en este trabajo se evidencia que dicha reacción ocurre también parcialmente a temperaturas moderadas (30 - $80\text{ }^\circ\text{C}$).

En cambio, cuando la muestra de α - Li_5AlO_4 fue hidratada en presencia de CO_2 , el patrón de DRX (figura 3.24B) presentó algunos picos de α - Li_5AlO_4 , γ - LiAlO_2 , LiOH , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y en mayor proporción unos picos de Li_2CO_3 . Como se observa en la reacción 3.2 (página 58), el α - Li_5AlO_4 reacciona con CO_2 para formar Li_2CO_3 y paralelamente al proceso de carbonatación se forma una fase de aluminato de menor concentración de litio (LiAlO_2) como subproducto. Adicionalmente, en presencia de vapor de agua aparecen también los productos propios de la reacción 3.3 debido a la reacción química entre H_2O y el cerámico.



Por lo tanto, se observa que inicialmente el α - Li_5AlO_4 reacciona con el vapor de agua formando especies hidroxiladas capaces de reaccionar a su vez con CO_2 produciendo Li_2CO_3 (reacción 3.4).



De acuerdo a lo anterior, la presencia de vapor de agua ocasiona la activación del proceso de carbonatación a temperaturas moderadas (30-80 °C), ya que en condiciones secas (sin vapor de agua) y a estas mismas temperaturas no se observa ningún incremento en peso debido al proceso de quimisorción de CO_2 . Es decir, en condiciones secas la quimisorción de CO_2 del α - Li_5AlO_4 inicia a temperaturas superiores a 200 °C (figura 3.12, página 56). Por lo tanto, la presencia de vapor de agua hace posible la quimisorción de CO_2 a bajas temperaturas, lo cual es un factor de suma importancia.

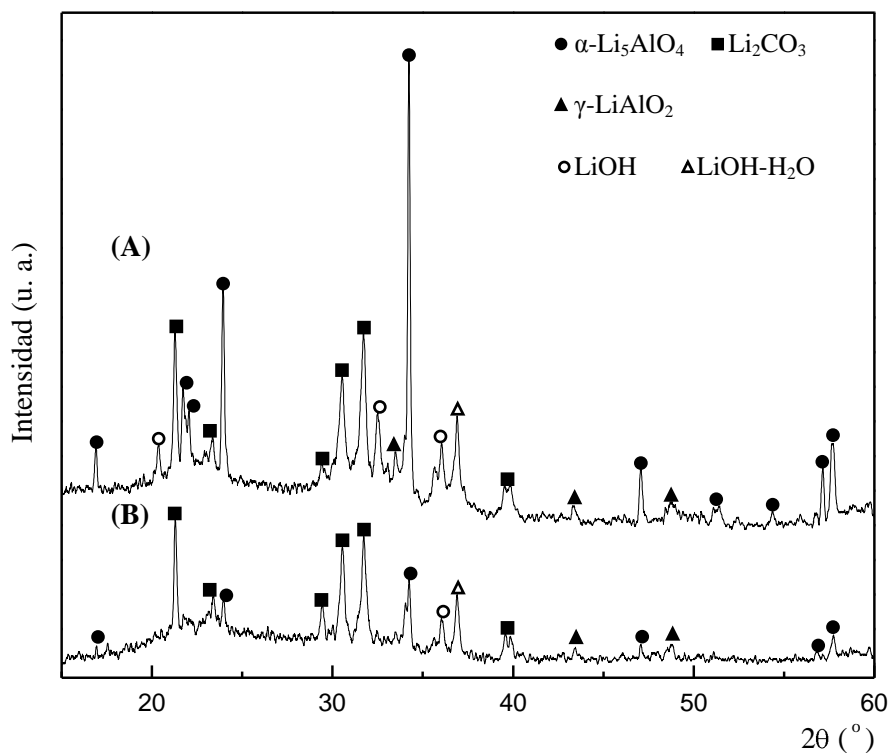


Figura 3.24 Patrones de difracción de rayos X del polimorfo α - Li_5AlO_4 tratado térmicamente a 60 °C en presencia de vapor de agua utilizando A) N_2 y B) CO_2 como gases de arrastre.



Para entender mejor el comportamiento del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ en el sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2$, se realizaron experimentos isotérmicos a 80°C con diferentes humedades relativas (20, 40, 60 y 80%) (figura 3.25). Se observa, que todas las isotermas presentan un comportamiento exponencial similar, el cual se atribuye a los procesos de hidratación, hidroxilación y carbonatación del cerámico. Las isotermas presentaron un aumento en peso en función de la HR. Se observa, que las muestras tratadas a HR de 20, 40, 60 y 80% presentaron un aumento en peso de 6.8, 16.7, 35.2 y 51.3%, respectivamente.

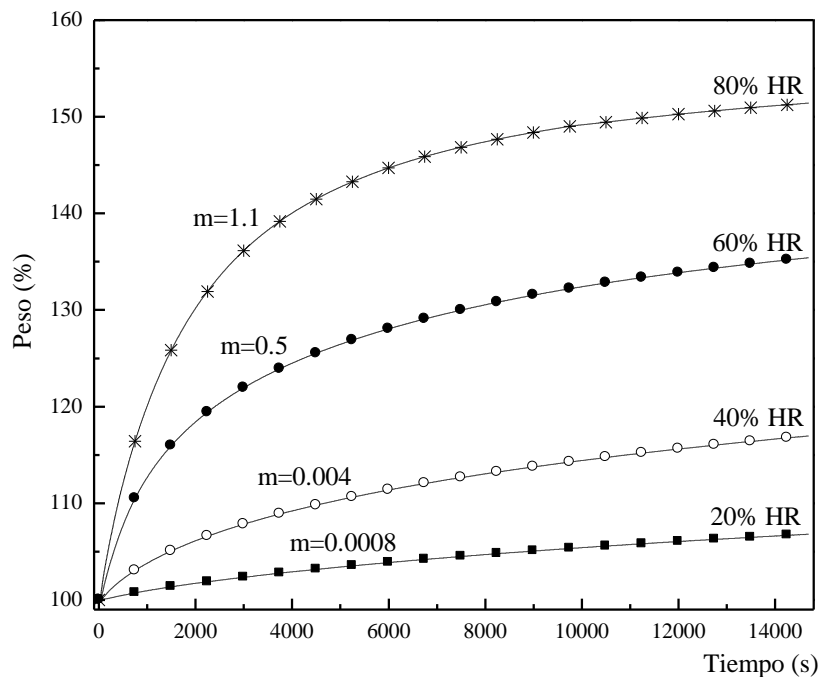


Figura 3.25 Isotermas de las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ tratadas en un sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ con variación de la humedad relativa (de 20 a 80%), realizadas a 80°C . Donde m , es el valor de la pendiente en cada curva en intervalos de 0 a 900 s.



Adicionalmente, se calculó el valor de la pendiente (a tiempos cortos, de 0 a 900 s) de las isothermas obtenidas a 80 °C a diferentes HR. Se observa que el valor de la pendiente aumenta en función de la HR. En el caso de las isothermas obtenidas a 20 y 40% de HR el valor de la pendiente es 0.0008 y 0.004, respectivamente. Sin embargo, con el aumento de la HR, las isothermas presentaron valores de la pendiente mucho más altos, ya que el valor de la pendiente es de 0.5 y 1.1 para las isothermas obtenidas a 60 y 80% de HR. Este comportamiento, indica que la HR es capaz de modificar la cinética de los procesos a tiempos cortos ya que de acuerdo a los valores de las pendientes a una HR mayor se tiene una mayor rapidez en los procesos.

Para diferenciar entre la ganancia en peso debida a los procesos de hidratación e hidroxilación y la ocasionada por el proceso de carbonatación, se realizaron análisis TG a los productos obtenidos de los experimentos isotérmicos anteriores. En la figura 3.26, se presentan los productos hidratados a 80 °C con diferentes HR. Todas las curvas TG y DTG presentan un comportamiento similar con pérdidas de peso debidas a los procesos de evaporación de agua, deshidroxilación y descarbonatación. Entre 30 y 180 °C, las muestras tratadas a 20 y 40% de HR presentan una pérdida de peso de 0.3 y 0.6%, respectivamente. Esta pérdida de peso, se relaciona con el proceso de evaporación de agua en la superficie del cerámico. Una segunda pérdida en peso se observa entre 180 y 500 °C, la cual se atribuye a procesos de deshidroxilación, la muestra tratada a 20% de HR perdió 3.9% en peso y la muestra tratada a 40% de HR perdió 3.6% en peso, respectivamente. Finalmente, a temperaturas mayores de 600 °C se presenta una tercera pérdida en peso de 22.0 y 25.5%, respectivamente. Esta última pérdida en peso es debida al proceso de descarbonatación. En el caso de las curvas de las muestra tratadas a HR de 60 y 80%, se observó una pérdida de peso entre 30 y 180 °C de 3 y 4.4%, respectivamente. Esta pérdida en peso es mayor que para las muestras antes mencionadas. Sin embargo, esta pérdida se incrementa más a 200 °C, por lo que estas muestras pierden un total de 5.8 y 9.7% en peso entre 30 y 290 °C. Es decir, en este intervalo ocurren pérdidas de peso debidas a procesos de evaporación y de deshidroxilación que son indistinguibles. Durante el proceso de descarbonatación, las muestras tratadas a 60 y



80% de HR perdieron 31.6 y 36.7% en peso, respectivamente. Estas pérdidas en peso son mayores a las pérdidas en peso que presentaron las muestras tratadas a menores porcentajes de HR durante el proceso de descarbonatación.

Los resultados anteriores, indican que al aumentar la HR se mejora el proceso de quimisorción de CO_2 en el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, ya que es muy evidente que mientras más HR se encuentre en el sistema las pérdidas en peso atribuidas al proceso de descarbonatación son mayores, como fue el caso de las muestras tratadas a HR de 60 y 80%, en ese sentido es importante mencionar que a estas condiciones no es posible distinguir las pérdidas en peso por procesos de evaporación o deshidroxilación. En cambio, a menores HR (20 y 40%) aunque se presentó el proceso de quimisorción de CO_2 , la reactividad fue menor, lo cual se corroboró con las pérdidas en peso antes explicadas.

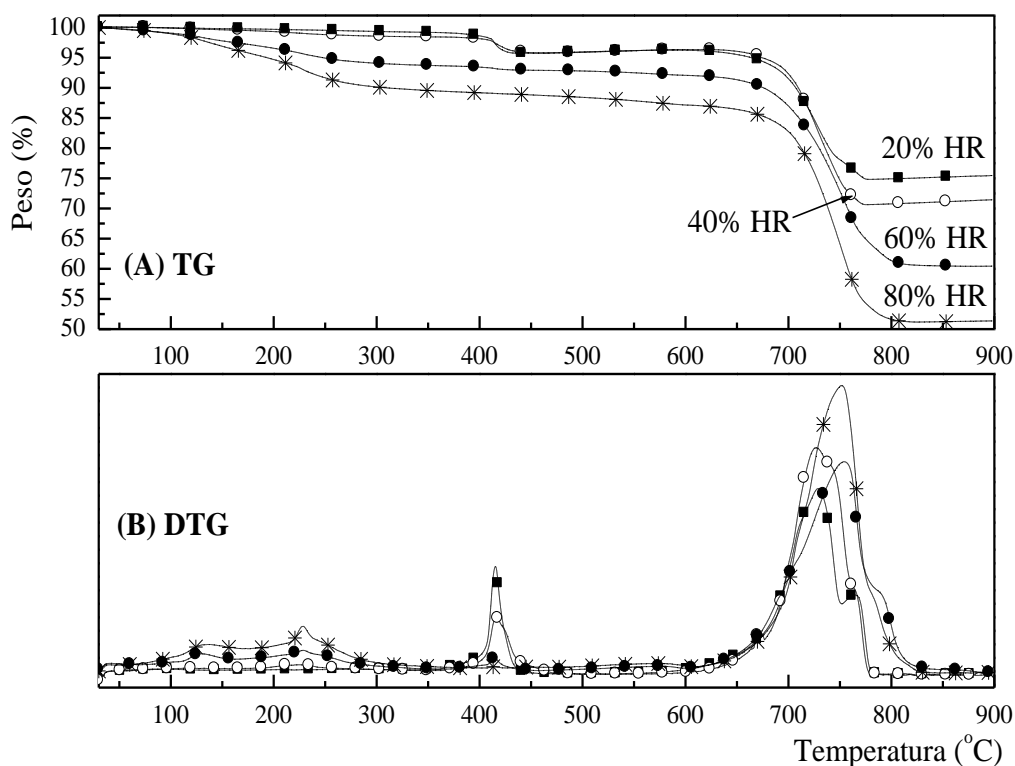


Figura 3.26 Curvas (A) TG y (B) DTG de las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ previamente tratadas isotérmicamente a 80 $^{\circ}\text{C}$ en un sistema $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2$ con variación de la humedad relativa (de 20 a 80%).



Adicionalmente, se realizaron isotermas a una HR de 80% para conocer su comportamiento en función de la temperatura, ya que se observó que a esta HR el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó mayores ganancias en peso. En la figura 3.27, se observa que la ganancia en peso final, disminuye en función de la temperatura, ya que las muestras tratadas a 40, 50, 60 y 80 °C presentaron ganancias en peso de 90.24, 70.72, 67.5 y 51.5%, respectivamente, lo cual corrobora que a mayores temperaturas se propicia el proceso de evaporación de las moléculas de agua adsorbida en la superficie del cerámico y en consecuencia presentan una menor ganancia en peso.

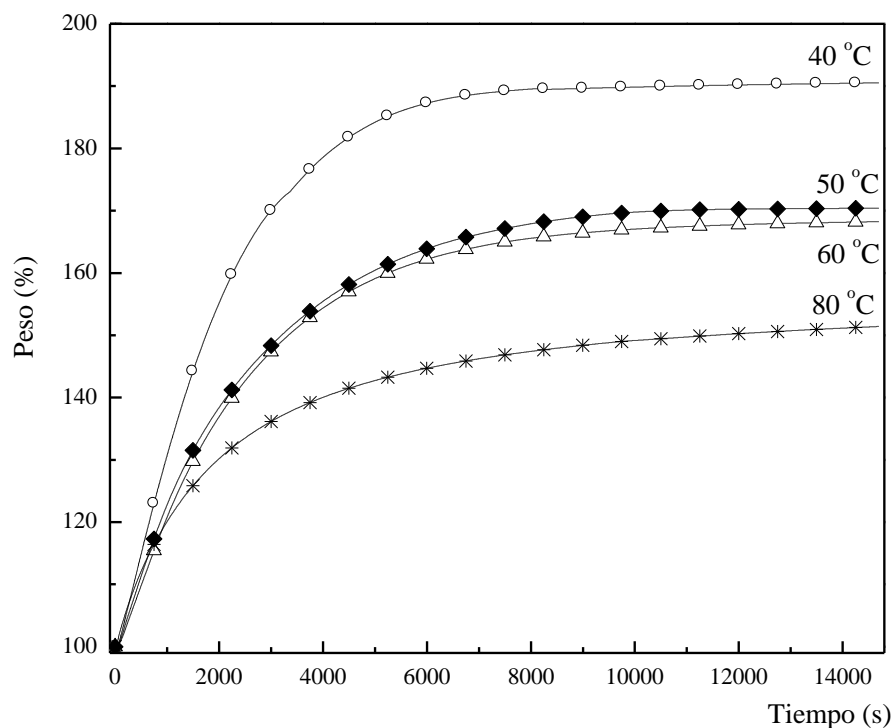


Figura 3.27 Isotermas de las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ tratadas en un sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ a diferentes temperaturas (40, 50, 60 y 80 °C) realizadas a una HR de 80%.

De acuerdo a los resultados anteriores, fue necesario obtener las curvas TG-DTG de las isotermas realizadas a 80% de HR a diferentes temperaturas, para diferenciar entre la ganancia en peso debida a los procesos de hidratación e hidroxilación y la ocasionada por el



proceso de carbonatación (figura 3.28). Nuevamente, se observa que todas las curvas TG y DTG presentan un comportamiento similar. Sin embargo, entre 30 y 600 °C no es posible distinguir si las pérdidas en peso son debidas a procesos de evaporación de agua superficial o procesos de deshidroxilación. De tal manera, las muestras tratadas a 40, 50, 60 y 80 °C presentaron pérdidas en peso de 18.8, 19.9, 19.7 y 12.8%, respectivamente. Es decir, a temperaturas de tratamientos mayores, las muestras presentaron menores pérdidas de peso que se relacionan con el proceso de evaporación y/o deshidroxilación.

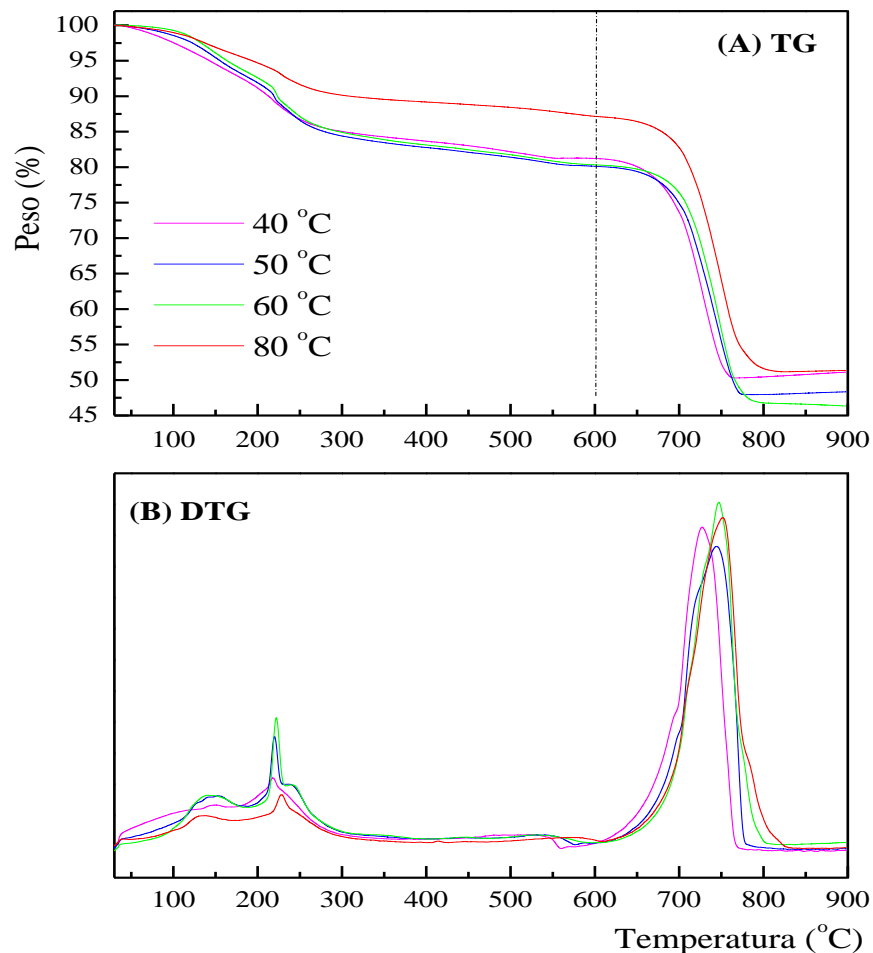


Figura 3.28 Curvas (A) TG y (B) DTG de las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ previamente tratadas en un sistema $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2$ obtenidas a una HR de 80% a diferentes temperaturas.



Durante el proceso de descarbonatación, las pérdidas en peso fueron de 30.7, 32.2, 33.6 y 36.0% para las muestras tratadas a 40, 50, 60 y 80 °C. La pérdida total de peso de las muestras tratadas a 50, 60 y 80 °C corresponde a la ganancia de peso de estas muestras observada en la figura 3.27. Sin embargo, en el caso de la muestra tratada a 40 °C, se observa una menor pérdida de peso en relación a la ganancia de peso que presentó, esto puede ser atribuido a la subsecuente evaporación de H₂O en la muestra durante el manejo de la misma.

A manera de comparación, en la figura 3.29 se observan las pérdidas en peso debidas a procesos de evaporación y/o procesos de deshidroxilación. Así como las pérdidas en peso atribuidas a procesos de descarbonatación. Se observa que a 80% de HR, las pérdidas en peso de agua adsorbida en la superficie del cerámico y de especies hidroxiladas son muy similares a 40 (18.8%), 50 (19.9%) y 60 °C (19.7%). En cambio, a 80 °C se observa una pérdida de peso menor (12.8%). Al contrario, el proceso de descarbonatación aumenta en función de la temperatura. Es decir, durante el proceso de descarbonatación las pérdidas en peso fueron de 30.7, 32.2, 33.6 y 36.0% para las muestras tratadas a 40, 50, 60 y 80 °C. De tal forma, el proceso de descarbonatación, se puede relacionar directamente con la capacidad de quimisorción de CO₂. Como se mencionó anteriormente, el α -Li₅AlO₄ no es capaz de quimisorber CO₂ a estas temperaturas en condiciones de sequedad (ausencia de vapor de H₂O). Sin embargo, con un 80% de HR se propicia la quimisorción de CO₂ de manera considerable a bajas temperaturas debido a la presencia de H₂O en el sistema. Es decir, a estas condiciones el α -Li₅AlO₄ quimisorbió 36% en peso de CO₂ (8.4 mmol_{CO₂}/g_{Li₅AlO₄}). Por lo tanto, el cerámico presentó una eficiencia de 53.3% en presencia de H₂O. Lo que se debe posiblemente a que el α -Li₅AlO₄ reacciona superficialmente con las moléculas de agua produciendo enlaces superficiales Li-OH. Por lo que la superficie del α -Li₅AlO₄ es más reactiva.

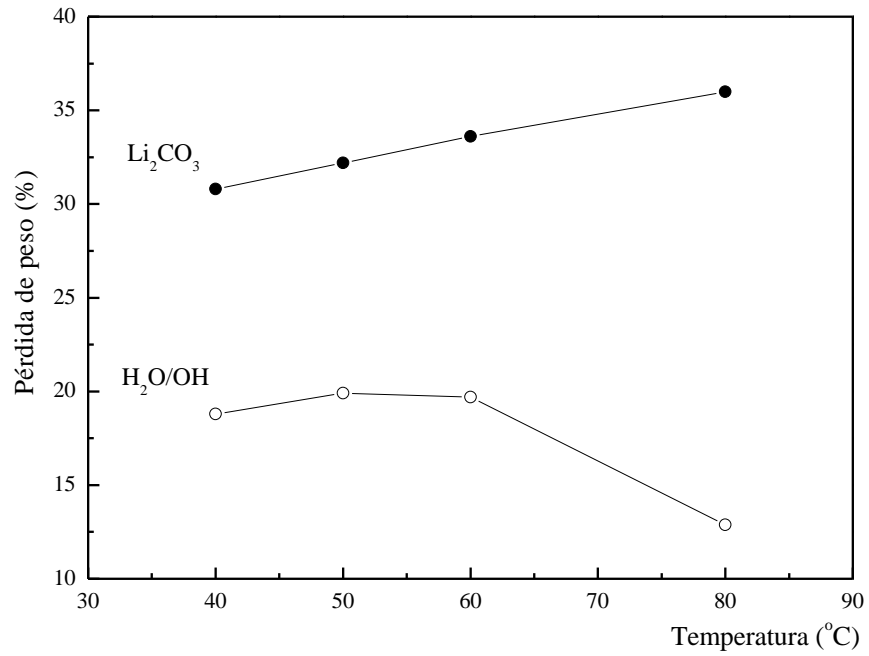


Figura 3.29 Tendencia de porcentaje en peso perdido debido al proceso de descarbonatación de las muestras α - Li_5AlO_4 tratadas en un sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ a diferentes temperaturas (40, 50, 60 y 80 °C) realizadas a una HR de 80%.



3.3 MATERIALES DE TIPO $\text{Li}_5(\text{Al-M})\text{O}_4$ DONDE M=Boro (B) ó Galio (Ga)

De acuerdo a los resultados obtenidos durante este trabajo, se sabe que el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ es uno de los mejores cerámicos de litio para quimisorber CO_2 . Por otro lado, se ha reportado en la literatura que las soluciones sólidas han mostrado mejor capacidad en sus propiedades de quimisorción de CO_2 , en comparación con sus respectivos cerámicos de litio puros.^{97, 102, 112, 113} Por lo tanto, en esta sección se presentan los resultados de la síntesis y capacidad de quimisorción de CO_2 de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al-M})\text{O}_4$ donde M pueden ser átomos de boro o galio. Se seleccionaron estos átomos, debido a que pertenecen al grupo IIIA, al igual que el aluminio. De tal manera, los iones de aluminio, boro y galio poseen la misma carga (+3), pero presentan radios atómicos y electronegatividades diferentes que determinaran la posibilidad de tener solubilidad en cada caso. Además, se debe considerar que si estos materiales presentan un efecto de sinergia, mejoraría su capacidad de quimisorción de CO_2 la cual podría ser más eficiente que la del polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

3.3.1 $\text{Li}_5\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$

3.3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3.30, se presentan los patrones de DRX del polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$, los cuales se obtuvieron con diferentes composiciones ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.1$ y 0.2). Se observa que con valores de $x=0.0$ y 0.01 , se detecta solamente la presencia de la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ (PDF 01-070-2643). Sin embargo, al aumentar la composición a valores de $x=0.03$ y 0.05 también se encontraron otras fases presentes en la muestra (recuadro insertado en la figura 3.28): $\alpha\text{-AlB}_{12}$ (PDF 00-012-0640) y Li_2AlBO_4 (PDF 00-053-0066). Con composiciones de $x=0.1$ y 0.2 , aparecieron picos relacionados con diferentes fases de difícil identificación. Estos resultados, indican que el límite de solubilidad de boro en $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ es 0.01 , $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ y en consecuencia no se forma el material de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ a composiciones mayores de $x=0.01$, lo cual concuerda con el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (página 27) que no presenta la formación de ningún tipo de solución sólida del tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$. Lo anterior, se puede atribuir a la diferencia



del radio atómico entre aluminio y boro, 1.43 y 0.98 Å, respectivamente. Así como a la electronegatividad de cada átomo, aluminio (1.5) y boro (2.0). Por lo tanto, no se obtuvieron soluciones sólidas a composiciones mayores. Sin embargo, se evaluó la capacidad de quimisorción de CO₂ de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}B_x)O₄ obtenidos.

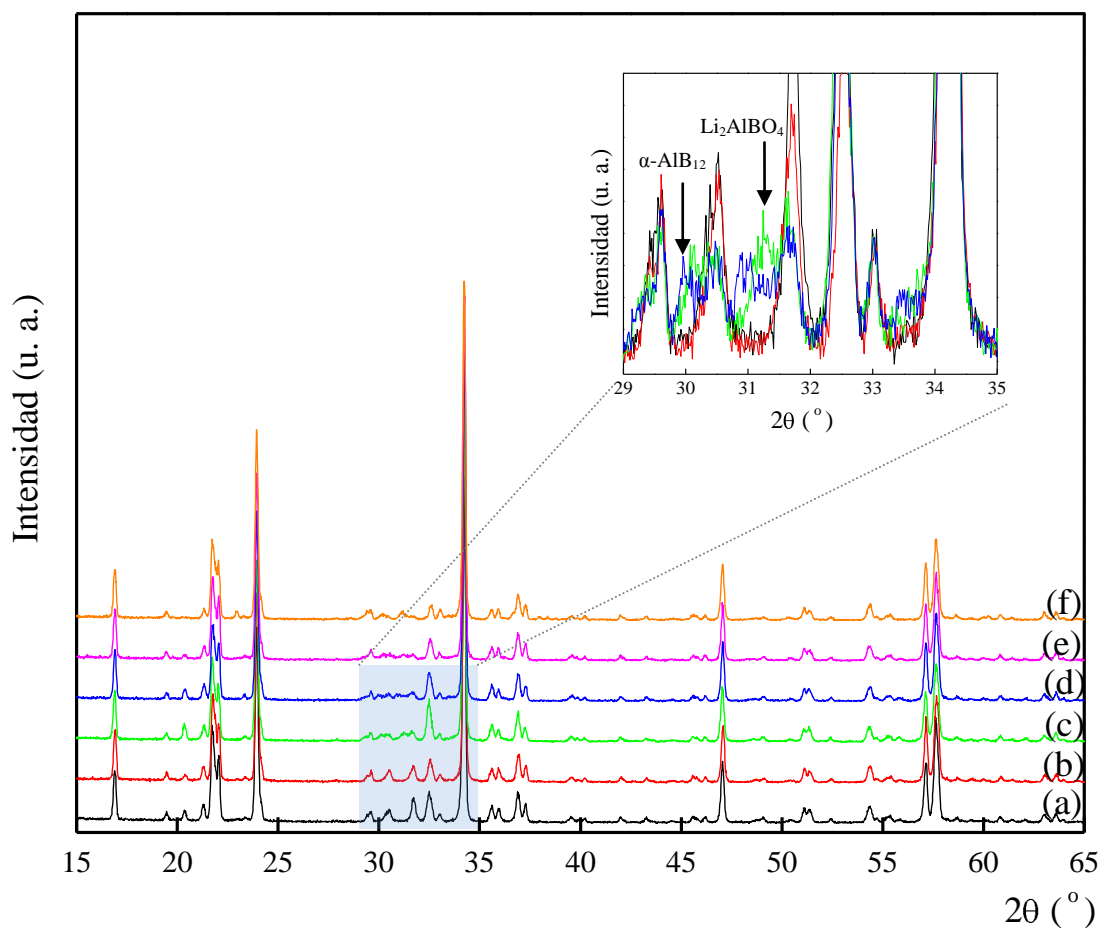


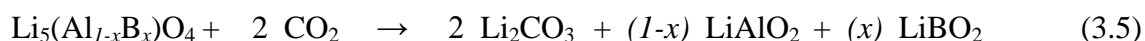
Figura 3.30 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de Li₅(Al_{1-x}B_x)O₄ tratadas térmicamente a 500 °C durante 24 h, con diferentes valores de x en la composición de Li₅(Al_{1-x}B_x)O₄: (a) $x=0.0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$, (d) $x=0.05$, (e) $x=0.1$ y (f) $x=0.2$.



3.3.1.2 Capacidad de quimisorción de CO₂

3.3.1.2.1 Análisis termogravimétrico (TG)

Se realizó un análisis TG, con el objetivo de conocer y evaluar la capacidad de quimisorción de CO₂ en los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}B_x)O₄ obtenidos con distintas composiciones. Como se mencionó anteriormente, si estos materiales presentan un efecto de sinergia, la capacidad de quimisorción de CO₂ ocurrirá a través de la siguiente reacción:



Es importante mencionar, que en secciones posteriores se realizará la descripción de todas las curvas TG en milimoles de CO₂ por gramo de cerámico (mmol_{CO₂}/g_{cerámico}), ya que es la mejor manera para establecer una comparación de la eficiencia de quimisorción de CO₂ entre diferentes cerámicos de litio. Lo cual se debe a que se involucran átomos de diferente naturaleza y en consecuencia de distinto peso, por lo que no es muy recomendable utilizar porcentaje en peso. En este caso, se compara la capacidad de quimisorción de CO₂ del α-Li₅AlO₄ con la de materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}B_x)O₄ y Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄.

En la figura 3.31, se presentan las curvas TG de cada uno de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}B_x)O₄. Se observa que todas las curvas presentan un comportamiento similar al de la curva del polimorfo α-Li₅AlO₄, el cual se explicó más detalladamente en la sección 3.2.2 (página 56). Entre 210 y 390 °C (región I), se lleva a cabo el proceso de quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie de las partículas de α-Li₅AlO₄, donde el cerámico presentó una capacidad de quimisorción de 0.85 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}. Lo anterior, implica la formación de una cubierta externa que inhibe el primer proceso, por lo que es necesario que se activen los procesos difusivos en el volumen del cerámico para que la quimisorción de CO₂ continúe. Por lo tanto, entre 390 y 580 °C (región II) comienza a activarse, pero no por completo, el proceso de quimisorción de CO₂ controlado por procesos difusivos y el α-Li₅AlO₄ quimisorbe 1 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}. Posteriormente, entre 580 y 700 °C (región III), se activan por completo los procesos difusivos y el α-Li₅AlO₄ presenta una rápida quimisorción de 6.61



$\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. La máxima capacidad de quimisorción de CO_2 es de $8.4 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Finalmente, a temperaturas superiores a 820°C ocurre un proceso de desorción.

Los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ presentan un comportamiento similar al anterior. Sin embargo, en la figura 3.29 en el caso de $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$, se comienza a observar una diferencia en la región II, ya que esta curva se encuentra por encima de la curva TG de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. También, se observa que la región III aparece entre 580 y 750°C y los procesos difusivos se activan rápidamente con un aumento en la quimisorción de CO_2 de $7.21 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ en esta región. Finalmente, el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ presenta una quimisorción máxima de CO_2 de $9.47 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ al final del proceso, la cual es mayor que la de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

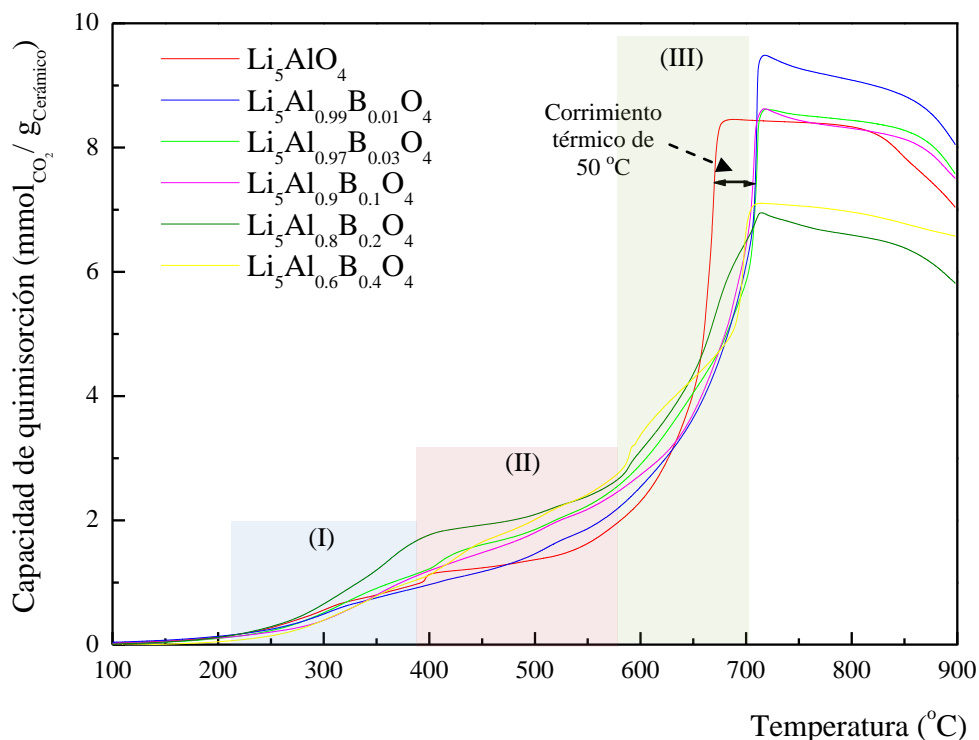


Figura 3.31 Análisis termogravimétrico dinámico de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ con diferentes composiciones, en un flujo de CO_2 .



De acuerdo a lo anterior, principalmente en las regiones II y III, las curvas TG de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ se encuentran por encima de la curva TG de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ en función de la composición. Es decir, a una mayor concentración de boro corresponde una mayor quimisorción de CO_2 . Esto se cumple solamente desde $x=0.01$ hasta $x=0.2$, ya que para $x=0.4$ la quimisorción total de CO_2 disminuye pero sigue siendo superior a la quimisorción de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. De tal manera, entre 400 y 500 °C la máxima quimisorción de CO_2 es de 1.4, 1.87, 1.80, 2.12 y 1.9 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ para los materiales $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$, $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})\text{O}_4$, $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.9}\text{B}_{0.1})\text{O}_4$, $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.8}\text{B}_{0.2})\text{O}_4$ y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.6}\text{B}_{0.4})\text{O}_4$, respectivamente. El aumento en la capacidad de quimisorción de CO_2 en este intervalo de temperaturas (400-500 °C) corresponde al observado en los boratos reportado en la literatura por Román-Tejeda y Pfeiffer¹⁶³, por lo que la formación de diferentes boratos propicia el aumento en la capacidad de quimisorción de CO_2 en dicho intervalo de temperaturas. Es decir, se mejora el proceso de quimisorción directa de CO_2 sobre la superficie.

Posteriormente, se observa que la quimisorción máxima de CO_2 se mejoró para $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ (9.47 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$), $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})\text{O}_4$ (8.6 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$) y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.9}\text{B}_{0.1})\text{O}_4$ (8.6 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$), ya que son mayores que la quimisorción de CO_2 del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ (8.4 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$). A composiciones mayores ($x=0.2$ y 0.4), la capacidad de quimisorción de CO_2 está por debajo de la del polimorfo no dopado, ya que se encuentra entre 6 y 7 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Es decir, el agregar boro en pequeñas cantidades ($x=0.01$, 0.03 y 0.1) propicia que se mejore el proceso de quimisorción de CO_2 en el volumen del material. Sin embargo, a composiciones mayores ($x=0.2$ y 0.4) este proceso se ve afectado por la presencia de boratos ya que la cubierta externa que se forma después del proceso de quimisorción directa de CO_2 consta de una mezcla de Li_2CO_3 , LiAlO_2 y adicionalmente de boratos (lo cual se corrobora más adelante) que aunque poseen propiedades de conductividad iónica, éstas son menores que las de los aluminatos debido a que la presencia de átomos de aluminio ocasionan conductividades iónicas mayores que la presencia de átomos de boro¹⁶⁴⁻¹⁶⁶. Por lo que, como se mencionó anteriormente, la composición de la cubierta externa en



este caso afecta los procesos difusivos debido a que disminuye la conducción de litio ocasionando una menor capacidad de quimisorción de CO₂ en volumen de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}B_x)O₄ con mayor contenido de boro.

Además, se observó que todos los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}B_x)O₄ presentaron un corrimiento de la región III, ya que en ausencia de boro esta región se encontraba entre 580 y 700 °C. Sin embargo, la presencia de boro propició que la región III se observara desde 580 y hasta 750 °C. Es decir, 50 °C más, lo que implica que el proceso total de quimisorción de CO₂ ocurra en un intervalo de temperaturas mayor. Finalmente a temperaturas superiores 850 °C ocurre un proceso de desorción en todos los materiales.

En general, el comportamiento anterior indica que al agregar boro en pequeñas cantidades ($x=0.01, 0.03, 0.1$ y 0.2) se mejora el proceso de quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie del cerámico. Además, el proceso total de quimisorción de CO₂ se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas mayor, ya que la presencia de boro debe estar ocasionando que la cubierta de Li₂CO₃ se forme más lentamente y en consecuencia los procesos difusivos se activan a temperaturas mayores ocasionando un corrimiento de la región III en todos los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}B_x)O₄.

Para corroborar la reacción entre Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ y CO₂, las muestras obtenidas después del proceso de quimisorción de CO₂ fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (figura 3.32). De acuerdo a las fases encontradas en el patrón de difracción, se confirmó que Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ está reaccionando químicamente con CO₂ produciendo Li₂CO₃ (PDF 01-087-0728), γ -LiAlO₂ (PDF 01-073-1338) y LiBO₂ (PDF 01-084-0118). Con los resultados anteriores, se puede establecer que el mecanismo de reacción es el siguiente:





De tal manera, que cuando el CO_2 reacciona con $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$, se forma una cubierta externa que consta de una mezcla de Li_2CO_3 y dos fases secundarias del cerámico inicial (LiAlO_2 y LiBO_2). Además, es importante mencionar que los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ no se funden después de haberlos sometido a los análisis TG, lo cual ocurre con el polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Esto evidencia que el boro en pequeñas cantidades da estabilidad térmica al polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, lo que mejora sus propiedades de regeneración necesarias para considerarse un buen captor de CO_2 . En general, se observaron los mejores resultados con una composición $x=0.01$ de boro. Por lo tanto, estudios posteriores se realizaron sobre este material ($\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$).

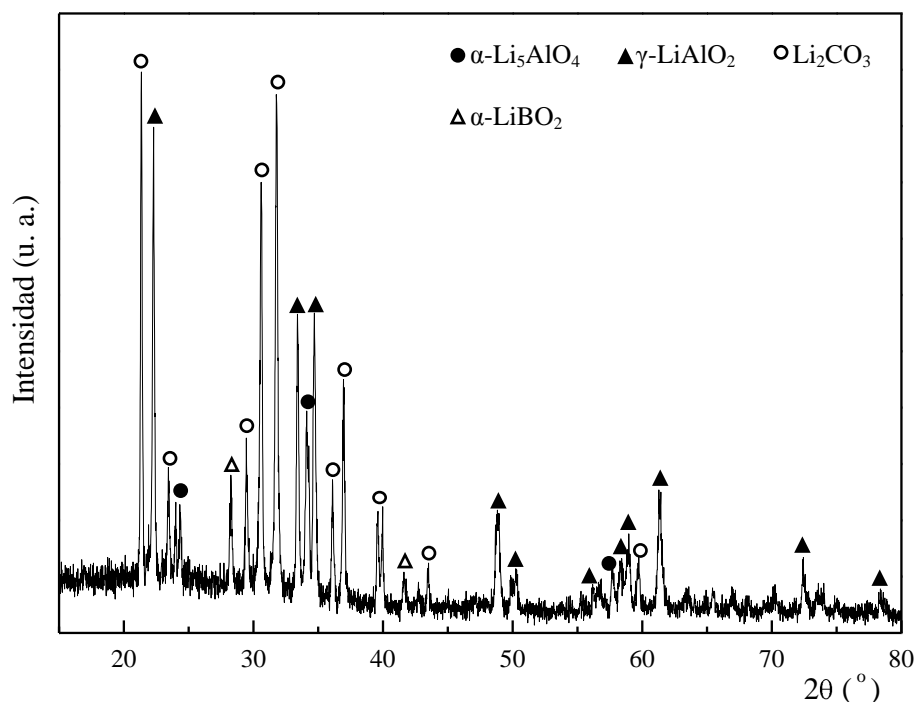


Figura 3.32 Patrón de difracción de rayos X de la muestra de $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ obtenida después del proceso de quimisorción de CO_2 .

De acuerdo al análisis TG dinámico de $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$, se seleccionaron algunas temperaturas de interés para realizar experimentos isotérmicos. En la figura 3.33, se presentan las isotermas de quimisorción de CO_2 en $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$. Se observa que las muestras tratadas térmicamente a 350 y 400 °C presentaron un comportamiento exponencial



en función de la temperatura con una quimisorción de CO_2 de 0.92 y 1.35 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$, respectivamente. Sin embargo, la muestra tratada a 400 °C mostró una rápida capacidad de quimisorción de CO_2 a tiempos cortos y prácticamente no presentó ninguna variación en peso a tiempos largos. En cambio, las muestras tratadas a 450 y 500 °C presentaron un comportamiento atípico con una capacidad de quimisorción de CO_2 de 0.66 y 0.92 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$, respectivamente. Es decir, estas isoterma quimisorbieron una menor cantidad de CO_2 en comparación con la muestra tratada a 400 °C. Este comportamiento es similar al presentado por el análisis TG isotérmico de la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ (figura 3.14, página 61), ya que de igual manera el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ experimenta el fenómeno de sinterización durante el tratamiento térmico ocasionando la disminución en el área superficial e inhibiendo la quimisorción directa de CO_2 sobre la superficie del cerámico. Posteriormente, se activan los procesos difusivos y la capacidad de quimisorción de CO_2 en $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ aumenta nuevamente en función de la temperatura con quimisorciones de 2.05, 3.71 y 5.94 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ para las muestras tratadas a 550, 600 y 650 °C, respectivamente.

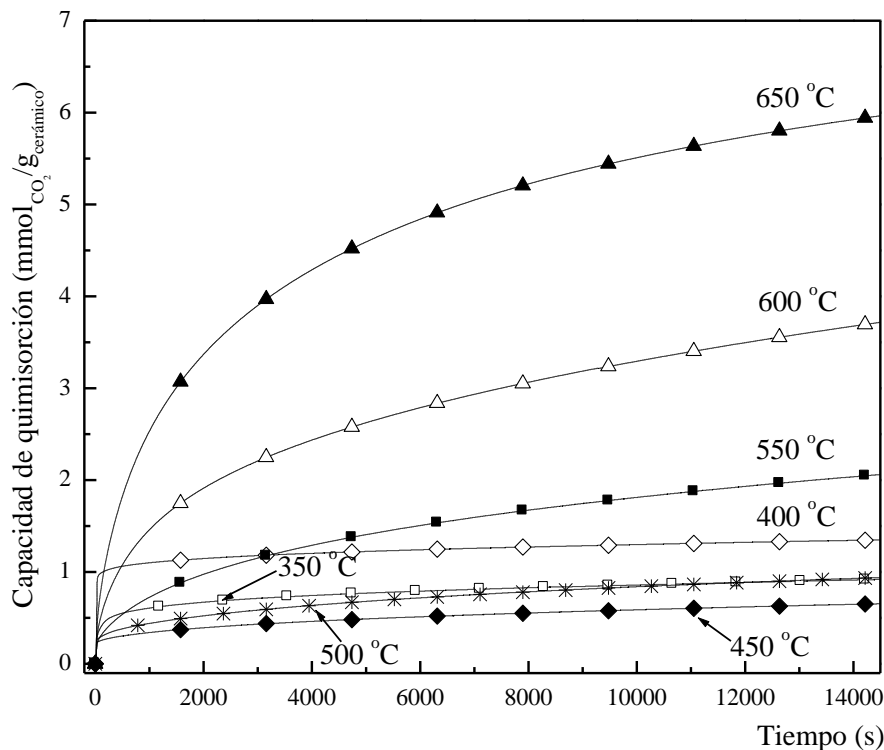


Figura 3.33 Isoterma de quimisorción de CO_2 en $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ realizadas a diferentes temperaturas.



Los resultados anteriores, indican un comportamiento similar de la capacidad de quimisorción de CO_2 entre la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$. Por lo tanto, con fines comparativos en la figura 3.34 se presentan las curvas TG isotérmicas de ambos cerámicos de litio obtenidas a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó mejor capacidad de quimisorción de CO_2 a tiempos cortos en comparación con la fase $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$. Sin embargo, después de 400 s transcurridos la capacidad de quimisorción de CO_2 de $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ aumenta significativamente hasta alcanzar una quimisorción máxima de $6.0\text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$, la cual es mayor que la quimisorción final de CO_2 de la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ($5.2\text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$). Es evidente, que a tiempos largos aumenta la máxima capacidad de quimisorción de CO_2 en ambos cerámicos, debido a que la capacidad de quimisorción depende de los procesos difusivos que son activados a altas temperaturas. Además, el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ presenta una mejor capacidad de quimisorción a tiempos largos debido a que como se mencionó anteriormente, al agregar pequeñas cantidad de boro se mejora el proceso de quimisorción de CO_2 total ya que el boro presente en estas proporciones no es suficiente para afectar los procesos difusivos que dependen de la conductividad iónica en la cubierta externa y por el contrario mejora la capacidad de quimisorción de CO_2 . Además, se debe considerar también el área superficial, ya que como se mencionó anteriormente el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ se funde completamente durante los análisis TG, por lo cual se puede considerar que su área superficial corresponde a la superficie geométrica del portamuestras. Por lo tanto, al realizar el cálculo correspondiente, el área superficial del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ fue de $6.2 \times 10^{-7}\text{ m}^2/\text{g}$, que es muy pequeña en comparación con el área superficial del $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ ($0.9\text{ m}^2/\text{g}$) que no se funde durante los análisis TG. Es decir, la capacidad de quimisorción de CO_2 en $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ será mucho mayor que la capacidad del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, ya que no se funde y en consecuencia sigue quimisorbiendo CO_2 , lo cual no ocurre con el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

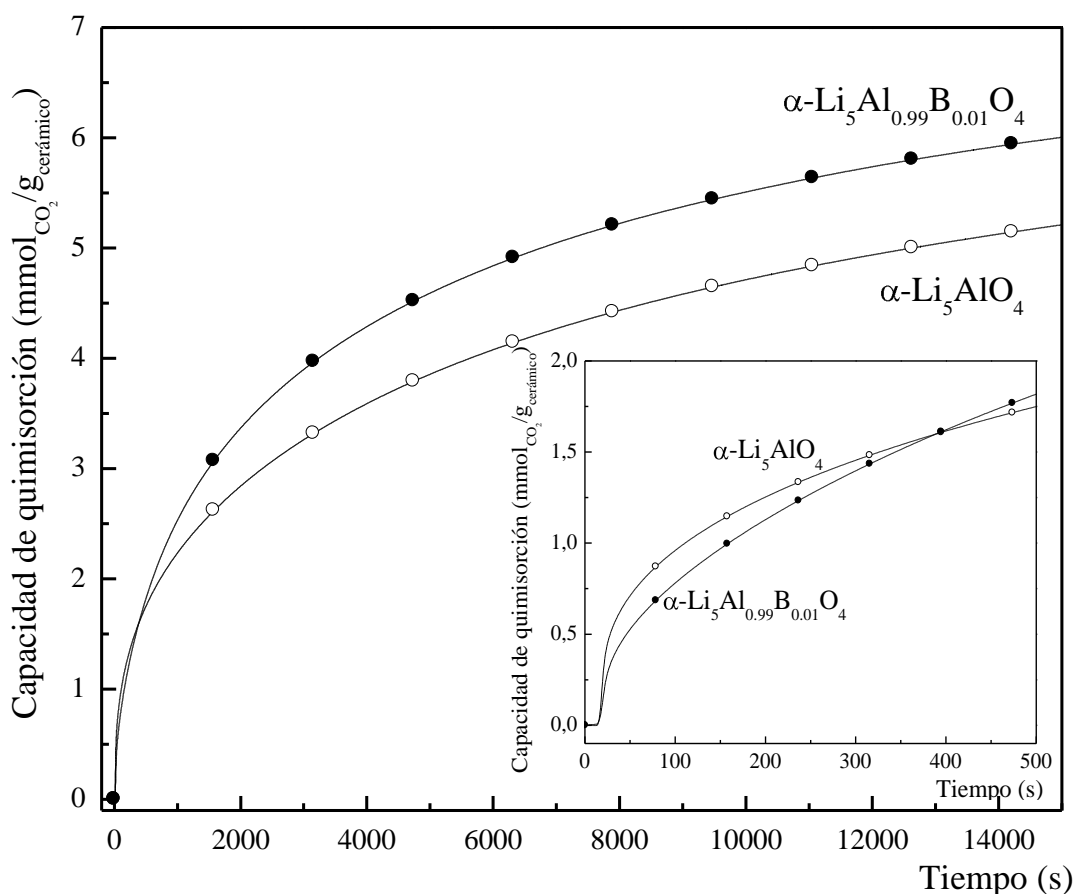


Figura 3.34 Comparación de isotermas de quimisorción de CO_2 de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ realizadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Además, en la figura 3.35 se presenta la capacidad de quimisorción de CO_2 total de las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$. Se observa que la capacidad de quimisorción de CO_2 es muy similar. Sin embargo, a temperaturas mayores de $550\text{ }^\circ\text{C}$ la capacidad de quimisorción de CO_2 es $1\text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ en el caso de $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$. Esto quiere decir, que el agregar boro en pequeñas cantidades ($x=0.01$) mejora la capacidad de quimisorción total de CO_2 aunque no sea de una manera significativa, aunque lo verdaderamente importante es que da estabilidad térmica al material evitando que se funda y se pueda aplicar a estudios de regeneración.

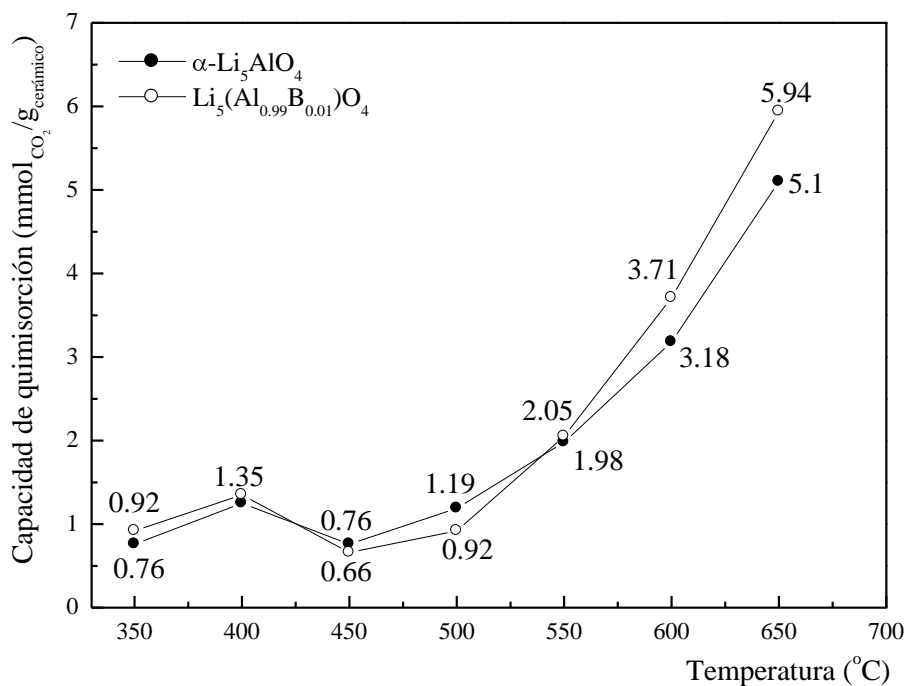


Figura 3.35 Comparación de la capacidad de quimisorción de CO_2 total de las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ (datos obtenidos de las isotermas de quimisorción de CO_2 a diferentes temperaturas).

Posteriormente, como en las secciones anteriores, se realizaron otros experimentos isotérmicos para eliminar el efecto de sinterización en el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ (figura 3.36). Como era de esperarse, después de haber inducido el efecto de sinterización homogéneamente en todas las muestras (500, 550, 600, 650 y 675 °C), las isotermas resultantes presentaron un comportamiento típico exponencial en función de la temperatura. Además, estas muestras tampoco se fundieron como pasaba con las muestras de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ después del proceso de sinterización. En la figura 3.36, se observa que mientras la muestra tratada térmicamente 500 °C quimisorbió 0.47 mmol_{CO2}/g_{cerámico} después de 3.5 horas, la capacidad de quimisorción de CO_2 de la muestra tratada a 675 °C fue de 6.96 mmol_{CO2}/g_{cerámico} en el mismo periodo de tiempo. También, se observa que la muestra sinterizada y tratada a 650 °C (figura 3.30) presentó una menor quimisorción de CO_2 (4.32 mmol_{CO2}/g_{cerámico}) que la muestra que no fue sinterizada (5.94 mmol_{CO2}/g_{cerámico}), que como se



mencionó anteriormente, se puede explicar por la disminución en el área superficial que se produce como consecuencia del proceso de sinterización, inhibiéndose la reacción entre la superficie del $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ y el CO_2 . Sin embargo, a $675\text{ }^\circ\text{C}$ los procesos difusivos están completamente activados y el área superficial deja de ser un factor importante. Al realizar una comparación con las isotermas sinterizadas de la muestra de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, se observa una capacidad de quimisorción de CO_2 similar de 3.97, 3.22, 4.62 y 6.53 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$, para las muestras tratadas a 600, 625, 650 y $675\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

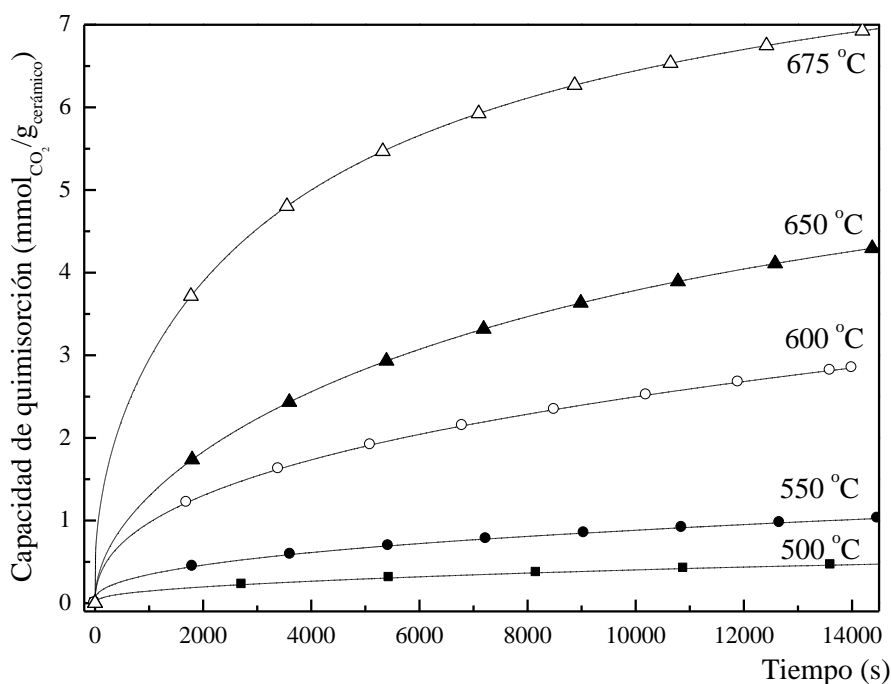


Figura 3.36 Isotermas de quimisorción de CO_2 en $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ realizadas a diferentes temperaturas después del proceso de sinterización a $675\text{ }^\circ\text{C}$.

Finalmente, en la figura 3.37 se presenta la capacidad de quimisorción de CO_2 total de las muestras sinterizadas a $675\text{ }^\circ\text{C}$ de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$. Se observa que la capacidad de quimisorción de CO_2 es muy similar. Se debe resaltar que el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ posee propiedades de quimisorción muy similares a las de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ sin llegar a fundirse. De



tal manera, vale la pena estudiar sus propiedades de quimisorción más a fondo ya que posee una buena capacidad de quimisorción de CO₂, no se funde y en consecuencia se puede someter a diferentes ciclos de quimisorción de CO₂.

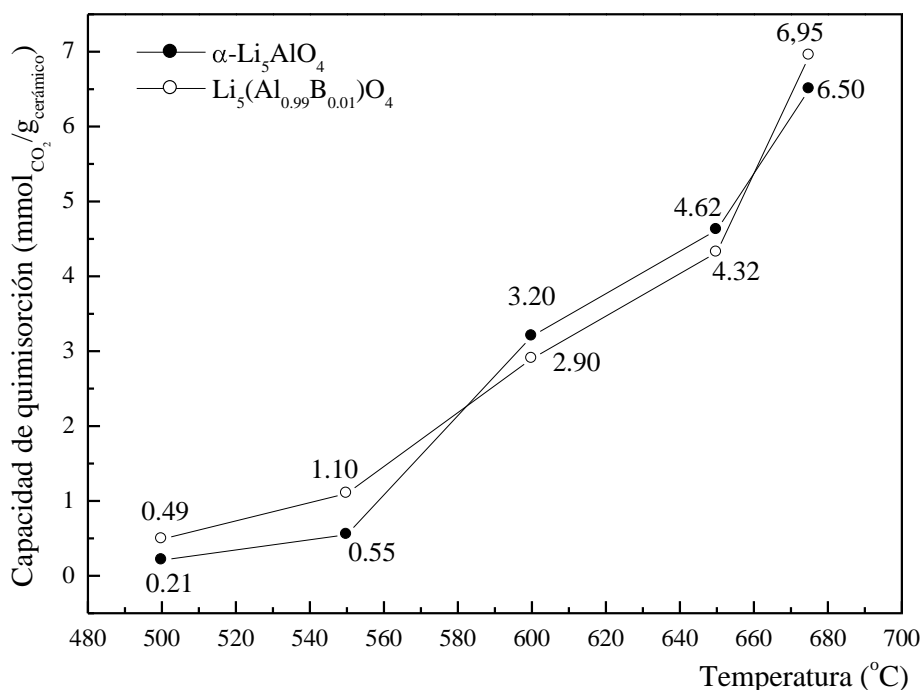


Figura 3.37 Comparación de la capacidad de quimisorción de CO₂ total de las muestras sinterizadas a 675 °C de α-Li₅AlO₄ y Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ (datos obtenidos de las isotermas de quimisorción de CO₂ a diferentes temperaturas).

3.3.1.2.2 Análisis cinético

Después de haber realizado un análisis cualitativo de las isotermas de quimisorción de CO₂ para Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄, se llevó a cabo un análisis cuantitativo para obtener la información cinética necesaria. Las isotermas obtenidas, también fueron ajustadas a un modelo exponencial doble, como en el caso de la fase α-Li₅AlO₄ debido la presencia de dos procesos diferentes; La quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie de las partículas de Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ (*proceso 1*) y la quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos (*proceso 2*). En la ecuación 2 (pagina 47), se describió el modelo exponencial doble al cual fueron ajustadas las isotermas.



En la tabla 3.4, se presentan los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de las isotermas de quimisorción de CO₂ en Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄. Se observa que los valores de la constante k_1 tienen mayor magnitud que los valores de la constante k_2 , lo que indica que la etapa limitante del proceso total es la quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos, lo cual ocurre también en el polimorfo α -Li₅AlO₄. Además, la magnitud de los factores pre-exponenciales es mayor para el factor A que la magnitud del factor B. Lo cual indica, que la quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie de las partículas del Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ ocurre en un intervalo de tiempo mayor que la quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos. En cambio, los resultados obtenidos para la fase α -Li₅AlO₄ (tabla 3.2, página 65), indican que la quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos ocurre en un intervalo de tiempo mayor que la quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie de las partículas del Li₅AlO₄ ya que la magnitud de los factores pre-exponenciales es mayor para el factor B que la magnitud del factor A. Estos resultados, se pueden explicar con la diferencia de área superficial debido a que el α -Li₅AlO₄ presenta una gran reducción de área debido a que se funde durante el proceso de quimisorción. Es decir, el Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ posee una área superficial mucho mayor (0.9 m²/g) a la del α -Li₅AlO₄ (6.2 x 10⁻⁷ m²/g), lo que propicia que el proceso de quimisorción directa de CO₂ sobre la superficie ocurra en un mayor intervalo de tiempo.

Tabla 3.4 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste a un modelo exponencial doble de las isotermas de quimisorción de CO₂ en Li₅Al_{0.99}B_{0.01}O₄.

| T (°C) | A | B | C | k_1 (s ⁻¹) | k_2 (s ⁻¹) | R ² |
|-----------|------------|-----------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|
| 500 | -25.73905 | -3.82622 | 104.00909 | 1.71E-03 | 8.00E-05 | 0.99978 |
| 550 | -14.34995 | -7.66287 | 108.8624 | 1.02E-03 | 7.00E-05 | 0.99965 |
| 600 | -67.28015 | -20.60975 | 123.08268 | 1.28E-03 | 9.00E-05 | 0.99968 |
| 650 | -63.70766 | -31.44169 | 132.07975 | 1.20E-03 | 1.10E-04 | 0.99986 |
| 675 | -117.88573 | -38.06772 | 146.77235 | 1.20E-03 | 1.60E-04 | 0.99949 |



Adicionalmente, la magnitud de los valores de la constante k_1 prácticamente no varía entre los cerámicos α - Li_5AlO_4 y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$. En cambio, los valores de la constante k_2 para $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ fueron al menos un orden de magnitud más pequeños que los valores de la constante k_2 obtenidos para el α - Li_5AlO_4 . Esto puede ser atribuido a que los procesos difusivos está más limitados en $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ debido a que como se mencionó anteriormente, la presencia de boro propicia una menor conductividad iónica, por lo que la conductividad iónica promedio se ve ligeramente afectada aunque la quimisorción total de CO_2 sea mejorada. De esta manera, al igual que en los estudios cinéticos anteriores se intentó ajustar el valor de las constantes k_1 y k_2 al modelo de Eyring para obtener las entalpias de activación y determinar la dependencia de los procesos con la temperatura. Sin embargo, se observó un comportamiento no lineal. Este comportamiento podría atribuirse a que el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ presenta propiedades diferentes a las del polimorfo no dopado, por lo que también las propiedades termodinámicas de cada sistema son diferentes debido a que a pesar de que se está trabajando en el mismo intervalo de temperaturas la presencia de boro ocasiona un comportamiento termodinámico diferente.

3.3.1.2.3 Análisis de regeneración

Para tener un estudio más completo acerca de las propiedades de regeneración del $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$, en comparación con el α - Li_5AlO_4 , se realizó la evaluación de las propiedades de regeneración y estabilidad térmica durante varios ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 . Inicialmente, se realizó un análisis de regeneración del $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ en las mismas condiciones de regeneración del polimorfo no dopado (α - Li_5AlO_4). Es decir, el proceso de quimisorción en CO_2 se realizó a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y el proceso de desorción en N_2 se llevó a cabo a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, el proceso de desorción de CO_2 durante el primer ciclo fue muy bajo propiciando baja capacidad de quimisorción en los posteriores ciclos. Este resultado, se debe a que la temperatura de desorción establecida (750



°C) no permitió la completa desorción de CO₂ debido a que el Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ posee una mayor estabilidad térmica que el α-Li₅AlO₄. Por lo tanto, fue necesario aumentar la temperatura de desorción de CO₂ en un flujo de N₂ a 850 °C. En la figura 3.38, se observa que la fase α-Li₅AlO₄ presentó una ganancia en peso de 47.7% en el primer ciclo de quimisorción de CO₂. Sin embargo, después de 20 ciclos su capacidad de quimisorción de CO₂ disminuyó hasta 22.1% en peso. En cambio, el Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ presentó una menor ganancia en peso durante el primer ciclo de 43.2 %. Después de 19 ciclos, su capacidad de quimisorción de CO₂ disminuyó presentando una ganancia en peso de 22.9%. Es decir, la capacidad de quimisorción de CO₂ se reduce gradualmente después de cada ciclo transcurrido en ambos polimorfos. Además, ambos materiales pierden una fracción de peso después de 20 ciclos de quimisorción/desorción de CO₂. Este comportamiento podría atribuirse a la sublimación de óxido de litio (Li₂O) durante el proceso de desorción, ocasionando la reducción en la capacidad de quimisorción de CO₂. Sin embargo, el Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ presentó una menor pérdida de peso en comparación con la fase α-Li₅AlO₄, lo cual era de esperarse debido a que el Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄ tiene una mejor estabilidad térmica.

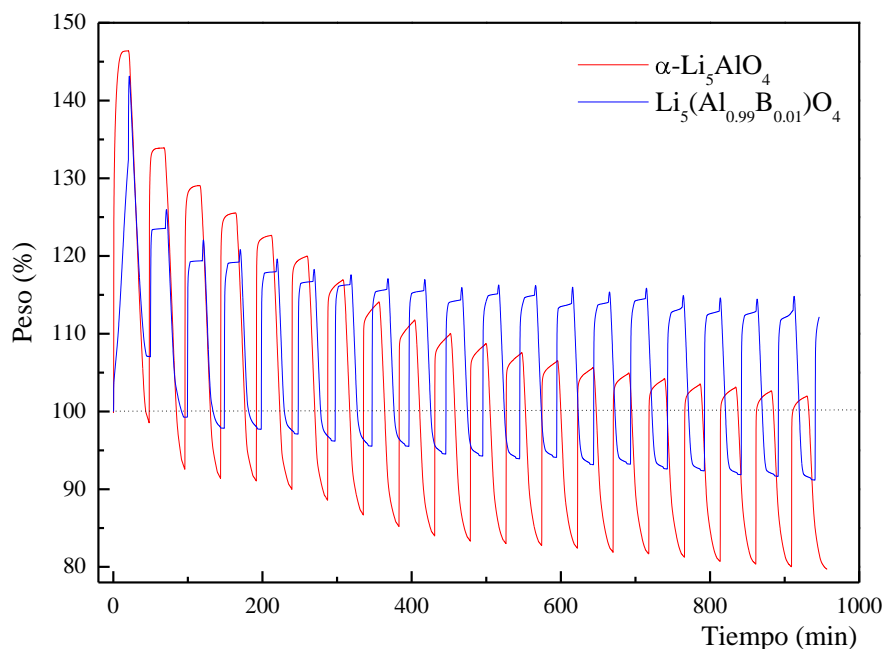


Figura 3.38 Comportamiento de regeneración: α-Li₅AlO₄, quimisorción en CO₂ a 700 °C y desorción en N₂ a 750 °C, Li₅(Al_{0.99}B_{0.01})O₄, quimisorción en CO₂ a 700 °C y desorción en N₂ a 850 °C. Ambos procesos se realizaron durante 20 ciclos de quimisorción/desorción de CO₂. Cada proceso se realizó durante 20 minutos.



Al realizar una comparación del comportamiento de regeneración durante cada ciclo de quimisorción/desorción de CO_2 (figura 3.39), se observa que la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó una capacidad de quimisorción de CO_2 de $9.4 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ en el primer ciclo y de $4.3 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ para el último ciclo. En cambio, el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ presentó una menor capacidad de quimisorción de CO_2 en el primer ciclo de $8.6 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ que disminuyó hasta $4.5 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ para el ciclo final. Por lo tanto, aunque se mencionó anteriormente que la capacidad de quimisorción de CO_2 se reduce gradualmente después de cada ciclo en ambos materiales, es evidente que la capacidad de quimisorción de CO_2 es más estable en el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ que en el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Esto se debe, a que a pesar de que ambos materiales pierden una fracción de peso después de 20 ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ presentó una menor pérdida de peso en comparación con el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ debido su mejor estabilidad térmica. Por lo cual, se puede considerar un material más estable térmicamente. Sin embargo, dicha estabilidad térmica ocasiona que se requiera una temperatura mayor durante el proceso de desorción de CO_2 en el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ que en el polimorfo no dopado. Finalmente, es importante mencionar que las propiedades de regeneración del $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ después de varios ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 son tan buenas como las del Li_4SiO_4 dopado con potasio (figura 3.20, página 74).

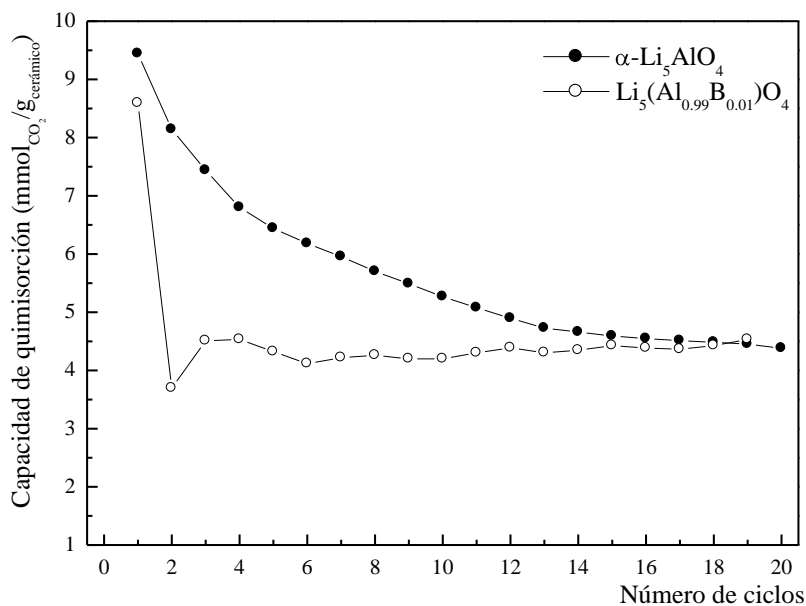


Figura 3.39 Esquema comparativo del comportamiento de regeneración de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ durante 20 ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 .



3.3.2 $\text{Li}_5\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$

3.3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3.40, se presentan los patrones de DRX del polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$, los cuales se obtuvieron con diferentes composiciones químicas ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0). Se observa, que con un valor de $x=0.0$ (a) se tiene solamente la presencia de la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ (JCPDS, 70-2643). Además, con la adición de galio (Ga) no se observa ningún cambio evidente en los patrones de DRX. Esto se debe a que $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$, son isoestructurales y se caracterizan por tener una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a=9.087$, $b=8.947$ y $c=9.210$ Å para la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $a=9.173$, $b=9.094$ y $c=9.202$ Å para $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$. Por lo que, con una composición $x=1.0$ (n) se identificó la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ (JCPDS, 70-2444). De tal manera, en los patrones de DRX de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ con composiciones $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ no se observa la aparición de alguna fase nueva y/o diferente a la del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, lo cual implica que se obtuvieron soluciones sólidas. Esto considerando, que la diferencia de radios atómicos entre Ga (1.41 Å) y Al (1.43 Å) es muy pequeña y que tanto el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ como el $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ son isoestructurales. De tal manera, en la figura 3.40 se observa inicialmente la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y con el aumento de la composición en los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ comienza a predominar la fase $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$. Además, se observan pequeños corrimientos hacia ángulos menores en los picos (404), (125), (234), (233), (312) y (220). Estos corrimientos, se pueden atribuir a la diferencia de los parámetros de red debido a que en el caso de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ los parámetros de red (a, b y c) son menores que los parámetros de red del $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ ya que poseen diferente electronegatividad y en consecuencia la interacción atómica es diferente. Por lo tanto, al adicionar Ga en el sistema, las distancias interplanares serán ligeramente mayores ocasionando pequeños corrimientos hacia ángulos menores en el patrón de DRX.

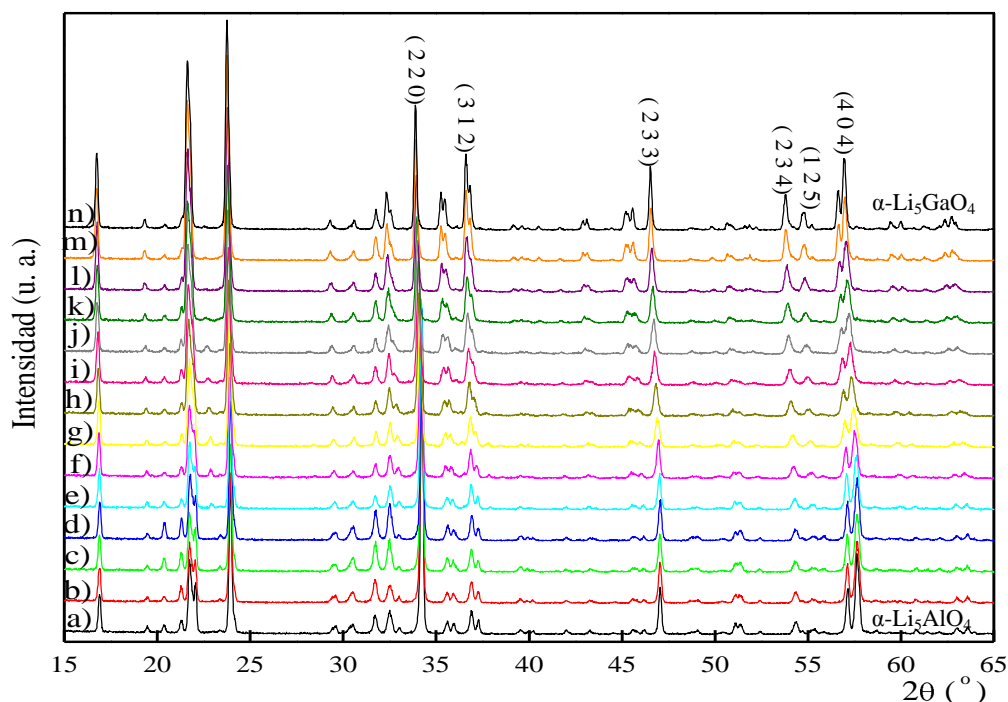


Figura 3.40 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de $\text{Li}_5\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ tratadas térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, con diferentes valores $x=0.0$, b) $x=0.01$, c) $x=0.03$, d) $x=0.05$, e) $x=0.1$, f) $x=0.2$, g) $x=0.3$, h) $x=0.4$, i) $x=0.5$, j) $x=0.6$, k) $x=0.7$, l) $x=0.8$, m) $x=0.9$, n) $x=1.0$.

3.3.2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

En la figura 3.41, se presentan los espectros de RMN de ^7Li obtenidos para el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y para diferentes materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$, variando el contenido de Al y Ga ($x=0.0, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ y 1.0). Se observa que todos los espectros son muy similares y que los sitios de litio son altamente anisotrópicos, esto se debe a que se presentan bandas de rotación en un amplio intervalo δ (ppm). Además, se identificó solamente un pico de resonancia de litio cercano a 0.2 ppm . Por lo tanto, en todas las muestras se presenta un sitio de litio cuyo catión se encuentra octaédricamente coordinado con átomos de oxígeno.^{112,}

¹⁰⁷ Es decir, el ambiente químico de litio no cambia a medida que se aumenta el contenido de Ga en los materiales. Esto se puede atribuir, a que los átomos de Al y Ga poseen características muy similares ya que además de poseer radios atómicos parecidos como se



mencionó anteriormente, el valor de la electronegatividad también es similar, Al (1.43), Ga (1.41). De acuerdo a lo anterior, se obtuvo la formación de soluciones sólidas continuas.

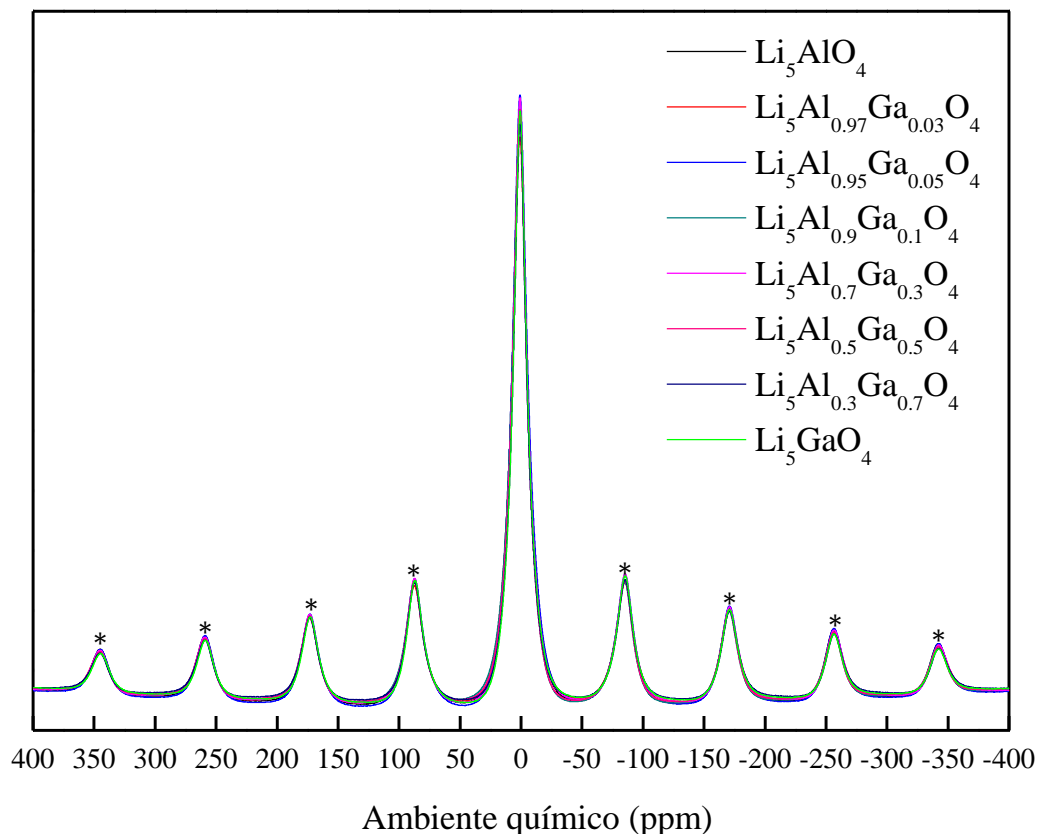


Figura 3.41 Espectros de RMN de litio (${}^7\text{Li}$) obtenidos para el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y para los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ con diferente contenido de Al y Ga ($x=0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ y 1.0). * Indica bandas de rotación (10 kHz).

Además, se obtuvieron los espectros de RMN de ${}^{27}\text{Al}$ (figura 3.42). El espectro de Li_5AlO_4 presenta dos diferentes señales alrededor de 57 y 100 ppm, las cuales corresponden a aluminio coordinado tetraédricamente con átomos de oxígeno.^{167, 168} Sin embargo, en el caso de $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_4$ la señal a 57 ppm se hace más evidente y definida. Además, al tener un mayor contenido de Ga en el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})\text{O}_4$ se observa un doblete, ya que la señal se desplaza y aparece cerca de 75 ppm, la cual también corresponde a aluminio coordinado



tetraédricamente.¹⁶⁸ Finalmente, en los materiales $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{O}_4$ y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})\text{O}_4$, prácticamente desaparece la señal a 57 ppm y se intensifica de manera evidente la señal a 75 ppm. Por lo tanto, se observa un comportamiento cuadrupolar en el sistema que es ocasionado por la introducción de átomos de Ga. Adicionalmente, se observa que el ambiente químico de ^{27}Al es diferente en cada espectro, ya que cuando se tiene $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.97}\text{Ga}_{0.03})\text{O}_4$, el ambiente químico de ^{27}Al es muy similar, pero al aumentar el contenido de Ga el entorno cambia de manera significativa. Este comportamiento, confirma el hecho de que están entrando átomos de Ga en los lugares del Al. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DRX y corrobora la formación de las soluciones sólidas continuas.

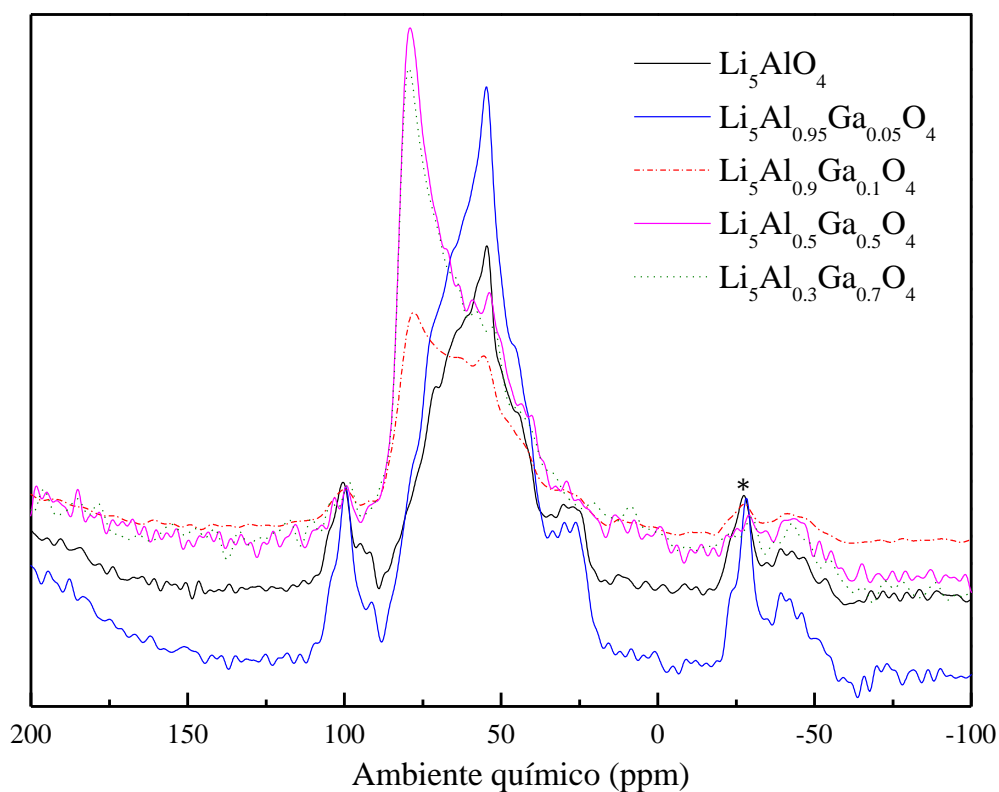


Figura 3.42 Espectros de RMN-MAS de aluminio (^{27}Al) obtenidos para el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ y para los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ con diferente contenido de Al y Ga ($x=0.05, 0.1, 0.5$ y 0.7). * Indica bandas de rotación (10 kHz).



3.3.2.3 Determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno (N₂)

En la figura 3.43, se presentan las isotermas de adsorción y desorción de N₂ obtenidas en diferentes materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄. En todos los casos, se observan curvas de tipo II de acuerdo a la clasificación propuesta por la IUPAC¹⁵⁹ la cual corresponde a materiales sólidos no porosos. Además, en todos los casos se observa la presencia de ciclos de histéresis muy angostos (H-3)¹⁵⁹. Adicionalmente, por medio de la ecuación de BET se determinó el área superficial de cada uno de los materiales. De acuerdo a la sección 3.2.1.3 (página 54), el α -Li₅AlO₄ posee un área superficial de 0.5 m²/g. Sin embargo, los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ presentan áreas superficiales mayores debido a la formación de soluciones sólidas mediante la introducción de átomos de Ga en el sistema. La mayor área superficial (1.5 m²/g) corresponde al Li₅(Al_{0.90}Ga_{0.1})O₄, la cual es tres veces mayor que el área superficial del α -Li₅AlO₄. Posteriormente, al aumentar el contenido de Ga disminuye el área superficial hasta llegar a 1 m²/g para α -Li₅GaO₄. Esto implica, que la presencia de Ga ocasiona una disminución en el tamaño de partícula generando mayores áreas superficiales. Este comportamiento, se puede atribuir a la diferencia de los núcleos de cada átomo de los cuales depende el peso atómico. Es decir, mientras que el Al posee un peso atómico de 26.98 g/mol, el Ga tiene un peso atómico mucho mayor (69.72 g/mol). Este factor junto con la diferencia de electronegatividad, propician un comportamiento cristalino diferente que posiblemente conlleva a tamaños de partícula ligeramente menores. Además, aunque la diferencia en el área superficial de los materiales es pequeña, es importante el efecto que tiene en la capacidad de quimisorción de CO₂. De acuerdo a lo reportado por Rodríguez-Mosqueda y Pfeiffer¹¹⁸, al incrementar el área superficial en el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), se observó que con un área superficial de 1.5 m²/g y con diferentes flujos de CO₂ no se presentó la saturación de la superficie del cerámico como cuando se tenía una menor área superficial (0.4 m²/g), y que la quimisorción directa de CO₂ se encuentra controlada por la difusión de CO₂ a través de la película de gas (interfase sólido-gas) en todo el intervalo de temperaturas. De tal manera, el aumento en el área superficial en los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄, podría implicar mejoras en la capacidad de quimisorción de CO₂.

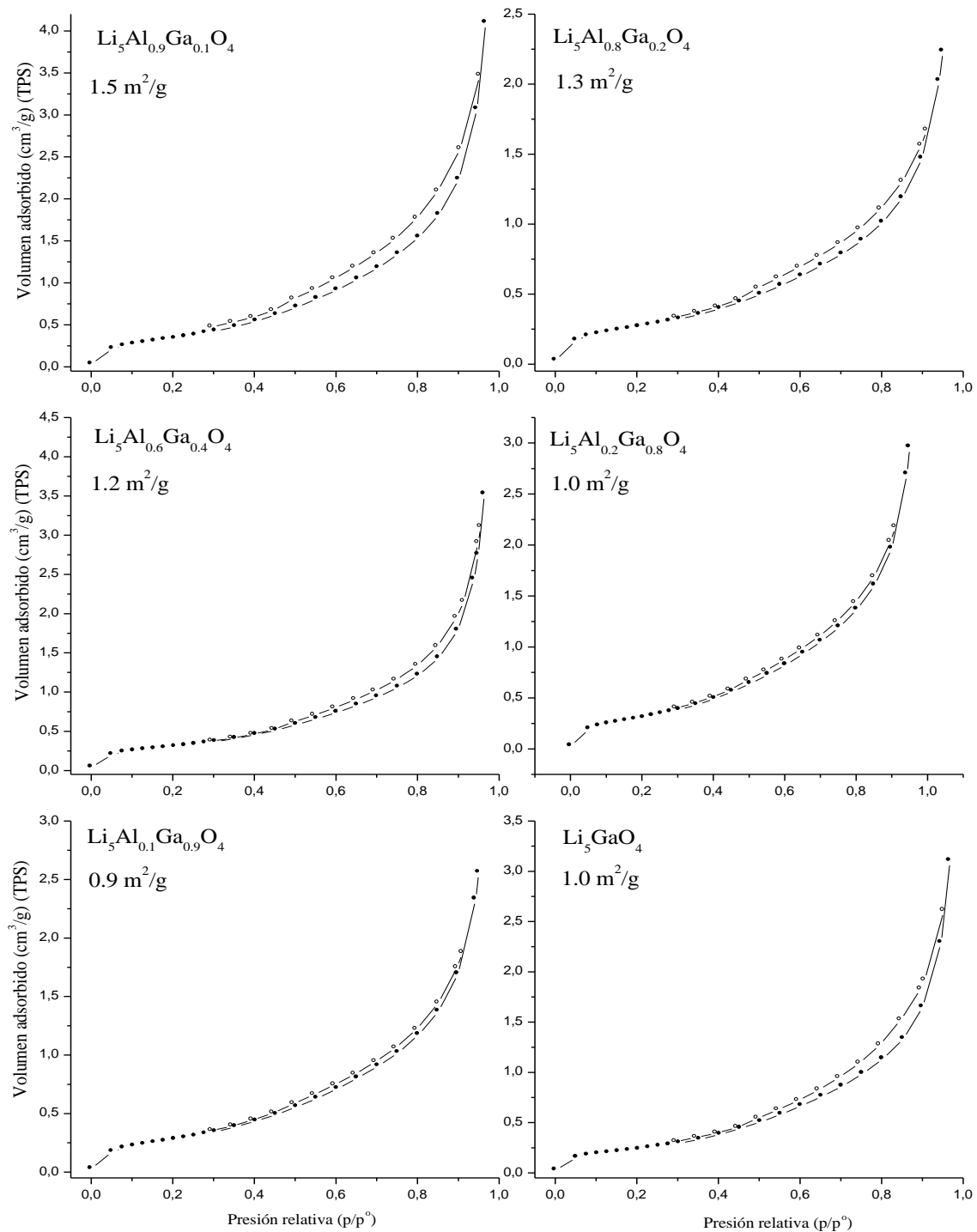


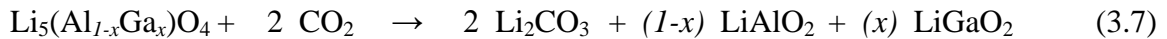
Figura 3.43 Isothermas de adsorción/desorción de N_2 en diferentes materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$.



3.3.2.4 Capacidad de quimisorción de CO₂

3.3.2.4.1 Análisis termogravimétrico (TG)

Se realizaron diferentes análisis TG de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄, para conocer y evaluar su capacidad de quimisorción de CO₂ en comparación con α-Li₅AlO₄. Estos materiales, serían capaces de quimisorber CO₂ a través de la siguiente reacción:



En la figura 3.44, se presenta en análisis TG dinámico del polimorfo α-Li₅AlO₄ como patrón de referencia de la evaluación de la capacidad de quimisorción de CO₂. Además, también se observan las curvas TG correspondientes a cada material de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ con diferente contenido de Ga.

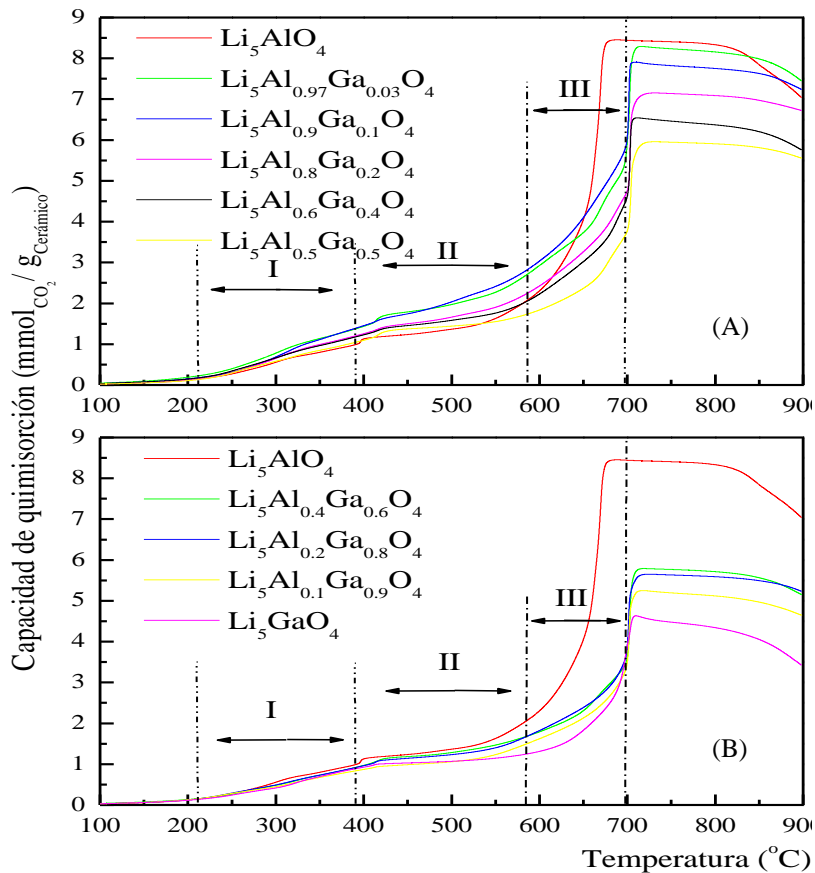


Figura 3.44 Análisis termogravimétrico dinámico de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ con diferente contenido de Ga (A) $x=0.03-0.5$ y (B) $x = 0.6-1.0$, obtenidos en un flujo de CO₂.



Se observa, que todas las curvas presentan un comportamiento similar al de la curva del polimorfo α -Li₅AlO₄. Como ya se explicó anteriormente, el α -Li₅AlO₄ presentó una capacidad de quimisorción de 0.85 mmol_{CO2}/g_{cerámico} entre 210 y 390 °C (región I), en la región II (390-580 °C) quimisorbió 1 mmol_{CO2}/g_{cerámico}. Durante la región III (580-700 °C), en la cual se activan por completo los procesos difusivos, el α -Li₅AlO₄ presentó una rápida quimisorción de 6.61 mmol_{CO2}/g_{cerámico}. De tal manera, su máxima capacidad de quimisorción de CO₂ fue de 8.4 mmol_{CO2}/g_{cerámico}. En la figura 3.44A, se observa que en la región I los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ presentaron una mayor capacidad de quimisorción de CO₂ que α -Li₅AlO₄. Es decir, se observaron capacidades de quimisorción de CO₂ de 1.15, 1.22, 1.06, 1.0 y 0.91 mmol_{CO2}/g_{cerámico} para Li₅(Al_{0.97}Ga_{0.03})O₄, Li₅(Al_{0.9}Ga_{0.1})O₄, Li₅(Al_{0.8}Ga_{0.2})O₄, Li₅(Al_{0.6}Ga_{0.4})O₄ y Li₅(Al_{0.5}Ga_{0.5})O₄, respectivamente. Sin embargo, esta tendencia se observa hasta una composición $x=0.5$, ya que a mayores composiciones la capacidad de quimisorción de CO₂ de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ es muy parecida a la capacidad de α -Li₅AlO₄; Li₅(Al_{0.4}Ga_{0.6})O₄ (0.77 mmol_{CO2}/g_{cerámico}), Li₅(Al_{0.2}Ga_{0.8})O₄ (0.76 mmol_{CO2}/g_{cerámico}), Li₅(Al_{0.1}Ga_{0.9}) (0.68 mmol_{CO2}/g_{cerámico}) y Li₅GaO₄, (0.74 mmol_{CO2}/g_{cerámico}) (figura 3.44B). Este comportamiento, se puede explicar mediante el aumento generado en el área superficial por la adición de Ga, ya que como se observó en la sección anterior, el área superficial de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ con composiciones hasta de $x=0.4$ es casi el triple que el área superficial de α -Li₅AlO₄. Por lo tanto, la capacidad de quimisorción directa de CO₂ en la superficie de estos materiales será mayor. En cambio, al aumentar el contenido de Ga el área superficial disminuye ocasionando que la capacidad de quimisorción directa de CO₂ en los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ sea muy similar a la de α -Li₅AlO₄. Posteriormente, entre 390 y 580 °C (región II) comienza a activarse, pero no por completo, el proceso de quimisorción de CO₂ controlado por procesos difusivos. En esta región, los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ con una composición de hasta $x=0.5$ (figura 3.44A), presentaron una capacidad de quimisorción de CO₂ de 1.26, 1.35, 0.97, 0.82 y 0.85 para Li₅(Al_{0.97}Ga_{0.03})O₄, Li₅(Al_{0.9}Ga_{0.1})O₄, Li₅(Al_{0.8}Ga_{0.2})O₄, Li₅(Al_{0.6}Ga_{0.4})O₄ y Li₅(Al_{0.5}Ga_{0.5})O₄, respectivamente. En el caso de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ con composiciones mayores (figura 3.44B), presentaron una disminución en



la capacidad de quimisorción de CO₂; Li₅(Al_{0.4}Ga_{0.6})O₄ (0.75 mmol_{CO2}/g_{cerámico}), Li₅(Al_{0.2}Ga_{0.8})O₄ (0.7 mmol_{CO2}/g_{cerámico}), Li₅(Al_{0.1}Ga_{0.9}) (0.63 mmol_{CO2}/g_{cerámico}) y Li₅GaO₄(0.66 mmol_{CO2}/g_{cerámico}).

Al realizar un análisis sobre la tendencia de la capacidad de quimisorción de CO₂ en función del contenido de Ga (figura 3.45), se observa que durante el proceso de quimisorción directa de CO₂ (región I) los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ con composiciones de hasta $x=0.5$ presentan una mayor capacidad de quimisorción que α -Li₅AlO₄. En el caso de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄, con composiciones mayores ($x=0.6-1.0$) ocurre lo contrario ya que aunque tienen el doble de área superficial que el α -Li₅AlO₄, el Ga (69.7 g/mol) es también un átomo mucho más pesado que el Al (26.9 g/mol). Además, como se observó en los resultados de RMN, la introducción de Ga ocasiona interacciones cuadripolares en el sistema que ocasionan menor movilidad y/o disponibilidad de los átomos que afectan los procesos de quimisorción de CO₂. Sin embargo, cuando ocurre el proceso de quimisorción directa de CO₂ junto con el proceso quimisorción de CO₂ controlado por procesos difusivos (que no está completamente activado), se observa que con una composición de hasta $x=0.1$ la capacidad de quimisorción de CO₂ aumenta. En cambio a mayores composiciones ($x=0.2-1.0$), la capacidad de quimisorción de CO₂ comienza a disminuir de manera significativa. Este comportamiento, se puede explicar considerando la composición de la cubierta externa que se forma después del proceso de quimisorción directa de CO₂, ya que consta de una mezcla de Li₂CO₃, LiAlO₂ y adicionalmente de LiGaO₂. Cuando comienzan a activarse los procesos difusivos en el volumen, a la par del proceso de quimisorción en la superficie del cerámico, la composición química de la cubierta afecta estos procesos difusivos que dependen de la conductividad iónica. Esto se debe a la presencia de LiGaO₂, ya que su presencia propicia una menor conductividad iónica en el sistema en comparación a la conductividad iónica que propicia el LiAlO₂¹⁶⁸. De tal manera, el α -Li₅GaO₄ presenta una menor capacidad de quimisorción de CO₂ que el α -Li₅AlO₄. Por lo tanto, a una mayor composición de Ga disminuye la capacidad de quimisorción de CO₂ controlada por procesos difusivos a pesar de que estos materiales posean una mayor área superficial ya que este factor ya no es predominante.

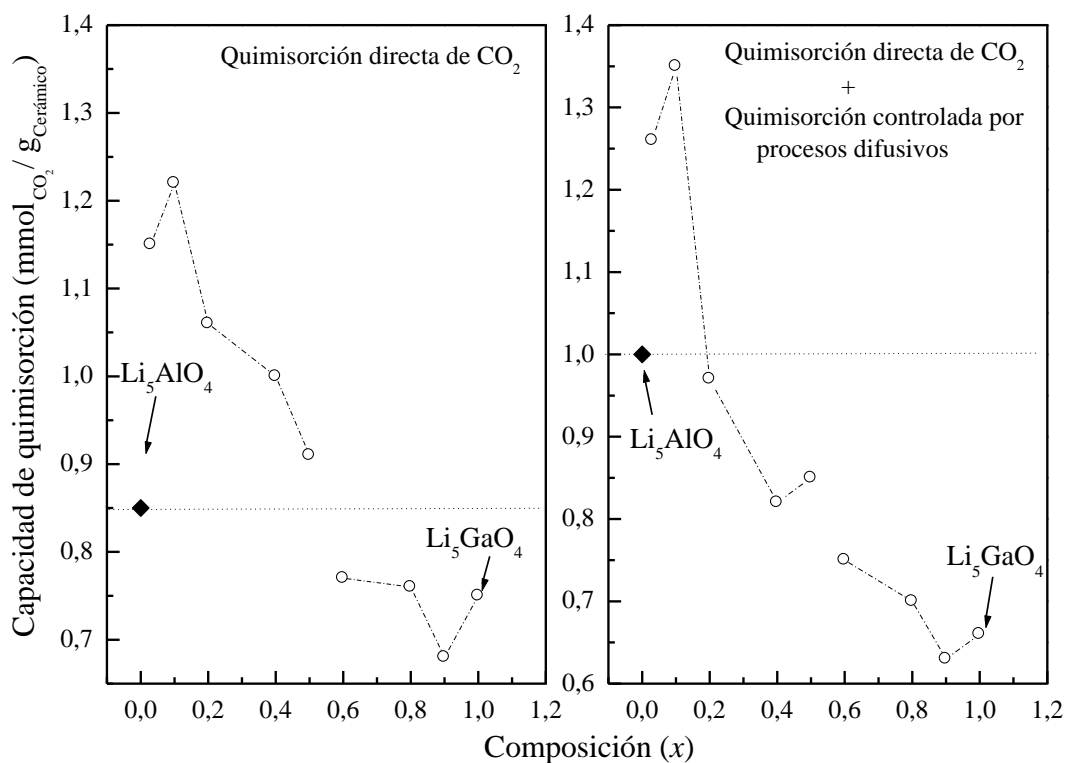


Figura 3.45 Tendencias de la capacidad de quimisorción de CO₂ de los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ en función de la composición.

Como se observa en las figuras 3.44A y B, el comportamiento descrito afecta de manera evidente la quimisorción de CO₂ durante la región III en la que los procesos difusivos se han activado por completo, ya que en general las capacidades de quimisorción de CO₂ están por debajo de la capacidad de α-Li₅AlO₄. Finalmente, la capacidad de quimisorción total de CO₂ en todos los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ disminuyó al aumentar el contenido de Ga. Es decir, la capacidad de quimisorción de CO₂ para Li₅(Al_{0.99}Ga_{0.03})O₄, Li₅(Al_{0.99}Ga_{0.1})O₄, Li₅(Al_{0.8}Ga_{0.2})O₄, Li₅(Al_{0.6}Ga_{0.4})O₄, Li₅(Al_{0.5}Ga_{0.5})O₄, Li₅(Al_{0.4}Ga_{0.6})O₄, Li₅(Al_{0.2}Ga_{0.8})O₄, Li₅(Al_{0.1}Ga_{0.9}) y Li₅GaO₄ fue de 8.29, 7.89, 7.14, 6.54, 5.93, 5.77, 5.64, 5.26 y 4.63 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}, respectivamente. Por lo tanto, todos los materiales de tipo Li₅(Al_{1-x}Ga_x)O₄ presentaron una capacidad de quimisorción de CO₂ total menor a la de α-Li₅AlO₄, que como se explicó anteriormente se debe a la composición de la cubierta externa



que se forma después del proceso de quimisorción directa de CO_2 , ya que consta de una mezcla de Li_2CO_3 , LiAlO_2 y adicionalmente de LiGaO_2 . Esta cubierta externa afecta los procesos difusivos que dependen de la conductividad iónica ya que la presencia de LiGaO_2 , propicia una menor conductividad iónica en el sistema en comparación a la conductividad iónica que propicia el LiAlO_2 ¹⁶⁸ afectando la capacidad de quimisorción de CO_2 . Adicionalmente, se observó que todos los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ presentaron un corrimiento de la región III ya que en ausencia de Ga esta región se encontraba entre 580 y 700 °C. Sin embargo, la presencia de Ga propició que la región III se observara desde 580 hasta 750 °C. Es decir, 50 °C más que implican que el proceso total de quimisorción de CO_2 ocurra más lentamente y en un intervalo de temperaturas mayor. Finalmente a temperaturas superiores 850 °C ocurre un proceso de desorción en todos los materiales. Es importante mencionar que los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ no se funden después de haberlos sometido a los análisis TG, lo cual ocurre con el polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$; Esto evidencia que el Ga da estabilidad térmica al polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, lo que mejora sus propiedades de regeneración necesarias para considerarse un buen captor de CO_2 .

De acuerdo al análisis TG dinámico de los diferentes materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$, se seleccionaron muestras representativas ($\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{Ga}_{0.03})\text{O}_4$, $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})\text{O}_4$ y Li_5GaO_4) para conocer su capacidad de quimisorción de CO_2 en un intervalo de temperaturas de interés (600-675 °C). En la figura 3.46, se muestran las isotermas de quimisorción de CO_2 en $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{Ga}_{0.03})\text{O}_4$, $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})\text{O}_4$ y Li_5GaO_4 . En todos los casos, la capacidad de quimisorción de CO_2 de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ se encuentra por debajo de la capacidad de $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Además, se observa que las capacidades de quimisorción de CO_2 disminuyen en función del contenido de Ga. En cambio, se observa un aumento de la capacidad de quimisorción de CO_2 en función de la temperatura como era de esperarse.

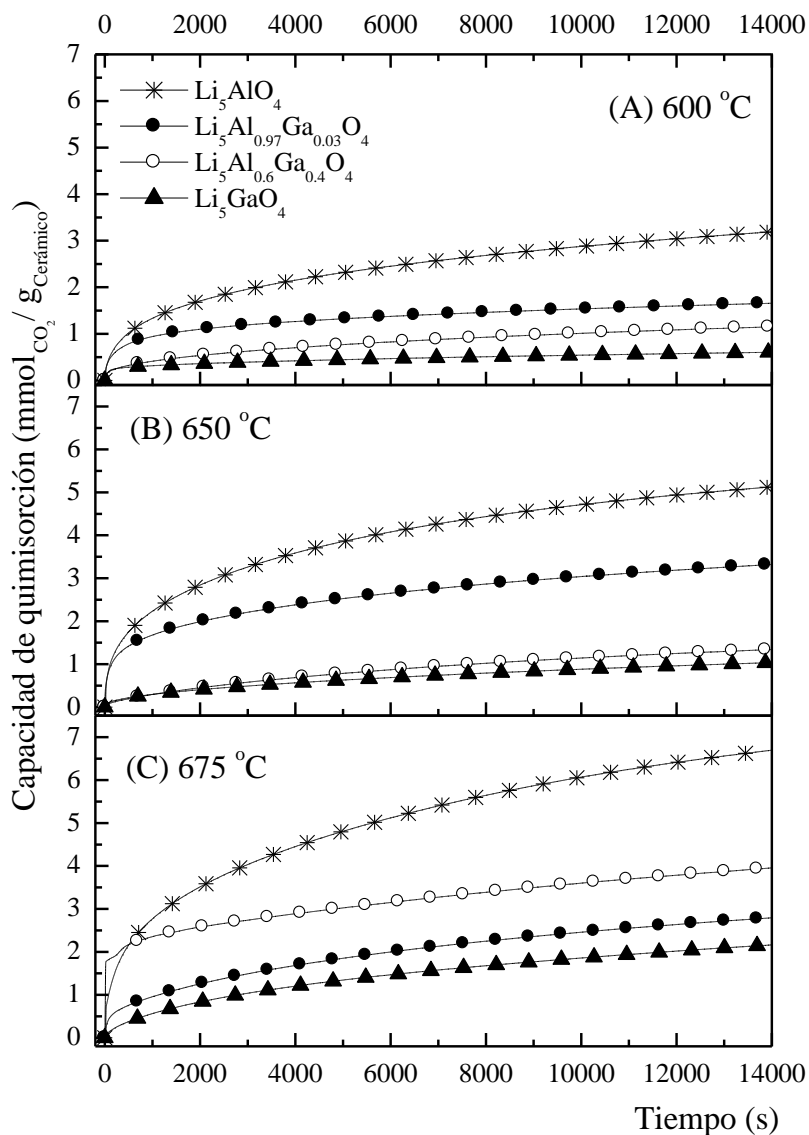


Figura 3.46 Isothermas de quimisorción de CO₂ en Li₅(Al_{0.99}Ga_{0.03})O₄, Li₅(Al_{0.6}Ga_{0.4})O₄ y Li₅GaO₄ realizadas a diferentes temperaturas.

En la figura 3.46A, las muestras α -Li₅AlO₄, Li₅(Al_{0.99}Ga_{0.03})O₄, Li₅(Al_{0.6}Ga_{0.4})O₄ y Li₅GaO₄ presentaron una capacidad de quimisorción de CO₂ a tiempos largos de 3.18, 1.64, 1.14 y 0.59 mmol_{CO₂}/g_{cerámico}, respectivamente. Es decir, la eficiencia en la capacidad de quimisorción de CO₂ disminuyó, ya que mientras el α -Li₅AlO₄ posee una eficiencia de 20%,



la eficiencia de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ se encuentra entre 10 y 5%. En cambio, se observa que a 650 °C (figura 3.46B), la capacidad de quimisorción de CO_2 aumentó, como era de esperarse, ya que los procesos difusivos se activan a temperaturas altas. Este mismo comportamiento, se observó a 675 °C, temperatura a la cual todas las muestras presentaron las capacidades de quimisorción más altas (figura 3.46C). Además, la muestra $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})\text{O}_4$ presentó una rápida quimisorción de CO_2 a tiempos cortos en comparación con el resto de los materiales. A esta temperatura las capacidades de quimisorción fueron de 6.68, 3.95, 2.79 y 2.15 para $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{Ga}_{0.03})\text{O}_4$, $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})\text{O}_4$ y Li_5GaO_4 . En este caso, también disminuyó la eficiencia de la capacidad de quimisorción de CO_2 , ya que $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ presentó una eficiencia de 42% y los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ presentaron eficiencias entre 25 y 18% a las mismas condiciones. Es decir, los resultados anteriores corroboran que la presencia de Ga, ocasiona una disminución en la capacidad de quimisorción de CO_2 debido a que es un átomo mucho más pesado que el Al y adicionalmente propicia que la conductividad iónica disminuya debido a la formación de una fase secundaria de litio (LiGaO_2). Sin embargo, es importante mencionar que los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$ no se funden después de haberlos sometido a los análisis TG, lo cual ocurre con el polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Esto evidencia que el Ga da estabilidad térmica al polimorfo $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, lo que mejoraría sus propiedades de regeneración necesarias para considerarse un buen captor de CO_2 . Sin embargo, en este trabajo no se realizó dicho estudio.



CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se observó que el γ - LiAlO_2 prácticamente no quimisorbe CO_2 , ya que se observó un aumento en peso de apenas 0.13% entre 540 y 830 °C. Este comportamiento se puede atribuir a que este material posee una relación molar Li:Al muy baja 1:1, así como una estructura cristalina muy densa lo cual debe limitar la difusión y reactividad del litio. En cambio, el Li_5AlO_4 presentó una alta capacidad de quimisorción de CO_2 , a través de dos diferentes etapas. En la primera etapa (210 y 390 °C), se presenta el proceso de quimisorción directa de CO_2 sobre la superficie de las partículas de Li_5AlO_4 (*proceso 1*). Esta reacción superficial implica la formación de una cubierta externa compuesta químicamente por Li_2CO_3 y LiAlO_2 . La cubierta externa inhibe el *proceso 1*, por lo que es necesario que se activen los procesos difusivos para que la quimisorción de CO_2 continúe. Por lo tanto, entre 390 y 580 °C comienza a activarse, pero no por completo, el proceso de quimisorción de CO_2 controlado por procesos difusivos (*proceso 2*). Posteriormente, entre 580 y 700 °C, se activan por completo los procesos difusivos y se observa un rápido aumento en peso. El Li_5AlO_4 presentó una alta capacidad de quimisorción de CO_2 , ya que mostró una ganancia en peso total de 8.8 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$. Durante los análisis isotérmicos, el Li_5AlO_4 presentó un fenómeno de sinterización que afectó su capacidad de quimisorción de CO_2 a bajas temperaturas. El valor de ΔH^\ddagger para la quimisorción de CO_2 directa fue 15.6 kJ/mol, mientras que para la quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos fue 52.1 kJ/mol. Por lo tanto, el proceso de quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos en el Li_5AlO_4 depende en mayor grado de la temperatura que el proceso de quimisorción directa de CO_2 . Además, de acuerdo al valor obtenido de las constantes cinéticas el proceso de quimisorción de CO_2 controlado por procesos difusivos es el proceso limitante.

En función de los resultados antes mencionado, se realizó un estudio de la quimisorción de CO_2 en los diferentes polimorfos del Li_5AlO_4 . Se obtuvo la fase β - Li_5AlO_4 pura. En cambio, la fase α - Li_5AlO_4 presentó algunos picos de Li_2CO_3 ya que reacciona inmediatamente con el CO_2 del ambiente. Además, la fase α - Li_5AlO_4 es estable hasta 700 °C,



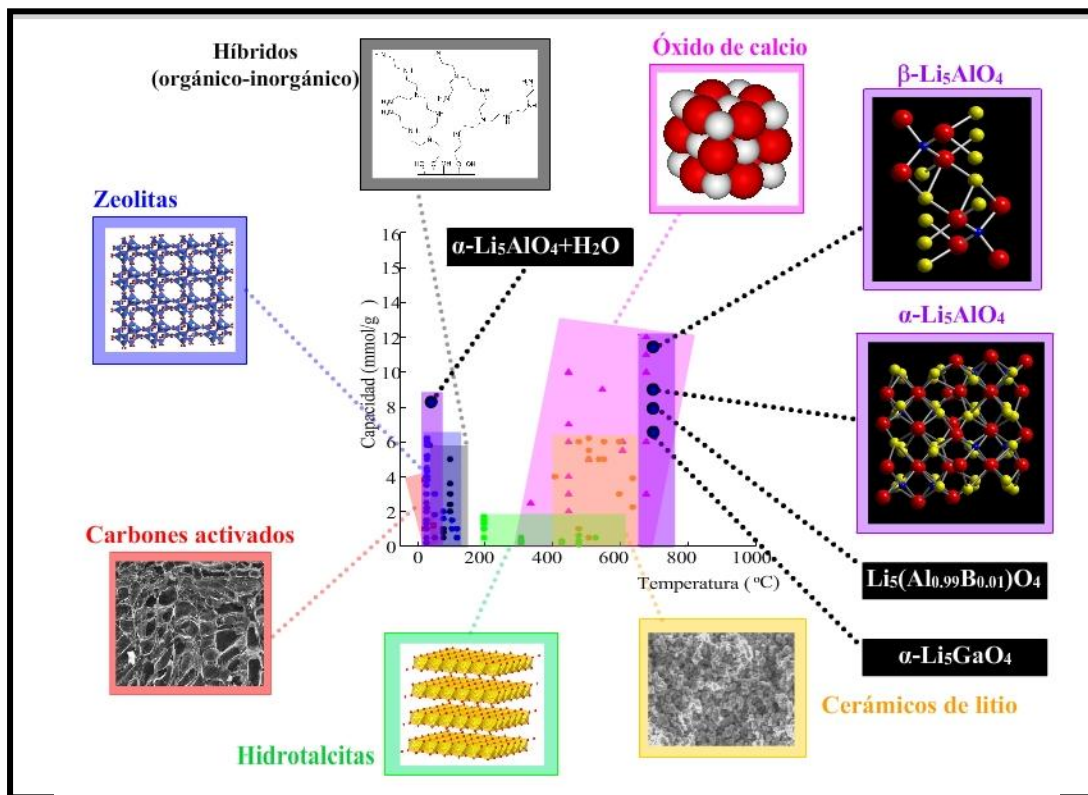
ya que a temperaturas posteriores ocurre la transformación polimórfica $\alpha \rightarrow \beta$. Se observó que la fase α - Li_5AlO_4 presentó mejor capacidad de quimisorción de CO_2 a tiempos cortos en comparación con la fase β - Li_5AlO_4 , lo cual se puede atribuir a la diferencia en la magnitud de áreas superficiales. En cambio, a tiempos largos se observa que ambos polimorfos presentaron comportamientos y capacidades de quimisorción de CO_2 similares. La fase α - Li_5AlO_4 presentó una mejor capacidad de quimisorción de CO_2 que la fase β - Li_5AlO_4 después de 20 ciclos de regeneración. Además, parece ser que ambos polimorfos de Li_5AlO_4 poseen las mejores propiedades de regeneración en comparación con el resto de los cerámicos de litio y aún por encima del Li_4SiO_4 dopado con K. En otro estudio paralelo se determinó que el α - Li_5AlO_4 no es capaz de quimisorber CO_2 a temperaturas moderadas (30-80 °C) en condiciones de sequedad (ausencia de vapor de H_2O). Sin embargo, en condiciones de humedad el α - Li_5AlO_4 reacciona con el vapor de H_2O formando especies hidroxiladas capaces de reaccionar a su vez con CO_2 produciendo Li_2CO_3 . Es decir, se propicia la quimisorción de CO_2 de manera considerable a bajas temperaturas debido a la presencia de H_2O en el sistema ya que el α - Li_5AlO_4 fue capaz de quimisorber hasta 8.4 $\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cerámico}}$ a estas condiciones.

Con respecto a los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_4$. Se observó que el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ presentó una buena capacidad de quimisorción de CO_2 y buena estabilidad térmica. De tal manera, el $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ no se funde al ser tratado a altas temperaturas lo cual ocurre con el α - Li_5AlO_4 . Esta característica le confiere al $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_4$ buenas propiedades de regeneración después de haber sido sometido a varios ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 . En el caso de las soluciones sólidas de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_4$, se observó que a una mayor composición de Ga disminuye la capacidad de quimisorción de CO_2 . Sin embargo, la presencia de Ga también propició una mejora en la estabilidad térmica de los materiales, por lo que se pueden considerar materiales con buenas propiedades de regeneración ya que tampoco se funden después de ser sometidos a altas temperaturas. En general, tanto la presencia de átomos de B como de átomos de Ga en el sistema, propicia mejoras en la estabilidad térmica de los materiales de tipo $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ y en consecuencia



no se funden durante su tratamiento altas temperaturas como le ocurre al polimorfo α - Li_5AlO_4 .

Finalmente, en la siguiente figura se presenta la capacidad de captura de CO_2 a diferentes temperaturas de todos los materiales reportados en la literatura (los cuales se estudiaron en el capítulo 1).⁶ Adicionalmente, también aparecen los diferentes materiales estudiados en este trabajo, los cuales corresponden a los polimorfos de aluminato de litio y a sus respectivas soluciones sólidas con boro y galio. Es evidente, que a bajas temperaturas el α - Li_5AlO_4 en presencia de vapor de agua presenta una mayor capacidad de captura de CO_2 en comparación con los carbones activados, zeolitas y materiales híbridos. Así mismo, se observa que a altas temperaturas, tanto los polimorfos de Li_5AlO_4 como sus respectivas soluciones sólidas presentan capacidades de captura de CO_2 comparables con las del óxido de calcio, que eran hasta entonces las más altas reportadas en la literatura.



Capacidad de captura de CO_2 de todos los materiales reportados en la literatura⁶ en comparación con los materiales estudiados en el presente trabajo.



- (1) D'Alessandro, D. M.; Smit B.; Long J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2.
- (2) Schrag, D. P. *Elements* **2007**, 3, 171.
- (3) Friedmann, S. J. *Elements* **2007**, 3, 179.
- (4) Busch, A.; Alles, S.; Gensterblum, Y.; Prinz, D.; Dewhurst, D. N.; Raven, M. D.; Stanjek, H.; Krooss, B. M. *Inter J. Greenhouse Gas Control* **2008**, 2.
- (5) Leuning, R.; Etheridge, D.; Luhar, A.; Dunse, B. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, 2, 401.
- (6) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. *ChemSusChem* **2009**, 2, 796.
- (7) Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G.; *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 7794.
- (8) Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y. S. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 4377.
- (9) Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Tech.* **2003**, 37, 1999.
- (10) Yong, Z.; Mata, V.; Rodríguez, A. E. *Separ. Purif Technol.* **2002**, 26, 195.
- (11) Hutson, N. D.; Speakman, S. A.; Payzant, E. A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4135.
- (12) Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1704.
- (13) Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Handbook of zeolite science and technology* **2003**.
- (14) Giannetto, G.; Montes, A.; Rodríguez, G. *Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales. Innovación Tecnológica*, Caracas, **2000**.
- (15) Smart, L.; Moore, E. *Solid state chemistry* Addison-Wesley Iberoamericana, E.U.A., **1995**.
- (16) Bosch, P.; Schifter, I. *La zeolita, una piedra que hierve* Fondo de Cultura Económica, La ciencia desde México, México, **1988**, 9,10.
- (17) Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and applications* Wiley-interscience Publications, **2003**.
- (18) Siriwardane, R. V.; Shen, M. S.; Fisher, E. P. *Energy Fuels* **2005**, 19, 1153.
- (19) Michelena, J. A.; Peeters, G.; Vansant, E. F.; De Bievre, P. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, 96, 121.
- (20) Siriwardane, R. V.; Shen, M. S.; Fisher, E. P. *Energy Fuels* **2003**, 17.
- (21) Diaz, E.; Muñoz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 412.
- (22) Bertsch, L.; Habgood, H. W. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 1621.
- (23) Rege, S. U.; Yang, R. T. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 3781.
- (24) Brandani, F.; Ruthven, D. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 8339.
- (25) Balköse, D.; Özkan, F.; Ulutan, S.; Ülkü, S. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 71, 89.
- (26) Ding, Y.; Alpay, E. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 3461.
- (27) Yang, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London, **1997**.
- (28) Ruthven, D. M.; Shamsuzzaman, F.; Knaebel, K. S. *Pressure Swing Adsorption* John Wiley and Sons, Inc, New York, **1994**.
- (29) Harris, P.; Liu, Z.; Suenaga, K. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 362201.
- (30) Walker, P. L.; Foresti, R. J.; Wright, C. C. *Ind. Eng. Chem.* **1953**, 45, 1703.
- (31) Davini, P. *Carbon* **2002**, 40, 1973.
- (32) Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M., *Carbon* **1992**, 30, 111.
- (33) Ahmadpour, A.; Do, D. D. *Carbon* **1996**, 34, 471.
- (34) Maciá-Agulló, J. A.; Moore, B. C.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *Carbon* **2004**, 42, 1367.
- (35) Sircar, S.; Golden, T. C.; Rao, M. B. *Carbon* **1996**, 34, 1.
- (36) Do, D. D.; Wang, K. *Carbon* **1998**, 36, 1539.
- (37) Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J. U. *Adsorption* **1999**, 5, 215.
- (38) Siriwardane, R. V.; Shen, M. S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A. *Energy Fuels* **2001**, 15, 279.
- (39) Do, D.D.; Do, H.D. *Carbon* **2000**, 38, 767.
- (40) Adams, L. B.; Hall, C. R.; Holmes, R. J.; Newton, R. A. *Carbon* **1988**, 26, 451.
- (41) Verma, S. K.; Walker, P. L. *Carbon* **1992**, 30, 837.
- (42) Qi, N.; LeVan, M. D. *Carbon* **2005**, 43, 2258.
- (43) Wang, Y. X.; Zhou, Y. P.; Liu, C. M.; Zhou, L. *Colloids Surf. A.* **2008**, 322, 14.
- (44) Sun, Y.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Zhou, Y.; Zhou L. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 437, 14.



- (45) Kikkiniades, E. S.; Yang, R. T.; Cho, S. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 2714.
- (46) Chue, K. T.; Kim, J. N.; Yoo, Y. J.; Cho, S. H.; Yang, R. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 591
- (47) Yong, Z.; Rodrigues, A. E. *Energy Convers. Manage.* **2002**, 43, 1865.
- (48) Oliveira, E. L. G.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 62, 137.
- (49) Sharma, B. K.; Sharma, M. P.; Kumar, S.; Roy, S. K.; Badrinarayanan, S.; Sainkar, S. R.; Mandale, A. B.; Date, S. K. *Appl. Catal. A* **2001**, 211, 203.
- (50) Yong, Z.; Mata, V.; Rodriguez, A. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 204.
- (51) Gang, M.; Tsuji, M.; Tamaura, Y. *Clays Clay Miner.* **1993**, 41, 731.
- (52) Ding, Y.; Elpay, E. *Chem Eng Sci.* **2000**, 55, 3461.
- (53) Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. E. *Sep Purif Technol.* **2002**, 26, 195.
- (54) Hutson, N. D.; Attwood, B. C. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2008**, 14, 781.
- (55) Reddy, M. K. R.; Xu, Z. P.; Lu, G. Q.; da Costa, J. C. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 7504.
- (56) Reddy, M. K. R.; Xu, Z. P.; Lu, G. Q.; da Costa, J. C. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 2630.
- (57) Auroux, A.; Gervasini, A. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6371.
- (58) Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 13344.
- (59) Lu, H.; Reddy, E. P.; Smirniotis, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3944.
- (60) Phull, H.; Alberti, D.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Budzelaar, H. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5331.
- (61) Tutuiano, M.; Inderwildi, O. R.; Bessler, W. G.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 17484.
- (62) Feng, B.; An, H.; Tan, E. *Energy Fuels* **2007**, 21, 426.
- (63) Lee, S. C.; Chae, H. J.; Lee, S. J.; Choi, B. Y.; Yi, C. K.; Lee, J. B.; Ryu, C. K.; Kim, J. C. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 2736.
- (64) Wu, S. F.; Beum, T. H.; Yang, J. I.; Kim, J. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 7896.
- (65) Wang, Y.; Lin, S.; Suzuki, Y. *Energy Fuels* **2007**, 21, 3317.
- (66) Barker, R. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1973**, 23, 733.
- (67) Barker, R. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1974**, 24, 221.
- (68) Abanades, J. C.; Alvarez, D. *Energy Fuels* **2003**, 17, 308.
- (69) Alvarez, D.; Abanades, J. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5608.
- (70) Lysikov, A. I.; Salanov, A. N.; Okunev, A. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 4633.
- (71) Philipp, R.; Fujimoto, K. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9035.
- (72) Beruto, D.; Botter, R.; Searcy, A. W. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3578.
- (73) Jensen, M. B.; Pettersson, L. G. M.; O. Swang, Olsbye, U. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16774.
- (74) Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* **2004**, 36, 41.
- (75) Nakagawa, K.; Ohashi, T. *Electrochem.* **1999**, 67, 618.
- (76) Fauth, D. J.; Frommell, A.; Hoffman, J. S.; et al. *Fuel Processing Tech.* **2005**, 86, 1503.
- (77) Choi, K. H.; Korai, Y.; Mochida, I. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 924.
- (78) Hwang, K. S.; Lee, Y. H.; Hwangbo, S. *Mater. Sci. Poland* **2007**, 25, 969.
- (79) Nair, B. N.; Yamaguchi, T.; Kawamura, H. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, 87, 68.
- (80) Yi, K. B.; Eriksen, D. Ø. *Separ. Sci. Tech.* **2006**, 41, 283.
- (81) Ochoa-Fernández, E.; Rusten, H. K.; Jakobsen, H. A.; Rønning, M.; Holmen, A.; Chen, D. *Catal. Today* **2005**, 106, 41.
- (82) Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; Chen, D. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1383.
- (83) Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; Chen, D. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6037.
- (84) Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Yu, X.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 434.
- (85) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.*, **2009**, 54, 511.
- (86) Venegas, M. J.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 2407.
- (87) Okumura, T.; Enomoto, K.; Togashi, N.; et al. *J. Ceram. Soc. Japan* **2007**, 115, 491.



- (88) Escobedo-Bretado, M.; Guzmán-Velderrain, V.; Lardizabal-Gutierrez, D.; *Catal. Today* **2005**, 107-108, 863.
- (89) Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Japan* **2004**, 37, 772.
- (90) Essaki, K.; Kato, M.; Uemoto, H.; *J. Mater. Sci.* **2005**, 18, 5017.
- (91) Khomane, R. B.; Sharma, B.; Saha, S.; Kulkarni, B. D. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 3415.
- (92) Kato, M.; Nakagawa, K. *J. Ceram. Soc. Japan* **2001**, 109, 911.
- (93) Kato, M.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R.; Hagiwara, Y. *Inter. J. Appl. Ceram. Tech.* **2005**, 2, 467.
- (94) Kato, M.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Hagiwara, Y.; Kogo, R.; Semba, K.; Hamamura, M. *Key Eng. Mater.* **2006**, 317-318, 81.
- (95) Kato, M.; Yoshikawa, S.; Nakagawa, K. *J. Mater., Sci. Lett.* **2002**, 21, 485.
- (96) Tsumura, N.; Kuramoto, A.; Shimamoto, Y.; Aono, H. Sadaoka, Y. *J. Ceram. Soc. Japan* **2005**, 113, 269.
- (97) Gauer, C.; Heschel, W. *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 2405.
- (98) Rodriguez, M. T.; Pfeiffer, H. *Thermochimica Acta* **2008**, 473, 92-95.
- (99) Yamaguchi, T.; Niitsuma, T.; Nair, B. N.; Nakagawa, K. *J. Mem. Sci.* **2007**, 294, 16.
- (100) Kalinkin, A. M.; Kalinkina, E. V.; Zalkind, O. A.; Makarova, T. I. *Colloid J.* **2008**, 70, 33.
- (101) Kalinkin, A. M.; Kalinkina, E. V.; Zalkind, O. A. *Colloid J.* **2008**, 70, 42.
- (102) Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7171.
- (103) López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; Lardizabal-Gutierrez, D. *Separ. Sci. Tech.* **2004**, 39, 3559.
- (104) Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6520.
- (105) Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Chen, D. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3294.
- (106) Palacios-Romero, L. M.; Pfeifer, H. *Chem. Lett.* **2008**, 37, 862.
- (107) Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeifer, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 193.
- (108) Kato, M.; Essaki, K.; Nakagawa, K.; Suyama, Y.; Terasaka, K. *J. Ceram. Soc. Japan* **2005**, 113, 684.
- (109) Togashi, N.; Okumura, T.; Oh-ishi, K.; *J. Ceram. Soc. Japan* **2007**, 115, 324.
- (110) Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 6919.
- (111) Matsukura Y.; Okumura, T.; Kobayashi R.; Oh-ishi K. *Chem. Lett.* **2010**, 39, 966.
- (112) Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2642.
- (113) Pfeiffer, H.; Vazquez, C.; Lara, V. H.; P. Bosch *Chem. Mater.* **2007**, 19, 922.
- (114) Guzman-Velderrain, V.; Delgado-Vigil, D.; Collins-Martinez, V.; Ortiz, A. L. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2008**, 11, 131.
- (115) Pfeiffer, H. *Advances in CO₂ Conversion and Utilization* **2010**, 1056, 233.
- (116) Ueda S.; Inoue, R.; Sasaki, K.; Wakuta, K.; Ariyama, T. *ISIJ Inter.* **2011**, 51, 530.
- (117) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 9038.
- (118) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, 114, 4535.
- (119) Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2307.
- (120) Lee, S. C.; Kwon, Y. M.; Ryu, C. Y.; Chae, H. J.; Ragupathy, D.; Jung, S. Y.; Lee, J. B.; Ryu, C. K.; Kim, J. C. *Fuel*, **2011**, 90, 1465.
- (121) Park, M.; Zhang, X.; Chung, M.; Less, G. B.; Sastry, A. M. *J. Power Sources*, **2010**, 195, 7904.
- (122) Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 6696.
- (123) Cook, L. P.; Plante, E. R. *Ceram. Trans.* **1992**, 27, 193.
- (124) Kulkarni, N. S.; Besmann, T. M.; Spear, K. E. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91, 4074.
- (125) Marezio, M.; Remeika, J. P. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 3348.
- (126) Dörhöfer, K. *J. Appl. Cryst.* **1979**, 12, 240.
- (127) Robert, B.; Huggins, A. *Electrochimica Acta.* **1977**, 22, 773.
- (128) Follstaedt, D. M.; Biefeld, R. M. *Phys. Rev. B* **1978**, 18, 5928.
- (129) Raistrick, I. D.; Ho, C.; Huggins, R. A. *Mat. Res. Bull.* **1976**, 11, 953.



- (130) Stewner, V. F.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 380, 241.
- (131) Stewner, V. F.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 381, 149.
- (132) Stewner, V. F.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 27, 616.
- (133) Giellisse, P. J. M.; Foster, W. R. *Nature*, **1962**, 195, 4838.
- (134) He, M.; Chen, X. L.; Hu, B. Q.; Zhou, T.; Xu, Y. P.; Xu, T. *J. Solid State Chem.*, **2002**, 165, 187.
- (135) Hill, V. G.; Roy, R.; Osborn, E. F. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1952**, 35, 136.
- (136) Pfeiffer, H.; Knowles, K. M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**, 24, 2433.
- (137) La-Ginestra, A.; Lo-Jacono, M.; Porta, P. *J. Therm. Anal.*, **1972**, 4, 5.
- (138) Handbook of Chemistry and Physics: A ready Reference Book of Chemical and Physical Data, *CRC*, **2008**, 88th ed
- (139) Cruz, D.; Bulbulian, S.; Lima E.; Pfeiffer, H. *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 909.
- (140) Lu, C. H.; Wei-Cheng, L. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1403.
- (141) Antolini, E.; Ferretti, M. *J. Solid State Chem.*, **1995**, 117, 1.
- (142) Inoue, R.; Ueda, S.; Wakuta, K.; Sasaki, S.; Ariyama, T. *ISIJ Int.*, **2010**, 50, 1532.
- (143) Rahaman, M. N. *Ceramic Processing*, Taylor and Francis Group, E. U. A. **2007**.
- (144) Masahiro, K.; Nakagawa, K. *J. Ceram. Soc. Japan*, **2001**, 109, 911.
- (145) Masahiro, K.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R.; Hagiwara, Y. *In. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2005**, 6, 467.
- (146) Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 3838.
- (147) Xian-Sheng, Y.; Shao-Peng, L.; Qin-Hui, Z.; Jian-Guo, Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93, 2837.
- (148) Xiang-Sheng, Y.; Miao, S.; Qin-Hui, Z.; Jian-Guo, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 6593.
- (149) Xian-Sheng, Y.; Qin-Hui, Z.; Jian-Guo, Y. *Inorg. Chem.*, **2011**, 7, 2844.
- (150) Kato, M.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R.; Hagiwara, Y. *Inter. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2005**, 2, 467.
- (151) Olivares-Marín, M.; Drage, T.C.; Maroto-Valer, M. M. *J. Greenhouse Gas Control*, **2010**, 4, 623.
- (152) Seggiani, M.; Puccini, M.; S. Vitolo, S. *Inter. J. Greenhouse Gas Control*, **2011**, doi: 10.1016/j.ijggc.2011.03.003.
- (153) Kang, S. Z.; Wu, T.; Li, X.; Mu, J. *Mater. Lett.*, **2010**, 64, 1404.
- (154) Iwan, A.; Stephenson, H.; Ketchie, W. C.; Lapkin, A. A. *Chem. Eng. J.* **2009**, 146, 249.
- (155) Yin X. S.; Li S. P.; Zhang Q. H.; Yu J. G. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93, 2837.
- (156) Yin X. S.; Li S. P.; Zhang Q. H.; Yu J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 6593.
- (157) Yin X. S.; Zhang Q. H.; Yu J. G. *Inorg. Chem.*, **2011**, 7, 2844.
- (158) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas M. A.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Kluwer academic publishers, Netherlands, **2003**.
- (159) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles Methodology and Applications*, Academic Press, San Diego, **1999**.
- (160) Zuoliang, S.; Weinong, H.; Xue-kui, W.; Yuan-yi, Z. *Natural Resources and Environmental Issues*, **2009**, 15, 41.
- (161) Wen-Tao, Y.; Chun-Yan, Y.; Pei-Hua, M. *Korean J. Chem. Eng.*, **2011**, 28, 703.
- (162) Johnson, R. T.; Biefeld, R. M. *Mat. Res. Bull.*, **1979**, 14, 537.
- (163) Román-Tejeda, A.; Pfeiffer, H. DOI 10.1007/s10973-011-1997-4.
- (164) Can, N.; Ashrit, P. V.; Bader, G.; Girouard, F.; Trqong, V. *J. Appl. Phys.*, **1994**, 76, 4327.
- (165) Thangadurai, V.; Weppner, W.; *Ionics*, **2002**, 8, 281.
- (166) Shannon, R. D.; Taylor, B. E.; English A. D.; Berzins. T. *Electrochim Acta*, **1977**, 22, 783.
- (167) Lima, E.; Valente, J.; Bosch, P.; Lara, V. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 17435.
- (168) Massiot, D.; Bessada, C.; Coutures, J. P.; Taulelle F. *J. Magn. Reson.*, **1990**, 90, 231.



ANEXO

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Es importante mencionar, que gran parte de los resultados de este proyecto doctoral han sido publicados en artículos de revistas internacionales. Además, también se participó en Congresos internacionales.

Artículos en Revistas Internacionales

1. **T. Ávalos-Rendón**, J. Casa-Madrid and H. Pfeiffer, "Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO_2 and Li_5AlO_4): A new option for the CO_2 absorption", *Journal of Physical Chemistry A*, 113 (2009) 6919-6923.
2. **T. Ávalos-Rendón** and H. Pfeiffer, "Evidence of CO_2 chemisorption at high temperature in lithium gallate (Li_5GaO_4)", *Chemistry Letters*, 40 (2011) 504-505.
3. **Tatiana Ávalos-Rendón**, Víctor H. Lara and Heriberto Pfeiffer, "CO₂ Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs (α - and β - Li_5AlO_4)", *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Artículo aceptado DOI 10.1021/ie201616h.
4. J. Ortiz-Landeros, **T. Ávalos-Rendón**, C. Gómez-Yáñez and H. Pfeiffer, "Analysis and perspectives concerning CO_2 chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2011). Artículo aceptado DOI 10.1007/s10973-011-2063-y.

Congresos Internacionales

1. **T. Ávalos-Rendón**, "CO₂ chemisorption properties in the lithium aluminate polymorphs (α - Li_5AlO_4 and β - Li_5AlO_4)", 11th International conference on Carbon dioxide Utilization, Dijon, France. June 27-30, 2011.



-
2. **T. Ávalos-Rendón**, “CO₂ chemisorption properties in the lithium aluminate polymorphs (α -Li₅AlO₄ and β -Li₅AlO₄)”, XX International Materials Research Congress, Cancún, Mexico. August 14-19, 2011.

Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption

Tatiana Ávalos-Rendón, Julio Casa-Madrid, and Heriberto Pfeiffer*[‡]

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

Received: March 19, 2009; Revised Manuscript Received: May 1, 2009

Lithium aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄) were synthesized, characterized, and tested as possible CO₂ captors. LiAlO₂ did not seem to have good qualities for the CO₂ absorption. On the contrary, Li₅AlO₄ showed excellent behavior as a possible CO₂ captor. Li₅AlO₄ was thermally analyzed under a CO₂ flux dynamically and isothermally at different temperatures. These results clearly showed that Li₅AlO₄ is able to absorb CO₂ in a wide temperature range (200–700 °C). Nevertheless, an important sintering effect was observed during the thermal treatment of the samples, which produced an atypical behavior during the CO₂ absorption at low temperatures. However, at high temperatures, once the lithium diffusion is activated, the sintering effect did not interfere with the CO₂ absorption. Eyring's model was used to determine the activation enthalpies of the CO₂ absorption (15.6 kJ/mol) and lithium diffusion (52.1 kJ/mol); the last one is the limiting process.

1. Introduction

In the last 10 years different lithium and sodium ceramics have been tested as possible carbon dioxide (CO₂) captors. These ceramics present a chemisorption reaction with CO₂, producing the respective alkaline carbonate and a residual metal oxide. For example, lithium metazirconate (Li₂ZrO₃) produces Li₂CO₃ and ZrO₂ because of the CO₂ absorption.^{1–3} Into this field, the lithium ceramics most studied until to now are: lithium zirconates (Li₂ZrO₃ and Li₆Zr₂O₇), lithium silicates (Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃), and, more recently, lithium cuprate (Li₂CuO₂), lithium titanate (Li₄TiO₄), and lithium ferrite (LiFeO₂).^{1–13}

Among these materials, two of the most promising lithium ceramics are Li₄SiO₄ and Li₄TiO₄. These ceramics present good kinetic behaviors, and their theoretical CO₂ absorption capacities are the best, 0.73 (Li₄SiO₄) and 0.63 (Li₄TiO₄) g_{CO₂}/g_{ceram.}^{7,10} As can be deduced from previous data, CO₂ absorption capacity depends on the molecular weight of each ceramic. Consequently, the lighter the ceramic is, the higher the CO₂ absorption capacity would be. On the basis of this idea, lithium aluminates would present advantages over other lithium ceramics, even silicates, which were the lighter ceramics tested until now.

Lithium aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄) have been used for different applications. LiAlO₂ has been proposed as a breeder ceramic into the fusion reactors, a solid electrolyte for lithium batteries, and ceramic carrier material in the fabrication process of electrolyte tiles for molten carbonate fuel cells, among other applications.^{14–18} However, there is almost no information about Li₅AlO₄. There are only a few papers in which Li₅AlO₄ has been synthesized and tested for some electrical applications.^{19–21} Li₅AlO₄ ceramic presents two different crystal polymorphs α-Li₅AlO₄ and β-Li₅AlO₄, where both polymorphs have orthorhombic crystal structures.^{22,23}

If lithium aluminates were able to absorb CO₂, then following reactions may occur



The reactions proposed above are presented assuming that CO₂ is absorbed through the same mechanism observed for other lithium ceramics^{24–26} in which lithium aluminates react to produce lithium carbonate in addition to a residual oxide, Al₂O₃. The theoretical CO₂ absorption capacities for LiAlO₂ and Li₅AlO₄ are 0.33 and 0.87 g_{CO₂}/g_{ceramic}, respectively. Li₅AlO₄ has a very high theoretical CO₂ absorption capacity in comparison with that of the other lithium ceramics (Figure 1). In fact, only lithium oxide (Li₂O) possesses a higher theoretical capacity (1.46 g_{CO₂}/g_{Li₂O}) with the disadvantages of its high reactivity and corrosive characteristics.

Therefore, the aim of this work was to study and demonstrate whether LiAlO₂ and Li₅AlO₄ are able to capture CO₂ by a mechanism similar to that reported previously for other lithium ceramics. Special attention was given to Li₅AlO₄ because of its high theoretical CO₂ absorption capacity, which is mainly caused by its high Li/Al molar ratio equal to 5, and the fact that aluminum is a lighter atom than any other element tested, such as zirconium, copper, or even silicon.

2. Experimental Section

LiAlO₂ and Li₅AlO₄ were synthesized by solid state reaction using, in both cases, lithium oxide (Li₂O, Aldrich) and aluminum oxide (Al₂O₃, Aldrich). Initially, reagents were mixed mechanically and then heat-treated under different conditions. Whereas LiAlO₂ powders were thermally treated at 900 °C for 6 h, Li₅AlO₄ powders were heated at 900 °C for 24 h with two intermediate milling processes. To improve the synthesis of both lithium aluminates, 10 wt % of lithium excess was used because of the high tendency of lithium to sublimate.²⁴

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained from a diffractometer (Bruker AXS, D8 Advance) coupled to a copper anode X-ray tube. Compounds were identified conventionally

* Corresponding author. Tel: +52 (55) 5622 4627. Fax: +52 (55) 5616 1371. E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx.

[‡] Member of the American Chemistry Society.

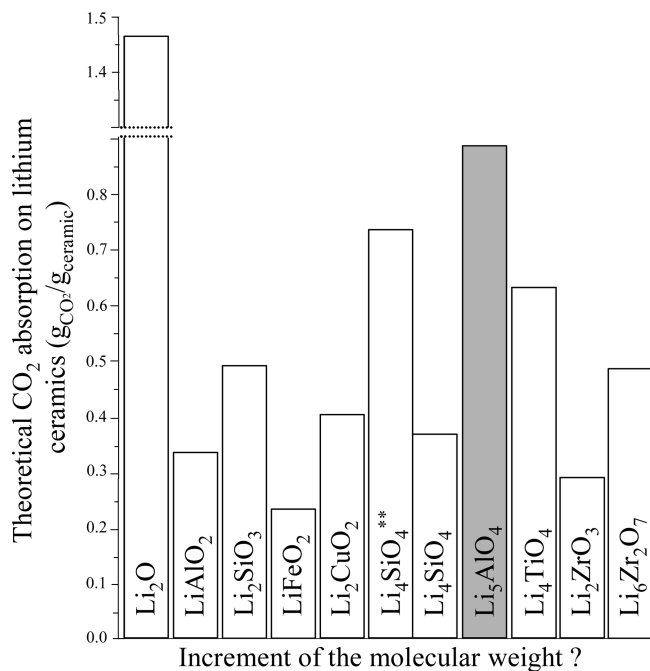


Figure 1. Comparison of the maximum theoretical CO₂ absorption capacities of different lithium ceramics. Li₄SiO₄** and Li₄SiO₄ represent the CO₂ absorption capacities, assuming a total and half lithium conversion to Li₂CO₃, respectively.

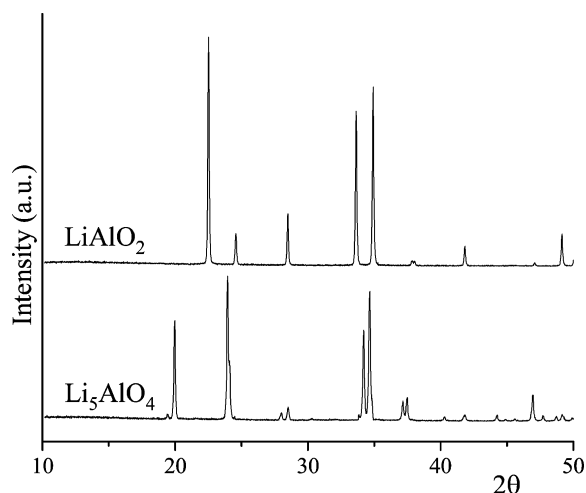


Figure 2. XRD patterns of the LiAlO₂ and Li₅AlO₄ powder samples.

by the corresponding Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS) files. We determined the particle size and morphology by scanning electron microscopy using a Stereoscan 440, Leica-Cambridge microscope. The samples were covered with gold to avoid the lack of electrical conductivity, and the particle size was determined using standard procedures. Finally, different thermal analyses were performed in a Q500HR equipment from TA Instruments. Initially, a set of samples was heat-dynamically treated with a heating rate of 5 °C/min from room temperature to 850 °C in a CO₂ flux (Praxair, grade 3.0). Then, Li₅AlO₄ sample was tested isothermally at different temperatures in the same CO₂ flux.

3. Results and Discussion

Figure 2 shows the XRD patterns of both lithium aluminates, Li₅AlO₄ and LiAlO₂. In both cases, the diffraction patterns fitted to their respective JCPDS files: 70-0432 for Li₅AlO₄ and 18-

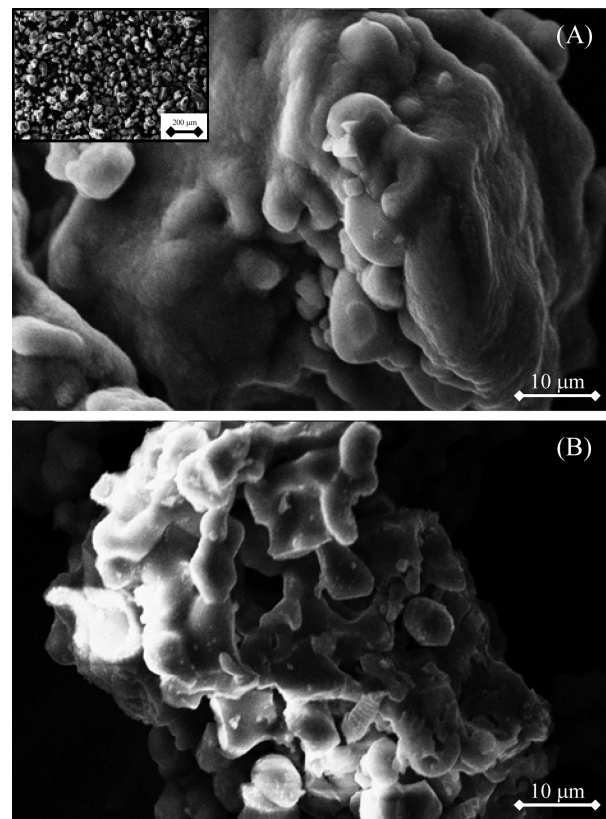


Figure 3. Scanning electron micrographs of the (A) Li₅AlO₄ and (B) LiAlO₂ samples. The rectangle inset shows a general view of the sample powders.

0714 for LiAlO₂. Therefore, both ceramics could be considered to be pure materials, at least at the XRD detection level. Then, particle size and morphology of the samples were obtained by SEM. Figure 3 shows the micrographs of Li₅AlO₄ and LiAlO₂. Li₅AlO₄ presented a particle size average of 60 μm, where the particle size was determined by standard procedures (inset of Figure 3A). These particles seemed to be highly sintered dense agglomerates, where their surface did not present any kind of texture (Figure 3A). This morphology can be merely explained by the high and long thermal treatment, in addition to the high lithium mobility, which tends to propitiate high sintering levels. A similar effect could be established for the LiAlO₂ sample in which the average particle size was equal to 50 μm. Perhaps the only difference observed on LiAlO₂ is that these particles seemed to be slightly less sintered (Figure 3B). Again, it can be explained by the shorter thermal-treatment time and lower lithium quantities present in the sample.

Once Li₅AlO₄ and LiAlO₂ were characterized, these materials were thermally treated under a CO₂ flux to analyze whether they were able to act as CO₂ captors. Figure 4 presents the dynamic thermograms of LiAlO₂ and Li₅AlO₄ into a CO₂ flux. It is more than evident that both ceramics presented very different behaviors. LiAlO₂ practically did not absorb CO₂. This ceramic was able to increase its weight percentage by only 0.13 wt % between 540 and 830 °C. This may be explained by its high thermal stability and its high dense structure.

However, Li₅AlO₄ presented a very high CO₂ absorption. It is clear that two different sorption processes took place; the first one between 200 and 380 °C and a second one between 590 and 750 °C. Although this kind of thermal trend has already been observed for other lithium ceramic, for example Li₂CuO₂,^{9,27} it is not the most common behavior among the lithium ceramics,

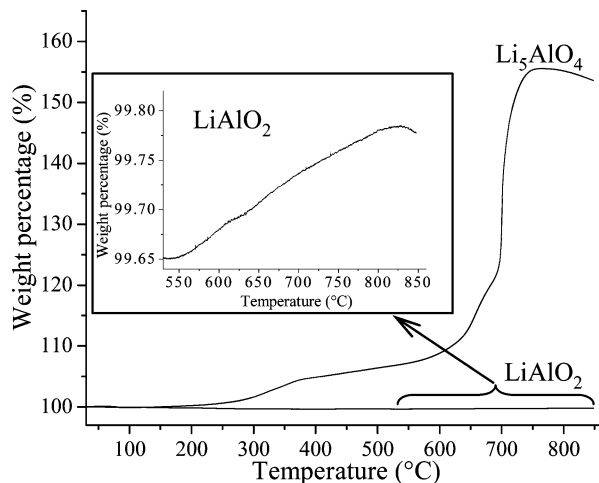


Figure 4. Dynamic thermogravimetric curves of Li₅AlO₄ and LiAlO₂ in a CO₂ flux. The rectangular inset shows an enlargement of the LiAlO₂ thermogram, 530–880 °C.

where the absorption is produced in just one step.^{4,11} In other words, the superficial and bulk absorption processes are not distinguishable on lithium ceramics. Nevertheless, in the Li₂CuO₂ case, the whole absorption process was divided into two thermal steps: Initially, at low temperatures, a superficial reaction is produced. At this moment, an external lithium carbonate and residual oxide shell are formed over the surface of the ceramic particles, inhibiting the CO₂ absorption process. Then, when the temperature is increased and the lithium diffusion is activated, the reaction continues through the bulk of the ceramic, completing the CO₂ chemisorption.^{9,27} For Li₅AlO₄, a similar behavior could be described. The superficial reaction takes place between 200 and 380 °C, where the sample increased its weight by 4.5 wt %. Then, an increment of weight, equal to 3.8 wt % (8.3 wt % in total), was observed between 380 and 590 °C. In this temperature range, CO₂ absorption is highly controlled by the diffusion process, considering that the Li₂CO₃ external shell has already been formed during the first process. Finally, between 580 and 750 °C, the lithium diffusion is activated, and the process is completed through the bulk of the particles. In this case, the weight increased by 47.2 wt % (55.5 wt % in total). In addition, it can be observed in Figure 4 that at temperatures higher than 780 °C, the CO₂ desorption process began.

To analyze the CO₂ absorption process on Li₅AlO₄ further, different isothermal experiments were performed (Figure 5). At the lowest temperature (250 °C), the isothermal showed an exponential behavior, which had not reached the plateau after 4 h, and it absorbed 3.35 wt %. Then, samples treated at 300 and 350 °C presented the same exponential behavior, increasing their weights by 3.7 and 4.22 wt %. Then, the sample treated at 400 °C presented an atypical behavior. Although this sample showed a fast CO₂ absorption at short times (in comparison with the previous isotherms), the final absorption was smaller than that observed for the samples heat treated at 300 and 350 °C. The same effect, but more dramatically, was observed for the sample heat treated at 450 °C, where the sample increased its weight by only 0.65 wt %. This atypical behavior has been reported for the CO₂ absorption on other alkaline ceramics such as Na₂ZrO₃ and Li₂CuO₂.^{27,28} This behavior has been associated with a sintering process produced during the heating of the samples, which produces an important decrement of the surface area. This phenomenon is usually observed at low temperatures because once the diffusion process is activated, sintering and

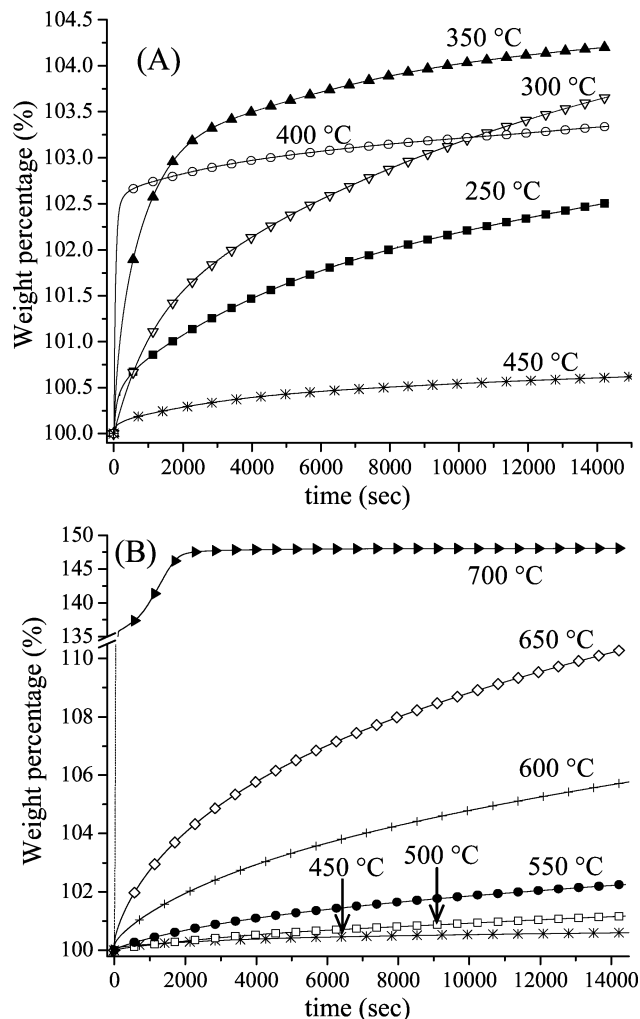


Figure 5. Isotherms of CO₂ absorption on Li₅AlO₄ at different temperatures into a flux of CO₂. (A) Isotherms obtained between 250 and 450 °C. (B) Isotherms obtained between 450 and 700 °C.

surface area are not preponderant factors on the CO₂ absorption. Therefore, in the isothermal analyses at 500, 550, 600, and 650 °C, the weight gained increased again, absorbing more CO₂ as a function of the temperature (Figure 5B). This means that although the sintering effect must be produced in those samples, the lithium diffusion was activated. Finally, the behavior presented at 700 °C should be pointed out, where the quantity and rate of the CO₂ absorption were very high and fast, presenting a totally different isothermal shape. In the first 3 min, the sample absorbed 35.7 wt %. Then, the absorption rate, between 3 and 30 min, decreased, getting a CO₂ maximum total absorption of 47.8 wt %. After that time, the isotherm reached the plateau. This means that in the first few minutes, the CO₂ absorption efficiency reached 53.7%, and after 30 min, the maximum efficiency under these thermal conditions, 68.5%, was obtained.

These results clearly show that the sintering process affects CO₂ absorption on Li₅AlO₄. Therefore, to corroborate and eliminate the presence of this effect, a second set of isotherms was performed. In this case, all of the Li₅AlO₄ samples were initially heated to 675 °C at 100 °C/min with a subsequent isothermal treatment of 60 min. Then, each sample was cooled to its respective isothermal temperature for the CO₂ absorption. All of these procedures were carried out under an inert atmosphere (N₂). Once the sample reached the corresponding temperature, the flux gas was switched from N₂ to CO₂ and the

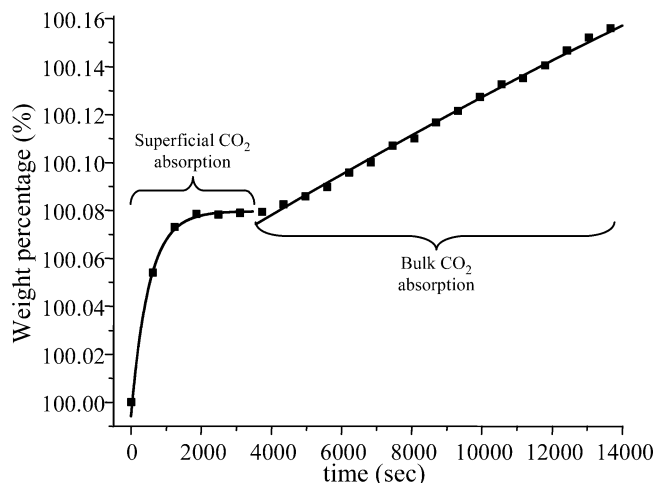


Figure 6. CO₂ absorption isotherm of Li₅AlO₄ at 350 °C after a sintering process at 675 °C.

isothermal experiments were performed. As could be expected, all of the isothermals followed the typical behavior. In other words, the CO₂ absorption on Li₅AlO₄ increased as a function of the temperature.

The isotherms performed at the lowest temperatures (300, 350, and 400 °C) clearly showed the presence of two different processes (Figure 6). Initially, during the first 3000 s, CO₂ is absorbed only over the surface. Then, at larger times, the absorption occurred on the bulk, although the total quantity of CO₂ absorbed over time is very poor. In fact, the only difference among these three samples is that the total CO₂ absorbed slightly increased progressively as a function of the temperature (0.15, 0.16, and 0.57 wt % for 300, 350, and 400 °C, respectively). The behavior and the quantity of CO₂ absorbed are very different than those observed when the samples were not previously sintered. In these cases, as Li₅AlO₄ powders were sintered, their surface area must have dramatically decreased, reducing the possibility of CO₂ reacting with the surface, and because the lithium diffusion is very slow at those temperatures, the final CO₂ absorbed decreased.

However, all other isotherms performed at higher temperatures (450, 500, 550, 600, 650, and 675 °C) presented an exponential typical behavior. In these cases, samples increased their weights from 0.88 (450 °C) to 34.2 wt % (675 °C) after 4 h. These results are presented in Figure 7. Additionally, it is clearly evident that CO₂ absorption at short times was dramatically increased as a function of the temperature. However, the isothermal slopes became almost the same in long time periods. It can be explained as follows: in short time periods, the increase in weight depends on the CO₂ absorption reaction, whereas in long time periods, it depends on the lithium diffusion.

To prove these qualitative observations, we fitted all isotherms to simple (300–400 °C) or double (450–675 °C) exponential models because there are two different processes taking place: the CO₂ absorption and the lithium diffusion. In the first three samples, the isotherms were divided and adjusted to a simple exponential model, whereas in the other cases, a double exponential model was used because the reaction and diffusion processes were undistinguished. From these results, it was possible to obtain two different constant values, k_1 and k_2 , which represent the kinetic constant values of the CO₂ absorption and lithium diffusion, respectively. Table 1 shows the different parameters obtained from the isotherms. From these data, it can be seen that CO₂ absorption constants (k_1) are at least one order of magnitude higher than lithium diffusion constants (k_2). In

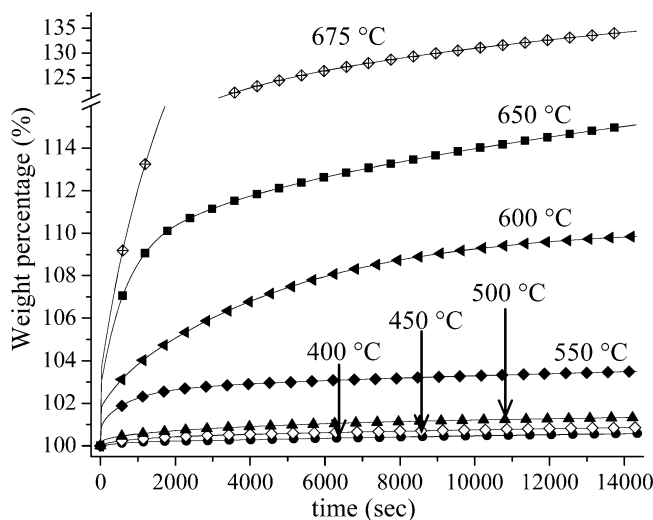


Figure 7. Isotherms of CO₂ absorption on Li₅AlO₄ at different temperatures (400 to 675 °C) in a flux of CO₂ after a sintering process at 675 °C.

TABLE 1: Kinetic Parameters Obtained from Li₅AlO₄ Isotherms Fitted to Exponential Models

| temp (°C) | k_1 (1/s) | k_2 (1/s) |
|------------------|-------------|-------------------------|
| 300 ^a | 0.00073 | 6.7802×10^{-6} |
| 350 ^a | 0.00097 | 5.2696×10^{-6} |
| 400 ^a | 0.00092 | 1×10^{-5} |
| 450 | 0.00116 | 2×10^{-5} |
| 500 | 0.00175 | 3×10^{-5} |
| 550 | 0.00153 | 8×10^{-5} |
| 600 | 0.00276 | 2.7×10^{-4} |
| 650 | 0.00257 | 2.7×10^{-4} |
| 675 | 0.00736 | 6.8×10^{-4} |

^a Isotherms fragmented and fitted to a simple exponential model. All other isotherms were fitted to a double exponential model.

other words, the limiting step of the total process is the lithium diffusion. Additionally, CO₂ absorption and diffusion constant values were enhanced as a function of the temperature, as was already qualitatively described in Figures 6 and 7. In both cases, the processes were improved by one (k_1) or two (k_2) orders of magnitude, increasing the temperature from 300 to 675 °C.

If both processes, CO₂ absorption (k_1) and lithium diffusion (k_2), follow a linear trend as a function of temperature, then the gradients of these best fit lines should fit the Eyring's model. These results are illustrated in Figure 8. It is clear that plots of $\ln(k/T)$ versus $1/T$ describe linear trends, fitting Eyring's model. Therefore, the activation enthalpies (ΔH) of the two different processes could be determined. The ΔH values obtained were 15.6 kJ/mol for CO₂ absorption and 52.1 kJ/mol for lithium diffusion. Therefore, this result clearly shows that lithium diffusion on Li₅AlO₄ is more dependent on temperature in comparison to the CO₂ absorption. It is very clear that lithium diffusion is the limiting step in the whole temperature range, although it is highly activated as a function of the temperature in comparison with the CO₂ absorption process.

4. Conclusions

Lithium aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄) were synthesized by solid state reaction and then characterized by XRD and SEM. In both cases, pure materials were obtained, and they presented a considerably large particle size. Then, during the dynamic thermal analyses, both ceramics presented very different behaviors for the CO₂ absorption. Whereas LiAlO₂ practically did

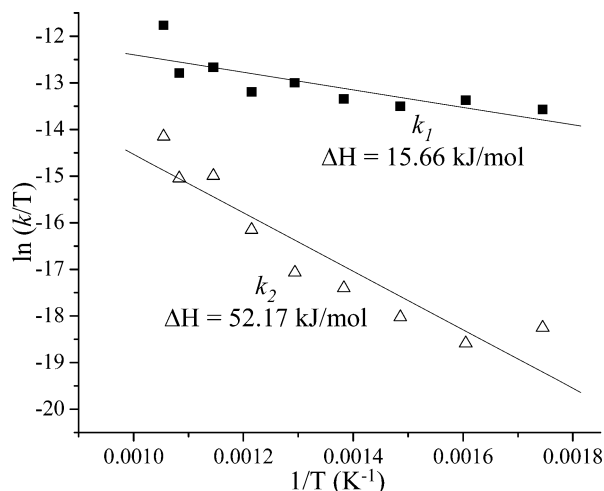


Figure 8. Eyring's plots for the rate constants of CO₂ absorption (k_1) and lithium diffusion (k_2).

not absorb CO₂ at all, Li₅AlO₄ presented a high CO₂ absorption. Li₅AlO₄ absorbed CO₂ in a wide temperature range from 200 to 700 °C, but it sintered as a function of temperature. At low temperatures, the CO₂ absorption decreased because of the sintering effect, which implies a reduction of the surface area. However at high temperatures, this phenomenon was not observed because lithium diffusion was activated.

To avoid the sintering effect and to perform a kinetic analysis, a different set of samples was homogeneously sintered before the isothermal experiments were carried out. All of these isotherms were fitted to exponential models, which described two different processes: the CO₂ absorption reaction and the lithium diffusion from the core of the particles to the surface. It could be determined that the diffusion process is the limiting step of the whole process. Additionally, the ΔH values obtained for the CO₂ absorption and lithium diffusion processes were 15.6 and 52.1 kJ/mol, respectively. This means that lithium diffusion is more dependent on the temperature.

Last but not least, it has to be mentioned that aluminum is a lighter element in comparison with the other elements used as structural ceramics for this application, for example silicates (Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃), cuprates (Li₂CuO₂), zirconates (Li₂ZrO₃ and Li₆Zr₂O₇), or titanates (Li₄TiO₄). Therefore, because Li₅AlO₄ has the best theoretical CO₂ chemisorption capacity per gram of ceramic among the lithium ceramics and because of the results obtained, Li₅AlO₄ may become an important case of study as a CO₂ captor.

Acknowledgment. This work has been performed into the PUNTA IMPULSA-UNAM framework, and it was financially

supported by the projects 23418-CONACYT-SEMARNAT, 99102-CONACYT, and IN100609-PAPIIT-UNAM. We thank L. Baños and E. Fregoso for technical help.

References and Notes

- Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Yu, X.; Grande, T.; Chen, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 434–442.
- Hwang, K. S.; Lee, Y. H.; Hwangbo, S. *Mater. Sci. Poland* **2007**, *25*, 969–975.
- Yi, K. B.; Eriksen, D. Ø. *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*, 283–296.
- Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1344–1346.
- Rodríguez, M. T.; Pfeiffer, H. *Thermochim. Acta* **2008**, *473*, 92–97.
- Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1704–1710.
- Togashi, N.; Okumura, T.; Oh-ishi, K. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, *115*, 324–328.
- Kato, M.; Essaki, K.; Nakagawa, K.; Suyama, Y.; Terasaka, K. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2005**, *113*, 684–686.
- Palacios-Romero, L. M.; Pfeiffer, H. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 862–863.
- Escobedo-Bretado, M.; Guzmán-Velderrain, V.; Lardizabal-Gutiérrez, D.; Collins-Martínez, V.; Lopez-Ortiz, A. *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 863–867.
- Essaki, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Mater. Sci.* **2005**, *18*, 5017–5019.
- Kalinkina, A. M.; Kalinkina, E. V.; Zalkind, O. A.; Makarova, T. I. *Colloid J.* **2008**, *70*, 33–41.
- Yamaguchi, T.; Niitsuma, T.; Nair, B. N.; Nakagawa, K. *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 16–21.
- Johnson, C. E.; Hollenberg, G. W. *J. Nucl. Mater.* **1981**, *103*, 547–556.
- Oda, T.; Oya, Y.; Tanaka, S.; Weber, W. J. *J. Nucl. Mater.* **2007**, *367*, 263–268.
- Sundaram, N. T. K.; Subramania, A. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4987–4993.
- Li, T. K.; Ng, D. H. L. *Mater. Sci. Eng., A* **2007**, *445–446*, 652–656.
- Ribeiro, R. A.; Silva, G. G.; Mohallem, N. D. S. *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, *62*, 857–864.
- Andreev, O. L.; Zelyutin, G. V.; Martemyanova, Z. S.; Batalov, N. N. *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 177–179.
- Follstaedt, D. M.; Biefeld, R. M. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 5928–5937.
- La-Ginestra, A.; Lo-Jacono, M.; Porta, P. *J. Therm. Anal.* **1972**, *4*, 5–17.
- Stewner, F.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *380*, 241–243.
- Hoppe, R.; König, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 211–217.
- Pfeiffer, H.; Knowles, K. M. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 2433–2443.
- Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2307–2310.
- Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y. S. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4377–4385.
- Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 193–198.
- Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6520–6525.

JP902501V

Evidence of CO₂ Chemisorption at High Temperature in Lithium Gallate (Li₅GaO₄)

Tatiana Ávalos-Rendón and Heriberto Pfeiffer*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, México DF, Mexico

(Received February 3, 2011; CL-110097; E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx)

Li₅GaO₄ was tested as a possible CO₂ captor. Li₅GaO₄ was synthesized by solid-state reaction, structurally characterized, and then thermally treated under a CO₂ flow, from 30 to 900 °C, having the highest CO₂ chemisorption at around 709 °C. The results clearly showed that Li₅GaO₄ is able to trap CO₂ chemically in two different steps. The CO₂ quantity trapped was equal to 8.9 mmol g⁻¹, which is considerably high in comparison to other ceramics.

The increase of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere is claimed to be one of the major contributors to the greenhouse effect and will result in serious global warming issues, such as melting icebergs in the polar regions, hotter summer and winters never seen before, all of them due to the global increment of temperature.¹⁻³

In that sense, in the last years, different lithium ceramics have been proposed as possible CO₂ captors.⁴⁻¹⁰ Among all these ceramics, Li₄SiO₄, Li₄TiO₄, Li₆Zr₂O₇, and Li₅AlO₄, seem to have the best theoretical and experimental CO₂ capture efficiencies.^{7,8,10-15} In fact, in a recent paper Ávalos-Rendón et al.¹¹ proposed Li₅AlO₄ as a new CO₂ captor, and the results presented in that paper showed the highest experimental CO₂ absorption reported in the literature, up to now, for this kind of materials, 16.4 mmol g⁻¹ (maximum CO₂ theoretical capacity, 19.8 mmol g⁻¹).

On the other hand, lithium gallate (Li₅GaO₄) has been scarcely studied, and it has been mainly tested as a lithium ion conductor.^{16,17} Additionally, it has to be pointed out that Li₅GaO₄ and Li₅AlO₄ are isostructural materials. It is important, as Li₅AlO₄ has been shown to be one of the best possible CO₂ captor ceramics.¹¹ Both ceramics have orthorhombic phases, where the cell parameters varied from 9.173, 9.094, and 9.202 Å to 9.087, 8.947, and 9.210 Å for Li₅GaO₄ and Li₅AlO₄, respectively.^{18,19} Therefore, based on the high lithium content of Li₅GaO₄ and the fact that it is an isostructural material with Li₅AlO₄, the aim of this work was to study and demonstrate if Li₅GaO₄ is able to capture CO₂, through a similar mechanism to that reported previously for other lithium ceramics.

Li₅GaO₄ was synthesized by solid-state reaction using gallium oxide (Ga₂O₃, Aldrich) and lithium oxide (Li₂O, Aldrich) as reagents, where 30 wt% excess lithium oxide was used to prevent lithium sublimation. If this excess lithium was not added or added in smaller quantities, the Li₅GaO₄ was not correctly synthesized (see Supporting Information²⁷). Powders were mechanically mixed and pressed. Then, a pellet was thermally treated at 500 °C for 24 h. Finally, the sample pellet was air-cooled and pulverized.

Figure 1 shows the XRD patterns of the Li₅GaO₄ sample synthesized by solid-state reaction and the same sample after the CO₂ chemisorption process (the second pattern is described

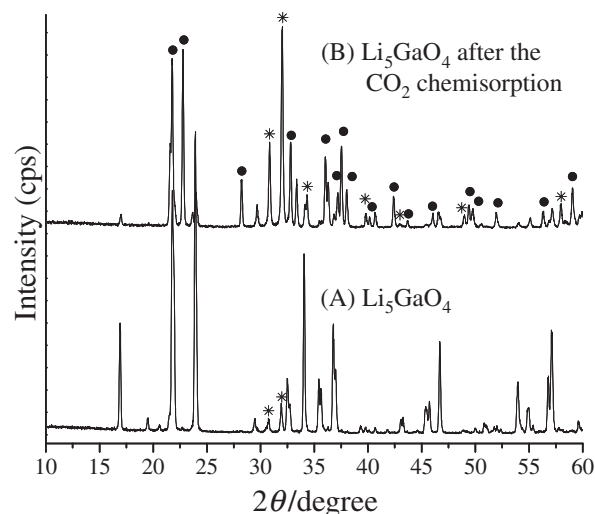
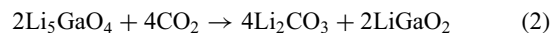
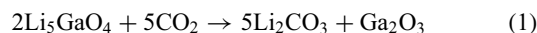


Figure 1. XRD patterns of the Li₅GaO₄ sample (A) and the Li₅GaO₄ sample after the CO₂ chemisorption process (B). Peaks labeled as * and ● correspond to Li₂CO₃ (87-0728 JCPDS card) and LiGaO₂ (72-1640 JCPDS card) compounds, respectively.

later). As it can be seen, Li₂CO₃ was detected as a secondary phase (<8%). In fact, the presence of Li₂CO₃ may indicate certain reactivity between the Li₅GaO₄ and CO₂ or the reaction of the Li₂O added in excess, as lithium carbonate was not used as reagent, and it must be produced due to the CO₂ capture of Li₅GaO₄ from the environment. In addition, the N₂ adsorption-desorption isotherm was obtained, and then the surface area of this sample was estimated using the BET model. The surface area was equal to 1 m² g⁻¹. Although the surface area is considerably small, it is comparable with the other surface areas presented by different lithium ceramics used for CO₂ capture, where the surface areas usually do not exceed 3 m² g⁻¹.^{20,21}

Once the Li₅GaO₄ was characterized, the material was thermally treated under a CO₂ flow to analyze if this material can function as CO₂ captor (CO₂ flow used was equal to 60 mL min⁻¹). If Li₅GaO₄ were able to react with CO₂, one of the following reactions may occur:



where the reaction would be similar to those observed for other lithium ceramics,^{7,10-12} in which lithium carbonate is produced in addition to a residual compound, Ga₂O₃ or LiGaO₂ in these cases. For this reaction, the maximum theoretical CO₂ capacity on Li₅GaO₄ corresponds to 14.8 (reaction 1) or 11.8 mmol g⁻¹ (reaction 2). These are smaller CO₂ absorption capacities, in comparison to the isostructural aluminium ceramic (Li₅AlO₄).

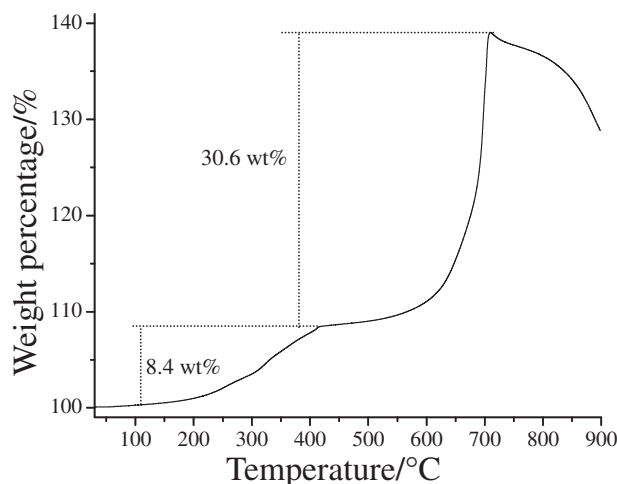


Figure 2. Dynamic thermogram analysis of the Li_5GaO_4 sample in a CO_2 flow.

Of course, this variation is simply due to the mass differences between the metal structural elements, gallium and aluminium. Therefore, the CO_2 absorption capacity of Li_5GaO_4 can be considered high among lithium ceramics and among other materials proposed for CO_2 capture.^{11,22}

Figure 2 presents the Li_5GaO_4 dynamic thermogram, where it is very clear that two different processes took place. First, between 112 and 418 °C an initial weight increment of 8.4 wt% was produced. Then, the thermogram presented a very slight increment of weight, until 568 °C, where a remarkable increment of weight was produced. Between 568 and 709 °C the sample gained 30.6 wt%. Then, the total final increment observed was equal to 39 wt%.

According to this result, Li_5GaO_4 seems to capture CO_2 in a very similar way to that observed for other lithium ceramics (Li_2O , Li_5AlO_4 , Na_2ZrO_3 , and Li_2CuO_2) presenting this reaction mechanism.^{6,11,12,23,24} First, at low temperatures, a superficial reaction is produced. At this moment, an external lithium carbonate shell is formed over the surface of the ceramic particles. Then, when the temperature is increased sufficiently and the alkaline diffusion is activated, in this case lithium, the reaction continues through the bulk of the material, completing the CO_2 capture. For Li_5GaO_4 , an identical reaction mechanism can be described. The superficial reaction corresponds to the first increment of weight observed between 112 and 418 °C. Later, at temperatures equal or higher than 568 °C the lithium diffusion should be activated and the process continued through the Li_5GaO_4 bulk. Finally, it can be seen in Figure 2 that at temperatures higher than 715 °C, the desorption process is activated. This is in good agreement with the Li_2CO_3 melting point (720 °C). In order to corroborate the reaction mechanism, the Li_5GaO_4 sample after CO_2 capture was characterized by XRD (Figure 1B). As it can be seen, different compounds were detected; Li_2CO_3 , LiGaO_2 , and Li_5GaO_4 . This result confirms that CO_2 is being trapped chemically, producing Li_2CO_3 and LiGaO_2 as products. Therefore, the reaction mechanism must correspond to that proposed in reaction 2.

Summarizing, Li_5GaO_4 was synthesized and characterized. Then, the CO_2 absorption capacity was evaluated dynamically in a thermobalance with a CO_2 flow. The results clearly showed

that Li_5GaO_4 would be considered as an alternative for CO_2 absorption. Li_5GaO_4 absorbs CO_2 in a wide range of temperatures, and the final weight increment observed in this sample was equal to 39 wt%, which corresponds to a CO_2 capture of 8.9 mmol g^{-1} . If this material is compared to other lithium ceramics, only Li_5AlO_4 has presented a higher experimental CO_2 absorption.¹¹ On the other hand, if these results are compared with the CO_2 absorption reported for other inorganic materials,^{22,25,26} such as hydrotalcites, activated carbons, earth-alkaline oxides (CaO mainly), zeolites, and organic-inorganic hybrids, it is still a good result. In general, activated carbons, zeolites, and organic-inorganic hybrid materials adsorb CO_2 between 200 and 400 °C, having the best efficiencies of ca. 6 mmol g^{-1} . Hydrotalcites absorb CO_2 at higher temperatures (450–800 °C), but their efficiencies are very poor, 2 mmol g^{-1} maximum. Finally, CaO is one of the best CO_2 captors (theoretical capacity, 17.8 mmol g^{-1}). It absorbs CO_2 between 400 and 880 °C, and the experimental efficiency has reached up to 12 mmol g^{-1} .

This work was financially supported by the projects 179-2009 ICYT-DF and IN100609-PAPIIT. Furthermore, T. Ávalos-Rendón thanks CONACYT for financial support.

References and Notes

- 1 S. Pacala, R. Socolow, *Science* **2004**, *305*, 968.
- 2 G. Puxty, R. Rowland, A. Allport, Q. Yang, M. Bown, R. Burns, M. Maeder, M. Attalla, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 6427.
- 3 C. S. Song, *Catal. Today* **2006**, *115*, 2.
- 4 K. Nakagawa, T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1344.
- 5 K.-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 924.
- 6 L. M. Palacios-Romero, H. Pfeiffer, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 862.
- 7 H. Pfeiffer, P. Bosch, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1704.
- 8 X.-S. Yin, M. Song, Q.-H. Zhang, J.-G. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6593.
- 9 E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande, D. Chen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6037.
- 10 B. N. Nair, R. P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 511.
- 11 T. Ávalos-Rendón, J. Casa-Madrid, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6919.
- 12 H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2307.
- 13 N. Togashi, T. Okumura, K. Oh-ishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, *115*, 324.
- 14 M. Kato, K. Nakagawa, K. Essaki, Y. Maezawa, S. Takeda, R. Kogo, Y. Hagiwara, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2005**, *2*, 467.
- 15 C. Gauer, W. Heschel, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 2405.
- 16 T. Esaka, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* **1986**, *21*, 255.
- 17 A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics* **1997**, *104*, 1.
- 18 F. Stewner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *380*, 241.
- 19 F. Stewner, R. Hoppe, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1971**, *27*, 616.
- 20 V. L. Mejía-Trejo, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7171.
- 21 R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4535.
- 22 S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796.
- 23 I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6520.
- 24 Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-ishi, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 966.
- 25 Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 42.
- 26 D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 6058.
- 27 Supporting Information is available electronically on the CSJ-Journal Web site, <http://www.csj.jp/journals/chem-lett/index.html>.

CO₂ Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs (α - and β -Li₅AlO₄)

Tatiana Ávalos-Rendón,[†] Víctor H. Lara,[‡] and Heriberto Pfeiffer*[†]

[†]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, CP 04510, México D.F., Mexico

[‡]Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. Michoacán y la Purísima, Del. Iztapalapa, C.P. 09340, México D.F., Mexico

ABSTRACT: The α - and β -Li₅AlO₄ polymorphs were synthesized using a solid-state reaction. The polymorphs were then characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray thermodiffraction (XRTD), and N₂ adsorption. To determine the CO₂ chemisorption capacity, the lithium aluminate polymorphs were analyzed thermogravimetrically in the presence of a CO₂ flux. In addition, a cyclability study was performed on these ceramic materials. Although the results appear very similar for the two phases, α -Li₅AlO₄ exhibits a better CO₂ chemisorption performance. The cyclic performance tests indicate that both materials exhibit a gradually reduced chemisorption capacity after multicycle processes. However, even after many cycles, the chemisorption capacity is considerably high in comparison to other lithium ceramics tested as CO₂ absorbents.

1. INTRODUCTION

Carbon dioxide (CO₂) is a major anthropogenic greenhouse gas, which causes global warming and climate change. The rapid increase in Earth's population over the last few decades, combined with an improvement in the quality of life, are directly related to the dramatic increase in the concentration of man-made CO₂, as both are related to the production and consumption of energy primarily obtained from fossil fuels.^{1–3} To mitigate the impact of greenhouse gases, it is critical to trap CO₂ from fossil fuel power plants. The first step in carbon sequestration is the CO₂ capture from flue gas.^{3–6} To this end, a variety of lithium ceramics have been tested as possible CO₂-capturing materials.^{7–48}

Among these ceramics, lithium aluminates (LiAlO₂ and β -Li₅AlO₄) were recently tested as possible CO₂-capturing materials.⁴⁹ Although LiAlO₂ was unable to chemisorb CO₂, β -Li₅AlO₄ is able to capture CO₂ by a mechanism similar to the one reported for other lithium ceramics. Additionally, Li₅AlO₄ appears to be one of the best options as a CO₂-capturing material because of its high theoretical CO₂ chemisorption capacity due to its Li/Al molar ratio of 5 and the fact that aluminum is lighter than any other element tested, including zirconium, copper, and even silicon. The maximum CO₂ chemisorption capacity of β -Li₅AlO₄ is 19.77 mmol/g, assuming that five lithium atoms react with CO₂ to produce Li₂CO₃. It should also be noted that β -Li₅AlO₄ is able to chemisorb CO₂ over a wide range of temperatures (200–700 °C).⁴⁹ Therefore, because β -Li₅AlO₄ has the best CO₂ chemisorption capacity per gram among various lithium ceramics, Li₅AlO₄ is an important case of study as a CO₂ chemisorbent.

Two Li₅AlO₄ polymorphs have been identified—the α - and β -Li₅AlO₄—and detailed structural analyses have been performed.^{50,51} The low temperature phase (α -Li₅AlO₄) transforms into a high temperature phase (β -Li₅AlO₄) at approximately 780 °C.⁵² These structures are ordered

derivatives of the antifluorite (Li₂O) structure with vacancies that occupy distinct lattice positions and can be formulated as Li₅V₂AlO₄, where V represents a vacancy.^{53,54} The α -Li₅AlO₄ phase crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca* with *a* = 9.087, *b* = 8.947, and *c* = 9.120 Å, with *Z* = 8. In contrast, the β -Li₅AlO₄ phase crystallizes in the orthorhombic space group *Pmmn* with *a* = 6.420, *b* = 6.302, and *c* = 4.620 Å, where *Z* = 2.^{50,51} In both polymorphs, the metallic atoms (Li and Al) and the vacancies occupy tetrahedral sites and their ordered arrangement causes an orthorhombic distortion from cubic symmetry.

Therefore, the aim of this paper was to perform the synthesis and characterization of the α - and β -Li₅AlO₄ polymorphs and then a kinetic analysis of the CO₂ chemisorption capacity and cyclability to determine if either of the two phases exhibit better CO₂ chemisorption behavior.

2. EXPERIMENTAL SECTION

The α -Li₅AlO₄ and β -Li₅AlO₄ phases were synthesized using a solid-state reaction that employs lithium oxide (Li₂O, Aldrich) and gamma aluminum oxide (γ -Al₂O₃, Aldrich).⁵⁵ Initially, the powders were mechanically mixed and pressed into pellets (2.5 tons/cm²). Pellets must be used because the synthesis does not produce the desired product when powders are employed. Subsequently, the pellets were heated under different conditions: the α -Li₅AlO₄ pellets were heated to 500 °C for 24 h, while the β -Li₅AlO₄ pellets were heated to 900 °C for 24 h and rapidly cooled to room temperature. Finally, the α - and β -Li₅AlO₄ pellets were pulverized. To obtain pure α - and β -Li₅AlO₄, 30 and 20 wt % excess lithium was used, respectively, due to lithium's tendency to sublime. The use of excess

Received: July 29, 2011

Revised: January 20, 2012

Accepted: January 20, 2012

Published: January 20, 2012

lithium in similar quantities than those mentioned above did not produce the corresponding pure phases.

Two different kinds of XRD measurements were performed: standard X-ray diffraction and X-ray thermodiffraction. In both cases, a diffractometer (Bruker AXS, D8 Advance) coupled to a copper anode X-ray tube was used. The Li_5AlO_4 polymorphs were identified by the corresponding Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS). The X-ray thermodiffraction patterns were obtained by scanning from room temperature to 1000 °C, at a temperature step of 100 °C, using a platinum–rhodium holder. In this case, the thermal expansion of the X-ray thermodiffraction patterns was corrected using Pt peaks as the internal standard. Nitrogen adsorption–desorption isotherms and BET surface area analyses were performed using the Bel-Jpn. Minisorp II instrument at 77 K, using a multipoint technique. Samples were previously degassed at 85 °C for 12 h in vacuum.

Different thermal analyses were performed using a Q500HR instrument from TA Instruments. Initially, a set of samples was dynamically heated from room temperature to 900 at 5 °C/min, using a CO_2 flow rate of 60 mL/min (Praxair, grade 3.0). Subsequently, the Li_5AlO_4 samples were tested isothermally at different temperatures (from 350 to 675 °C) in the presence of the same CO_2 flux. For the isothermal analysis, samples were initially heated to 675 at 100 °C/min with a subsequent isothermal treatment of 60 min, using a N_2 flow. This procedure was conducted to ensure that all the samples received equivalent sintering prior to performing the CO_2 chemisorption isotherms. Each sample was then cooled down to its respective isothermal temperature to perform an independent CO_2 chemisorption process. Once the sample reached the corresponding temperature, the flow gas was switched from N_2 to CO_2 and the isothermal experiments were performed using a gas flow rate of 60 mL/min during the duration of the experiment. The regenerability tests were conducted under the uptake conditions in a CO_2 atmosphere (700 °C for 20 min) and the desorption conditions in a N_2 atmosphere (750 °C for 20 min). A flow rate of 60 mL/min was used for all gases. Finally, to elucidate the mechanism of CO_2 capture by the Li_5AlO_4 polymorphs, some of the products obtained from the thermal analyses were characterized by XRD.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization. Figure 1 presents the XRD patterns of the two lithium aluminate polymorphs. The low temperature

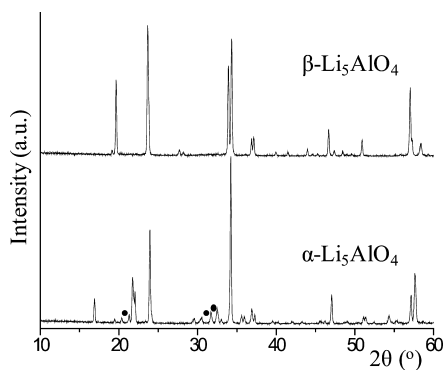


Figure 1. XRD patterns of both of the lithium aluminate polymorph samples. Peaks labeled with this symbol ● correspond to Li_2CO_3 .

($\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$) and the high temperature ($\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$) phases were synthesized using a solid-state reaction, and the data were fitted with the XRD patterns for 70–2643 and 70–0432 JCPDS files, respectively. Additionally, some small peaks corresponding to lithium carbonate (Li_2CO_3 , JCPDS 22-1141) were found in the $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ sample. The Li_2CO_3 was not used as a reagent; thus, it must have been produced during the synthesis due to the use of excess lithium. It should be mentioned that similar amounts of Li_2CO_3 were found in different iterations of $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ synthesis, where the amount of excess lithium varied from 5 to 30% (data not shown). Therefore, it cannot be attributed to the excess lithium in the samples. In the case of $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, there were no other phases detected by XRD, and thus, it could be considered a pure phase, at least according to the detection limit of XRD. Additionally, the surface area of both ceramics was measured using the BET model to be 0.5 and 0.2 m^2/g for the α - and $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ phases, respectively.

To check the thermal stability and transition temperature of the $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ polymorph, a sample was analyzed by thermodiffraction (Figure 2). The XRD patterns did not

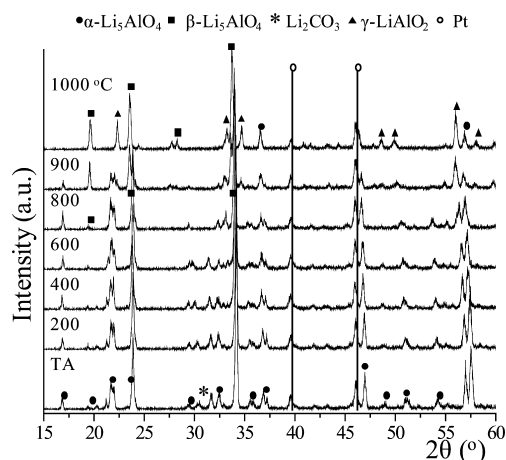
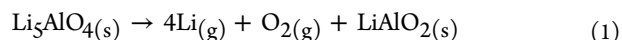


Figure 2. XRD patterns of the $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ sample heated at different temperatures.

exhibit any changes between room temperature and 700 °C. However, when the sample was heated to 800 °C, the lithium carbonate peaks faded away because the melting point of Li_2CO_3 is 720 °C. Additionally, the $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ phase began to appear. This result is in agreement with the α - to $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ phase transition temperature, which is approximately 780 °C. Upon heating to 900 °C, the thermodiffraction pattern exhibited the formation of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (JCPDS 38-1464). The Li_5AlO_4 decomposed to form $\gamma\text{-LiAlO}_2$, which may have occurred via the sublimation of lithium, according to the following reaction 1:⁵⁶



Lithium sublimation has been observed in several lithium ceramics in this temperature range (600–900 °C),^{9,57–60} and in this case, the lithium sublimation must be accelerated as the thermodiffraction experiments were performed in a vacuum chamber. As a summary, the $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ phase is stable until 700 °C because, above this temperature, the polymorphic transformation of α - to $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ phase takes place.

3.2. CO_2 Chemisorption. Once the samples were characterized and the thermal stability of the $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ phase

was evaluated, the CO₂ chemisorption capacities of both Li₅AlO₄ polymorphs were analyzed thermogravimetrically in the presence of a CO₂ flux. Figure 3 provides the dynamic

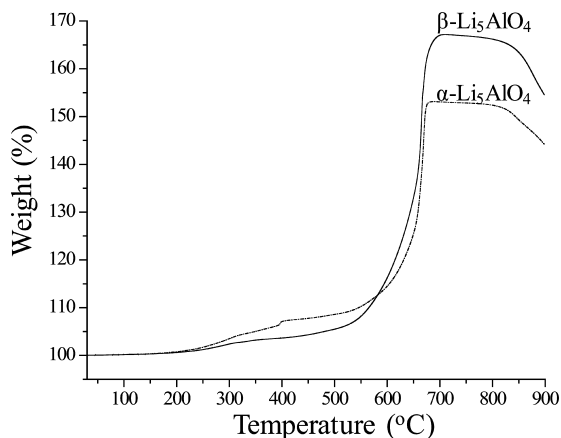


Figure 3. Dynamic thermogram analysis of the both lithium aluminate polymorphs in a CO₂ flow.

thermograms of α -Li₅AlO₄ and β -Li₅AlO₄ in the presence of a CO₂ flux. Both ceramics show similar trends and exhibit very high CO₂ chemisorptions, although via two different processes. The first increment of weight change occurred between 210 and 390 °C, and the second between 510 and 690 °C. These kinds of thermal trends have already been observed for other lithium ceramics.^{40,42,49,61,62} For example, recently Li₂CuO₂ was tested as a possible CO₂-capturing material, and the results clearly showed that Li₂CuO₂ is able to chemisorb CO₂ chemically in two similar steps.⁴³ First, at low temperatures, there is a CO₂ chemisorption over the surface of the ceramic, which suggests the formation of an external shell composed of alkaline carbonate. When the temperature is increased sufficiently, diffusion processes are activated, and the reaction continues through the bulk of the material, completing the CO₂ chemisorption. The diffusion processes indicate not only lithium diffusion but also oxygen diffusion because part of the oxygen present in lithium ceramics becomes part of the lithium carbonate external shell.⁷⁵ For the α -Li₅AlO₄ and β -Li₅AlO₄, similar behaviors were observed. The surface reaction took place between 210 and 390 °C. The weight increments observed in this process were 5.42 and 2.88 wt % for the α - and β -Li₅AlO₄, respectively. Subsequently, a weight increment of 6.4 wt % was observed between 390 and 580 °C for the α -Li₅AlO₄ phase, whereas the β -Li₅AlO₄ phase did not exhibit a change in weight. This behavior may be explained by the difference in the surface areas between the two polymorphs, which are 0.5 m²/g for the α -Li₅AlO₄ and 0.2 m²/g for the β -Li₅AlO₄. The surface area is an important factor at low temperatures, where the superficial CO₂ chemisorption takes place. At temperatures equal or greater than 510 °C, the α -Li₅AlO₄ and β -Li₅AlO₄ absorbed 53.14% and 67.21% of CO₂, respectively. At this temperature, the lithium diffusion should be activated, and the CO₂ chemisorption process was completed. Finally, at temperatures greater than 680 °C, the samples exhibited a desorption process. Although these results suggest that the β -Li₅AlO₄ phase chemisorbs more CO₂ than the α -Li₅AlO₄, this was only a qualitative analysis. A quantitative study was performed, and the results are described below.

To corroborate the reaction mechanism, the α -Li₅AlO₄ sample obtained after the CO₂ chemisorption process (at 700 °C) was characterized by XRD (Figure 4). As it can be seen in

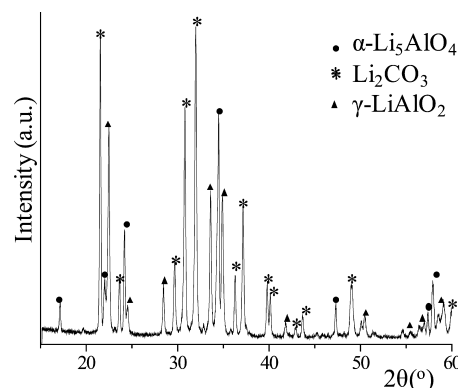
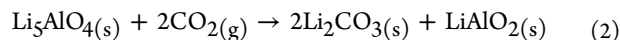


Figure 4. XRD pattern of the α -Li₅AlO₄ sample after the CO₂ chemisorption process.

Figure 4, the XRD pattern was fit with the following JCPDS files: Li₂CO₃ (22-1141), α -Li₅AlO₄ (24-0596), and γ -LiAlO₂ (73-1338). These results confirm that the CO₂ is reacting chemically, producing Li₂CO₃ and LiAlO₂ as products, independent of the initial phase Li₅AlO₄. Therefore, the correct reaction mechanism between Li₅AlO₄ and CO₂ corresponds to the following reaction 2:



For this reaction, the actual Li₅AlO₄ maximum CO₂ chemisorption capacity corresponds to 15.91 mmol/g. This result is in good agreement with the reaction system described by Inoue et al.,⁶³ which was derived from the phase diagram of the Li₂O–Al₂O₃ system.⁵²

To further analyze the CO₂ chemisorption in the lithium aluminate polymorphs, different and independent kinetic experiments were performed. However, to eliminate the presence of any sintering effect, all the isotherms were initially heated to 675 at 100 °C/min with a subsequent isothermal treatment of 60 min using an N₂ flow. This procedure was performed to ensure that all samples were sintered in an equivalent manner prior to performing the CO₂ absorption isotherms, eliminating any sintering effect observed in previous works.⁴⁹ Each sample was then cooled down to its respective isothermal temperature for the CO₂ chemisorption. Once the sample reached the corresponding temperature, the flow gas was switched from N₂ to CO₂ and the isothermal experiments were performed. The kinetic data was only obtained for the initial CO₂ absorption, to avoid any kind of physical or chemical interference produced on the samples during the cycle processes.

As expected, all of the isothermal experiments followed a typical behavior (Figure 5), wherein the CO₂ chemisorption by both polymorphs increased as a function of temperature in an exponential manner. For the α -Li₅AlO₄ phase (Figure 5A), while the sample that was heated to 600 °C chemisorbed 20.3 wt % of CO₂ after 3.5 h, the total weight increment observed at 675 °C was 41.8 wt % for the same period of time. This means that at 675 °C, the α -Li₅AlO₄ phase is able to chemisorb twice as much CO₂ than at 600 °C. However, the samples heated between 625 and 650 °C increased their weight by only 25 and 26 wt %, respectively. In contrast, the β -Li₅AlO₄ phase (Figure

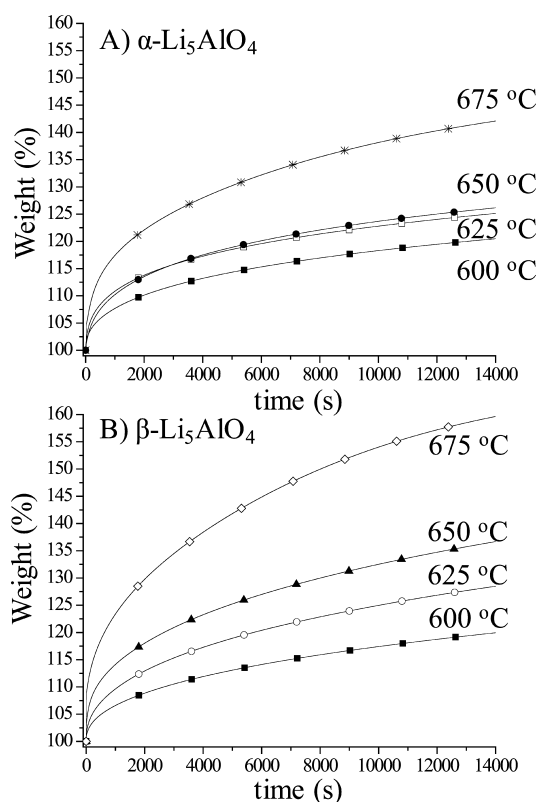


Figure 5. Isotherms of CO₂ chemisorption on both lithium aluminate polymorphs at different temperatures after a sintering process at 675 °C.

5B) showed that the amount of CO₂ chemisorbed increased dramatically as a function of temperature. Therefore, in the isothermal analyses at 600, 625, 650, and 675 °C, the weight gain was 20.2, 29.3, 37.4, and 59.4 wt %, respectively. This indicates that at 675 °C, the β -Li₅AlO₄ phase is able to chemisorb three times more CO₂ than at 600 °C. None of the isothermal analyses reached the plateau. The diffusion processes at this temperature appears to be slow for this polymorph. However, at 675 °C, the diffusion process is completely activated, and the surface area is not a critical factor. Additionally, at longer times, the maximum CO₂ chemisorption capacity increased in both polymorphs because at longer periods, the weight increment depends on the diffusion processes, which are activated at higher temperatures.

After the qualitative analysis of the isothermal experiments, the curves were fit to a double exponential model (eq 3) because it has been reported that two different processes take

place: CO₂ chemisorption over the Li₅AlO₄ surface of the particles (*process 1*), which indicates the formation of an external shell of alkaline carbonate, and the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes (*process 2*).⁴⁹ The double exponential model to which the isotherms were fit is defined by the following equation:

$$y = A\exp^{-k_1t} + B\exp^{-k_2t} + C \quad (3)$$

where y represents the weight percentage of CO₂ chemisorbed, t is the time, and k_1 and k_2 are the exponential constants for the CO₂ chemisorption over the surface of the Li₅AlO₄ particles and the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes, respectively. Additionally, the pre-exponential factors A and B indicate the intervals during which each process controls the whole CO₂ capture process, and the C constant indicates the y -intercept. The kinetics parameters, pre-exponential constants and R^2 values obtained at each temperature are presented in Table 1.

These results demonstrate that the direct CO₂ chemisorption constant values (k_1) are at least one order of magnitude higher than the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes constant values (k_2). Additionally, the value of the B constants is always greater than that of the A constants. This means that the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes occurs during a larger interval of time than the CO₂ chemisorption produced directly over the surface of the particles. This behavior is explained by the fact that the CO₂ chemisorption occurs initially over the surface of the particles, but the majority of the Li₅AlO₄ content is in the bulk of the ceramic, which necessitates the diffusion process. Finally, the constant values k_1 were not very different for the α - and β -Li₅AlO₄ polymorphs. However, the constant values k_2 for the β -Li₅AlO₄ phase were lower by at least one order of magnitude than the constant values k_2 for the α -Li₅AlO₄ phase, which indicates that the diffusion processes are more limited in the β -Li₅AlO₄ phase. Finally, all these results indicate that the rate-limiting step in the total process is the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes.

To quantitatively analyze these results and the temperature dependence of the different processes, the k_1 and k_2 constant values were fit to Eyring's model (eq 4), which is typically used on heterogeneous reactions and is a solid-gas system reaction in this case:

$$\ln(k_i/T) = -(\Delta H_i^\ddagger/R)(1/T) + \ln E + \Delta S_i^\ddagger/R \quad (4)$$

k_i is the rate constant value of the process i ; E is the pre-exponential factor, which in Eyring's formulation is equal to the ratio between the Boltzmann and Planck constants; R is the

Table 1. Kinetic Parameters of the α -Li₅AlO₄ and β -Li₅AlO₄ Isotherms Fitted to a Double Exponential Model

| T (°C) | A | B | C | | k_1 (1/s ⁻¹) | k_2 (s ⁻¹) | R^2 |
|----------|---------|---------|-------|----------|----------------------------|--------------------------|---------|
| | | | | α | | | |
| 600 | -5.226 | -17.120 | 124.6 | | 1.30×10^{-3} | 1.00×10^{-4} | 0.99955 |
| 625 | -7.796 | -18.284 | 128.6 | | 1.81×10^{-3} | 1.20×10^{-4} | 0.99879 |
| 650 | -7.949 | -20.065 | 129.8 | | 1.54×10^{-3} | 1.20×10^{-4} | 0.99949 |
| 675 | -11.364 | -32.781 | 148.0 | | 2.22×10^{-3} | 1.20×10^{-4} | 0.99943 |
| | | | | β | | | |
| 600 | -4.368 | -19.773 | 126.0 | | 1.26×10^{-3} | 8.00×10^{-5} | 0.99967 |
| 625 | -6.541 | -27.382 | 136.7 | | 1.22×10^{-3} | 9.00×10^{-5} | 0.99966 |
| 650 | -8.090 | -32.216 | 145.2 | | 1.61×10^{-3} | 9.00×10^{-5} | 0.99936 |
| 675 | -10.255 | -49.258 | 168.4 | | 2.15×10^{-3} | 1.20×10^{-4} | 0.99969 |

ideal gas constant; and ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger are the activation enthalpy and entropy, respectively. The data demonstrate that $\ln(k/T)$ versus $1/T$ plots can be described by a linear trend when using Eyring's model (Figure 6). Therefore, by fitting the

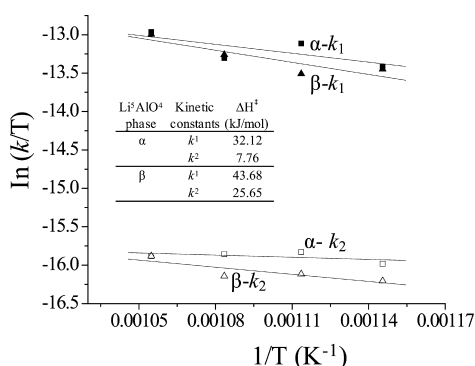


Figure 6. Eyring's plots for the rate constants values of the CO₂ direct chemisorption (k_1), and the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes (k_2).

data to a linear model, the activation enthalpies (ΔH^\ddagger) for the two different processes were calculated (see inset table of Figure 6). The ΔH^\ddagger values obtained for the α -Li₅AlO₄ phase were 32.12 kJ/mol for direct CO₂ chemisorption and 7.76 kJ/mol for CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes. For the β -Li₅AlO₄ polymorph, the ΔH^\ddagger values obtained were 43.68 and 25.65 kJ/mol for the direct CO₂ chemisorption and the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes, respectively. These results confirm that in both polymorphs, the CO₂ direct chemisorption process is more dependent on the temperature than the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes, at least in the temperature range of 600–675 °C. In other words, while the CO₂ direct chemisorption is considerably improved as a function of the temperature, the CO₂ chemisorption controlled by diffusion processes does not change significantly, which is inline with the k_2 constant values reported in Table 1. In a previous paper,⁴⁹ the ΔH^\ddagger values obtained indicated that the CO₂ chemisorption controlled by diffusion processes was more dependent on the temperature than CO₂ direct chemisorption. However, in that case, the ΔH^\ddagger values were calculated from a considerably larger temperature range (300–675 °C). Nevertheless, the k_2 constant values were varied by two orders of magnitude between 300 and 675 °C, but the values obtained, between 600 and 675 °C, are very similar to those obtained in this work. Therefore, the variations observed between these works must correspond to the temperature range taken into account in each case, wherein the ΔH^\ddagger calculation is very sensitive to this parameter.

3.3. CO₂ Cyclability. To assess the regeneration properties and the thermal stability after several cycles of CO₂ chemisorption/desorption in both lithium aluminate polymorphs, the samples were tested using a multicycle method. Figure 7 shows the CO₂ chemisorption/desorption multicycle performance of the α - and β -Li₅AlO₄ polymorphs. The result for the α -Li₅AlO₄ phase (dotted line) indicates that the CO₂ chemisorption capacity reaches approximately 47.7 wt % for the first cycle, and after 20 cycles, the CO₂ chemisorption capacity decreases to 22.1 wt %. For the β -Li₅AlO₄ phase (solid line), the CO₂ chemisorption in the first cycle was 62.3 wt %, but after 20 cycles, its capacity decreased dramatically to only 8.1 wt

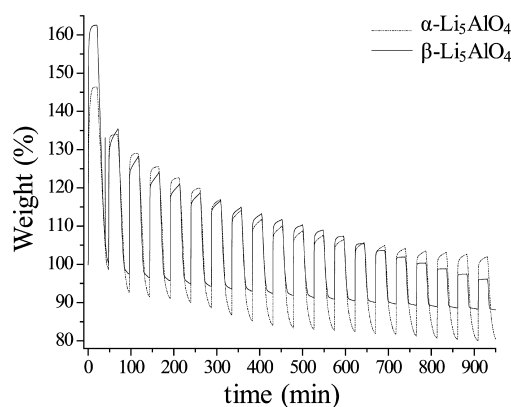


Figure 7. Multicycle performance of CO₂ chemisorption/desorption on both lithium aluminate polymorphs. CO₂ absorptions were performed at 700 °C for 20 min, while the desorption processes were performed at 750 °C over 20 min into a N₂ flux.

%. Both polymorphs showed a similar behavior during the performance of several cycles. The CO₂ chemisorption decreased gradually after each cycle, and the achieved chemisorption capacity for the corresponding cycle subsequently reduced. The reduced capacity during the multicycle process may be caused by the following: as it can be seen in Figure 7, a fraction of the weight of the absorbent is lost during the multicycle process, perhaps by the sublimation of Li₂O during the desorption process, resulting in a reduction in the CO₂ chemisorption capacity. The α -Li₅AlO₄ phase showed a higher Li₂O sublimation of the two polymorphs because this phase is known to be stable at low temperatures. In contrast, the β -Li₅AlO₄ phase can exist at high temperatures. Additionally, we note that the CO₂ capture capacity in the α -Li₅AlO₄ phase is higher than that of the β -Li₅AlO₄ phase.

To understand the cyclability and the regeneration processes in the α -Li₅AlO₄ phase, a sample obtained after one CO₂ chemisorption/desorption cycle was characterized by XRD (Figure 8). The α -Li₅AlO₄ phases could be identified in the

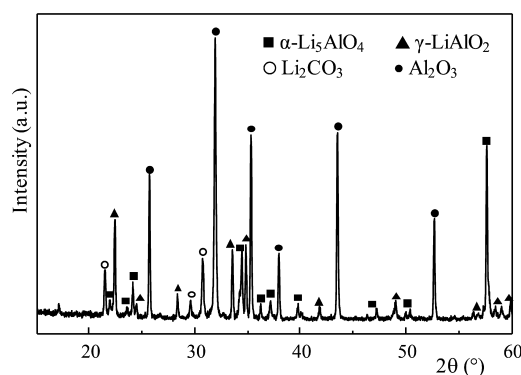


Figure 8. XRD pattern of the α -Li₅AlO₄ sample after the CO₂ cyclic chemisorption process.

XRD patterns, as well as the Li₂CO₃, γ -LiAlO₂, and Al₂O₃ phases. These data indicate that the α -Li₅AlO₄ did not exhibit any phase transformation during the cycling experiments. The presence of Al₂O₃ must be attributed to the diffraction generated by the support. Additionally, lithium carbonate cannot correspond to the compound produced during carbonation, as the desorption took place in N₂, which indicates that the ceramic highly reacts with the environmental

Table 2. CO₂ Cyclic Results Obtained on Different Lithium Ceramic

| sample | chemisorption temperature (°C) | desorption temperature (°C) | number of cycles | first CO ₂ absorption (mmol/g) | last CO ₂ absorption (mmol/g) | ref |
|---|--------------------------------|-----------------------------|------------------|---|--|-----|
| Li ₄ SiO ₄ | 700 | 850 | 5 | 2.5 | 2.5 | 70 |
| Li ₄ SiO ₄ | 600 | 800 | 50 | 1.93 | 1.65 | 64 |
| Li ₄ SiO ₄ | 650 | 750 | 5 | 1.91 | 2.1 | 33 |
| Li ₄ SiO ₄ (dry milled sample) | 740 | 820 | 6 | 2.5 | 2.5 | 21 |
| Li ₄ SiO ₄ (wet milled sample) | 740 | 820 | 10 | 2.08 | 1.25 | 21 |
| Li ₄ SiO ₄ + 2 wt % Li ₂ ZrO ₃ | 600 | 800 | 50 | 1.98 | 1.77 | 64 |
| Li ₄ SiO ₄ + 5 wt % Li ₂ ZrO ₃ | 600 | 800 | 50 | 2.28 | 2.14 | 64 |
| Li _{3.7} Fe _{0.1} SiO ₄ | 650 | 750 | 5 | 1.91 | 1.16 | 33 |
| Li ₄ SiO ₄ + 20 mol % K ₂ CO ₃ | 600 | 600 | 10 | 4.54 | 4.54 | 71 |
| Li ₄ SiO ₄ -based sorbents from fly ash-1 + 40 mol % K ₂ CO ₃ | 600 | 600 | 10 | 2.27 | 2.27 | 71 |
| Li ₄ SiO ₄ -based sorbents from fly ash-2 + 40 mol % K ₂ CO ₃ | 600 | 600 | 5 | 1.36 | 1.36 | 71 |
| Li ₄ SiO ₄ -based sorbents from fly ash-3 + 40 mol % K ₂ CO ₃ | 600 | 600 | 5 | 1.31 | 0.88 | 71 |
| Li ₄ SiO ₄ -qK (crystalline quartz + 10% mol K ₂ CO ₃) | 580 | 800 | 4 | 5 | 5.22 | 72 |
| Li ₂ ZrO ₃ | 650 | 650 | 8 | 1.5 | 1.82 | 19 |
| Li ₂ ZrO ₃ | 575 | 690 | 11 | 4.4 | 4.8 | 74 |
| Li ₂ ZrO ₃ | 500 | 650 | 3 | 1.63 | 1.63 | 66 |
| Li ₂ ZrO ₃ (Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ -doped) | 550 | 800 | 6 | 1.3 | 1.3 | 65 |
| Li _{2.2} ZrO _{3.1} | 630 | 630 | 8 | 1.3 | 1.5 | 20 |
| K _{0.2} Li ₂ ZrO _{3.1} | 630 | 630 | 8 | 1.17 | 1.27 | 20 |
| K _{0.2} Li _{1.6} ZrO _{2.9} | 630 | 630 | 8 | 1.18 | 1.17 | 20 |
| K _{0.6} Li _{2.2} ZrO _{3.4} | 630 | 630 | 8 | 1.17 | 0.65 | 20 |
| K _{0.8} Li _{2.2} ZrO _{3.7} | 630 | 630 | 8 | 0.84 | 0.45 | 20 |
| 91.3% Li ₂ ZrO ₃ + 3.4% Y ₂ O ₃ + 0.2% Al ₂ O ₃ + 5.1% K ₂ O | 500 | 750 | 5 | 1.56 | 1.37 | 68 |
| Li ₆ Zr ₂ O ₇ | 750 | 850 | 3 | 0.38 | 0.26 | 67 |
| Li ₆ Zr ₂ O ₇ | 750 | 850 | 7 | 0.31 | 0.22 | 69 |
| Li ₈ ZrO ₆ | 750 | 850 | 4 | 3.6 | 2.41 | 67 |
| Li ₈ ZrO ₆ | 750 | 860 | 11 | 5.04 | 2.05 | 73 |
| α-Li ₅ AlO ₄ | 700 | 750 | 20 | 9.44 | 4.38 | - |
| β-Li ₅ AlO ₄ | 700 | 750 | 20 | 12.33 | 1.6 | - |

CO₂. Therefore, after one cycle, Li₂O is still found on the surface of the ceramic, and the ceramic is able to chemisorb CO₂ from the environment.

Table 2 summarizes the cyclability conditions for the different lithium ceramics reported in the literature, although there are other kinetic factors that must be taken into account to establish the best CO₂ absorption conditions for lithium ceramics. Figure 9 compares some of the cyclic stabilities reported for the following lithium ceramics: Li₄SiO₄, Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O₇, Li₈ZrO₆, and Li₅AlO₄ (results obtained in this work). As it can be seen from Table 2, most of these ceramics exhibit low CO₂ chemisorption capacities (between 0.4 and 4 mmol/g). However, both lithium aluminates polymorphs exhibit the highest CO₂ chemisorption capacities in a multicycle test. The α- and β-Li₅AlO₄ phases seem to have some of the best cyclic CO₂ chemisorption/desorption behaviors, even compared to other lithium ceramics reported in the literature that were K-doped, which increases the CO₂ chemisorption properties. Therefore, if the lithium aluminates were K-doped, it would increase the CO₂ chemisorption rate because Li₂CO₃ forms a eutectic phase with the K₂CO₃ at high temperatures, resulting in a liquid shell that facilitates the diffusion of CO₂ throughout the product layer.^{71,72}

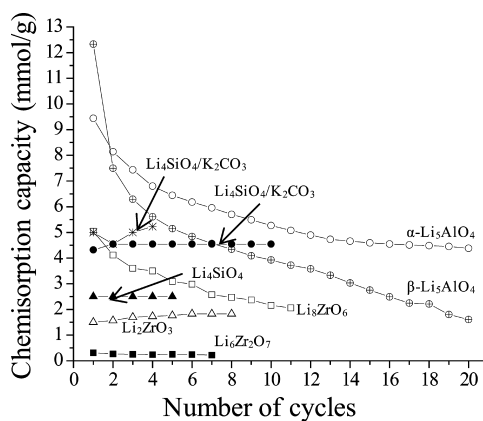


Figure 9. Cyclic stability of different lithium ceramics reported in the literature.^{19,69–71,73}

4. CONCLUSIONS

The α- and β-Li₅AlO₄ polymorphs were synthesized using a solid-state reaction and then characterized by XRD and BET. The results indicate that the α-Li₅AlO₄ phase is stable until 700 °C, and above this temperature, the polymorphic transformation into the β-Li₅AlO₄ phase takes place. During the dynamic thermal analyses, both polymorphs showed similar trends and exhibited very high CO₂ chemisorptions. Both

lithium aluminate polymorphs are able to chemisorb CO₂ in a wide temperature range, from 210 to 690 °C, but the α -Li₅AlO₄ phase only chemisorbed 53.14 wt %, whereas the β -Li₅AlO₄ phase chemisorbed 67.21 wt %. As it has been mentioned in previous papers, powder lithium ceramics tend to sinter, which produces an important decrease in the surface area, reducing the CO₂ chemisorption. To avoid the sintering effect and to perform a correct kinetic analysis, samples were homogeneously sintered prior to performing the isothermal experiments. All isotherms were fit to a double exponential model because it can describe two different processes: (1) the CO₂ chemisorption over the surface of the Li₅AlO₄ particles and (2) the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes. The kinetic constant values indicated that the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes is the rate-limiting step for the whole process. Additionally, by fitting these data to Eyring's model, the ΔH^\ddagger values were obtained that indicate that the CO₂ direct chemisorption process is more dependent on temperature than the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes, at least between 600 and 675 °C. The cyclic performance tests indicate that both lithium aluminates polymorphs exhibit a gradually reduced chemisorption capacity during the multicycle processes, perhaps due to the sublimation of the Li₂O during the desorption process, resulting in a reduction in the CO₂ chemisorption capacity. The CO₂ chemisorption capacity in the α -Li₅AlO₄ phase is higher than that of the β -Li₅AlO₄ phase after 20 cycles. Finally, the α - and β -Li₅AlO₄ phases appear to have some of the best cyclic CO₂ chemisorption/desorption behaviors, even compared to other lithium ceramics that have been K-doped, increasing their CO₂ chemisorption efficiencies.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Member of the ACS. Phone: +52 (55) 56224627. Fax: +52 (55) 56161371. E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by PAPIIT-UNAM (IN100609) and CONACYT-SENER (150358). T.Á.-R. thanks CONACYT for personal financial supports. The authors would like to thanks to A. Tejeda for technical help.

REFERENCES

- (1) Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. High-Temperature Sorbents for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7794.
- (2) Lee, K. B.; Beaver, M. G.; Caram, H. S.; Sircar, S. Reversible Chemisorbents for Carbon Dioxide and their Potential Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8048.
- (3) Schrag, D. P. Confronting the Climate-Energy Challenge. *Elements* **2007**, *3*, 171.
- (4) Friedmann, S. J. Geological Carbon Dioxide Sequestration. *Elements* **2007**, *3*, 179.
- (5) Busch, A.; Alles, S.; Gensterblum, Y.; Prinz, D.; Dewhurst, D. N.; Raven, M. D.; Stanjek, H.; Krooss, B. M. Carbon Dioxide Storage Potential of Shales. *Inter J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 297.
- (6) Leuning, R.; Etheridge, D.; Luhan, A.; Dunse, B. Atmospheric Monitoring and Verification Technologies for CO₂ Geosequestration. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 401.
- (7) Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y. S. Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-Doped Lithium Zirconate. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4377.
- (8) Olivares-Marín, M.; Castro-Díaz, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valerand, M. M. Use of Small-Amplitude Oscillatory Shear Rheometry to Study the Flow Properties of Pure and Potassium-Doped Li₂ZrO₃ Sorbents during the Sorption of CO₂ at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *73*, 415.
- (9) Pfeiffer, H.; Bosch, P. Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-Lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇). *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1704.
- (10) Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. Synthesis and CO₂ Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *36*, 41.
- (11) Nakagawa, K.; Ohashi, T. A Reversible Change between Lithium Zirconate and Zirconia in Molten Carbonate. *Electrochemistry* **1999**, *67*, 618.
- (12) Fauth, D. J.; Frommell, E. A.; Hoffman, J. S.; Reasbeck, R. P.; Pennline, H. W. Eutectic Salt Promoted Lithium Zirconate: Novel High Temperature Sorbent for CO₂ Capture. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1503.
- (13) Choi, K. H.; Korai, Y.; Mochida, I. Preparation of CO₂ Absorbent by Spray Pyrolysis. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 924.
- (14) Hwang, K. S.; Lee, Y. H.; Hwangbo, S. Preparation of Lithium Zirconate Nanopowder Prepared by Electrostatic Spraying for CO₂ Sorbent. *Mater. Sci. Poland* **2007**, *25*, 969.
- (15) Nair, B. N.; Yamaguchi, T.; Kawamura, H. Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 68.
- (16) Yi, K. B.; Eriksen, D. Ø. Low Temperature Liquid State Synthesis of Lithium Zirconate and its Characteristics as a CO₂ Sorbent. *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*, 283.
- (17) Duan, Y. Electronic Structural and Electrochemical Properties of Lithium Zirconates and their Capabilities of CO₂ Capture: A First-Principles Density-Functional Theory and Phonon Dynamics Approach. *J. Renewable Sustainable Energy* **2011**, *3*, 013102.
- (18) Duan, Y.; Zhang, B.; Sorescu, D. C.; Johnson, J. K. CO₂ Capture Properties of M-C-O-H (M = Li, Na, K) Systems: A Combined Density Functional Theory and Lattice Phonon Dynamics Study. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 311.
- (19) Kang, S. Z.; Wu, T.; Li, X.; Mu, J. Low Temperature Biomimetic Synthesis of the Li₂ZrO₃ Nanoparticles Containing Li₆Zr₂O₇ and High Temperature CO₂ Capture. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1404.
- (20) Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Yu, X.; Grande, T.; Chen, D. Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on its CO₂ Capture Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 434.
- (21) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh, V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 511.
- (22) Venegas, M. J.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2407.
- (23) Okumura, T.; Enomoto, K.; Togashi, N.; Oh-ishi, K. CO₂ Absorption Reaction of Li₄SiO₄ Studied by the Rate Theory using Thermogravimetry. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, *115*, 491.
- (24) Escobedo-Bretado, M.; Guzmán-Velderrain, V.; Lardizabal-Gutierrez, D. New Synthesis Route to Li₄SiO₄ as CO₂ Catalytic/Sorbent. *Catal. Today* **2005**, *107*, 863.
- (25) Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. CO₂ Absorption by Lithium Silicate at Room Temperature. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2004**, *37*, 772.
- (26) Essaki, K.; Kato, M.; Uemoto, H. Influence of Temperature and CO₂ Concentration on the CO₂ Absorption Properties of Lithium Silicate Pellets. *J. Mater. Sci.* **2005**, *18*, 5017.
- (27) Khomane, R. B.; Sharma, B.; Saha, S.; Kulkarni, B. D. Reverse Microemulsion Mediated Sol-Gel Synthesis of Lithium Silicate Nanoparticles under Ambient Conditions: Scope for CO₂ Sequestration. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 3415.

- (28) Wang, K.; Guo, X.; Zhao, P.; Wang, F.; Zheng, C. High Temperature Capture of CO₂ on Lithium-Based Sorbents from Rice Husk Ash. *J. Haz. Mater.* **2011**, *189*, 307.
- (29) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. Thermokinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption on Li₄SiO₄ by using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4535.
- (30) Kato, M.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Hagiwara, Y.; Kogo, R.; Semba, K.; Hamamura, M. Pre-combustion CO₂ Capture using Ceramic Absorbent and Methane Steam Reforming. *Key Eng. Mater.* **2006**, *317*, 81.
- (31) Kato, M.; Yoshikawa, S.; Nakagawa, K. Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentrations. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 485.
- (32) Tsumura, N.; Kuramoto, A.; Shimamoto, Y.; Aono, H.; Sadaoka, Y. Thermal Stability of Sodium Aluminum Silicates with Alkali Carbonates. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2005**, *113*, 269.
- (33) Gauer, C.; Heschel, W. Doped Lithium Orthosilicate for Absorption of Carbon Dioxide. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 2405.
- (34) Korake, P. V.; Gaikwad, A. G. Capture of Carbon Dioxide over Porous Solid Adsorbents Lithium Silicate, Lithium Aluminate and Magnesium Aluminate at Pre-combustion Temperatures. *Front. Chem. Eng. China* **2011**, *5*, 215.
- (35) Yamaguchi, T.; Niitsuma, T.; Nair, B. N.; Nakagawa, K. Lithium Silicate Based Membranes for High Temperature CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 16.
- (36) Kalinkin, A. M.; Kalinkina, E. V.; Zalkind, O. A.; Makarova, T. I. Mechanochemical Interaction of Alkali Metal Metasilicates with Carbon Dioxide: 1. Absorption of CO₂ and Phase Formation. *Colloid J.* **2008**, *70*, 33.
- (37) Kalinkin, A. M.; Kalinkina, E. V.; Zalkind, O. A. Mechanochemical Interaction of Alkali Metal Metasilicates with Carbon Dioxide: 2. the Influence of Thermal Treatment on the Properties of Activated Samples. *Colloid J.* **2008**, *70*, 42.
- (38) Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. Textural, Structural and CO₂ Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by its Doping with Sodium (Li_{4-x}Na_xSiO₄). *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7171.
- (39) López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; Lardizabal-Gutierrez, D. Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors using Sodium Containing Oxides. *Sep. Sci. Technol.* **2004**, *39*, 3559.
- (40) Alcérrec-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6520.
- (41) Ueda, S.; Inoue, R.; Sasaki, K.; Wakuta, K.; Ariyama, T. CO₂ Absorption and Desorption Abilities of Li₂O–TiO₂ Compounds. *ISIJ Inter.* **2011**, *51*, 530.
- (42) Palacios-Romero, L. M.; Pfeifer, H. Lithium Cuprate (Li₂CuO₂): A new Possible Ceramic Material for CO₂ Chemisorption. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 862.
- (43) Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeifer, H. Structural Analysis and CO₂ Chemisorption Study on non-Stoichiometric Lithium Cuprates (Li_{2+x}CuO_{2+x/2}). *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 193.
- (44) Kato, M.; Essaki, K.; Nakagawa, K.; Suyama, Y.; Terasaka, K. CO₂ Absorption Properties of Lithium Ferrite for Application as a High-Temperature CO₂ Absorbent. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2005**, *113*, 684.
- (45) Togashi, N.; Okumura, T.; Oh-Ishi, K. Synthesis and CO₂ Absorption Property of Li₄TiO₄ as a Novel CO₂ Absorbent. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, *115*, 324.
- (46) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796.
- (47) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 2.
- (48) Pfeiffer, H. Advances in CO₂ Conversion and Utilization. In *ACS Symposium Series*, Hu, Y. H., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 2010; Vol. 1056, p 233.
- (49) Avalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6919.
- (50) Stewner, F.; Hoppe, R. Zur Kristallstruktur von α-Li₅AlO₄. *Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *380*, 241.
- (51) Stewner, F.; Hoppe, R. Zur Kristallstruktur von β-Li₅AlO₄. *Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *381*, 149.
- (52) Cook, L. P.; Plante, E. R. Phase Diagram of the System Lithia-Alumina. *Ceram. Trans.* **1992**, *27*, 193.
- (53) Follstaedt, D. M.; Biefeld, R. M. Nuclear-Magnetic-Resonance Study of Li⁺ Motion in Lithium Aluminates and LiOH. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 5928.
- (54) Raistrick, I. D.; Ho, C.; Huggins, R. A. Lithium Ion Conduction in Li₃AlO₄, Li₃GaO₄ and Li₃ZnO₄. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 953.
- (55) La-Ginestra, A.; Lo-Jacono, M.; Porta, P. The Preparation, Characterization, and Thermal Behavior of some Lithium Aluminum Oxides: Li₃AlO₃ and Li₅AlO₄. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1972**, *4*, 5.
- (56) Kulkarni, N. S.; Besmann, T. M.; Spear, K. E. Thermodynamic Optimization of Lithia–Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 4074.
- (57) Pfeiffer, H.; Knowles, K. M. Reaction Mechanisms and Kinetics of the Synthesis and Decomposition of Lithium Metazirconate through Solid-State Reaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 2433.
- (58) Cruz, D.; Bulbulian, S.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Kinetic Analysis of the Thermal Stability of Lithium Silicates (Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃). *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 909.
- (59) Lu, C. H.; Wei-Cheng, L. Reaction Mechanism and Kinetics Analysis of Lithium Nickel Oxide during Solid-State Reaction. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1403.
- (60) Antolini, E.; Ferretti, M. Synthesis and Thermal Stability of LiCoO₂. *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 1.
- (61) Mosqueda, H.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O). *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2307.
- (62) Matsukura, Y.; Okumura, T.; Kobayashi, R.; Oh-ishi, K. Synthesis and CO₂ Absorption Properties of Single-Phase Li₂CuO₂ as a CO₂ Absorbent. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 966.
- (63) Inoue, R.; Ueda, S.; Wakuta, K.; Sasaki, S.; Ariyama, T. Thermodynamic Consideration on the Absorption Properties of Carbon Dioxide to Basic Oxide. *ISIJ Int.* **2010**, *50*, 1532.
- (64) Kato, M.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R.; Hagiwara, Y. Novel CO₂ Absorbents using Lithium-Containing Oxide. *Inter. J. Appl. Ceram. Technol.* **2005**, *2*, 467.
- (65) Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO₂ using Lithium Zirconate Based Sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 6696.
- (66) Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. A Citrate Sol–Gel Method to Synthesize Li₂ZrO₃ Nanocrystals with Improved CO₂ Capture Properties. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3838.
- (67) Yin, X. S.; Li, S. P.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. Synthesis and CO₂ Adsorption Characteristics of Lithium Zirconates, with High Lithia Content. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2837.
- (68) Iwan, A.; Stephenson, H.; Ketchie, W. C.; Lapkin, A. A. High Temperature Sequestration of CO₂ using Lithium Zirconates. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 249.
- (69) Yin, X. S.; Li, S. P.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. High-Temperature CO₂ Capture on Li₆Zr₂O₇: Experimental and Modeling Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6593.
- (70) Kato, M.; Nakagawa, K. New Series of Lithium Containing Complex Oxides, Lithium Silicates for Application as a High Temperature CO₂ Absorbent. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2001**, *109*, 911.
- (71) Olivares-Marín, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valer, M. M. Novel Lithium-Based Sorbents from Fly Ashes for CO₂ Capture at High Temperatures. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2010**, *4*, 623.
- (72) Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S.; High-Temperature, S. and Low Concentration CO₂ Sorption on Li₄SiO₄ Based Sorbents: Study of the used Silica and Doping Method Effects. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 741.

(73) Yin, X. S.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. Three-Step Calcination Synthesis of High-Purity Li_8ZrO_6 with CO_2 Absorption Properties. *Inorg. Chem.* **2011**, *7*, 2844.

(74) Radfarnia, H. R.; Iliuta, M. C. Surfactant-Template/Ultrasound-Assisted Method for the Preparation of Porous Nanoparticle Lithium Zirconate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 9295.

(75) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Effect of the Oxygen Addition on the Thermokinetic Properties of CO_2 Chemisorption on Li_2ZrO_3 . *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9038.

Analysis and perspectives concerning CO₂ chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis

José Ortiz-Landeros · Tatiana L. Ávalos-Rendón ·
Carlos Gómez-Yáñez · Heriberto Pfeiffer

MEDICTA2011 Conference Special Chapter
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2011

Abstract CO₂ removal from flue gas has been proposed as one of the most reliable solutions to mitigate global greenhouse emissions. Lithium ceramics are among several materials that have potential applications in CO₂ removal. Lithium ceramics are able to chemisorb CO₂ in a wide temperature range, presenting several interesting properties. All lithium ceramics present a similar CO₂ chemisorption reaction mechanism that has been described at the micrometric scale. However, there are several issues that have not been fully elucidated. The aim of this study is to re-analyze different experiments related to the CO₂ chemisorption on lithium ceramics and to propose how different factors control this process. This study focuses on diffusion controlled CO₂ chemisorption, which has been shown to be the limiting step of the CO₂ chemisorption process. Diffusion controlled CO₂ chemisorption appears to be mainly influenced by the chemical composition of a product's external shell.

Keywords CO₂ chemisorption · Greenhouse effect · Lithium ceramics · Thermal analyses

Introduction

The combustion of various carbonaceous materials has increased the amount of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere, which has consequently produced the greenhouse effect [1–3]. In order to solve this threatening problem, several potential solutions have been proposed. One proposed solution to mitigate the greenhouse effect is to capture, separate, and concentrate CO₂ [2, 4, 5]. Different materials have been tested for utility in the CO₂ capture process [4, 6–15].

Lithium ceramics are a group of materials that can be potentially used in CO₂ capture [4, 13, 14, 16–52]. In 1998, Nakagawa and Ohashi [52] showed that lithium metazirconate (Li₂ZrO₃) could chemically trap CO₂ at relatively high temperatures (400–600 °C). Since then, several works have studied the CO₂ chemisorption of different lithium ceramics [16–62]. The ceramics that have been mainly studied are lithium zirconates (Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O₇, and Li₈ZrO₆), lithium silicates (Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃), lithium aluminate (Li₅AlO₄), lithium cuprate (Li₂CuO₂), lithium ferrite (LiFeO₂), lithium titanate (Li₄TiO₄), and lithium gallate (Li₅GaO₄).

It is generally accepted that the CO₂ chemisorption on lithium ceramics is a two-step process. Initially, the lithium ceramic particles react with CO₂ at the particle surface. This superficial reaction involves the formation of an external shell composed of lithium carbonate. For a majority of these materials, a secondary lithium phase, which depends on the initial composition of the lithium ceramic, is also formed on the particle surface. Once the first stage is complete, bulk diffusion processes must be activated for the ceramic to continue CO₂ chemisorption. At this point, CO₂ chemisorption is controlled by diffusion processes [17, 21, 35, 52–54]. However, there is no agreement in the literature as to how the diffusion processes occur. While some papers suggest that

J. Ortiz-Landeros · T. L. Ávalos-Rendón · H. Pfeiffer (✉)
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510 Mexico, DF, Mexico
e-mail: pfeiffer@iim.unam.mx

J. Ortiz-Landeros · C. Gómez-Yáñez
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN, UPALM, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, CP 07738 Mexico, DF, Mexico

CO₂ bulk absorption is controlled by lithium diffusion [17, 35], other papers suggest that diffusion is CO₂ controlled [21, 54]. In the second case, it has been proposed that, once the external shell is produced, diffusion processes are controlled by the diffusion of CO₂ into the ceramic. Therefore, the movement of this molecule is the limiting step of the process. However, if this mechanism was occurring, the external shell of the particle would display some specific microstructural properties, which have not been reported. On the other hand, other groups [17, 35] have proposed that, once the external shell is produced, CO₂ chemisorption is controlled by lithium diffusion from the bulk particle to the surface. A few different mechanisms have been proposed for lithium diffusion through either a double layer composed of the products Li₂CO₃ and the corresponding metal oxide or a mixed external shell of these products [17, 35, 48]. These diffusion mechanisms have been supported by kinetic and lithium diffusion data [29, 41, 48, 50, 51, 55–60]. The CO₂ chemisorption process for bulk lithium ceramics is not completely understood. It is possible that the process does not depend on one factor but on a combination of several factors.

Different factors involved in the CO₂ chemisorption process are summarized below. It has been observed that the crystalline structure of a material modifies the CO₂ capture properties of that material. For example, the monoclinic and tetragonal Li₂ZrO₃ phases have different CO₂ chemisorption efficiencies [63–65]. Kinetic analysis of these phases showed that the rate of CO₂ absorption for the tetragonal phase is faster than for the monoclinic phase [24]. Apart from this example, it has not been possible to establish a correlation between CO₂ chemisorption and the crystalline structure of lithium ceramics. For example, monoclinic Li₄SiO₄ chemisorbs more CO₂ than the tetragonal Li₂ZrO₃ phase, which in turn chemisorbs more CO₂ than the monoclinic Li₂ZrO₃.

When lithium ceramics are doped with K or Na, the CO₂ chemisorption process is significantly improved [21, 22, 41, 54, 66, 67]. This has been explained as the result of CO₂ diffusion through molten lithium–potassium or lithium–sodium carbonate because these materials produce a eutectic phase that is a liquid at lower temperatures than the undoped material. As this eutectic phase is liquid at temperatures where CO₂ chemisorption occurs, diffusion processes become more efficient. Results show that the external shell produced on the surface of lithium ceramic particles plays an important role in the CO₂ chemisorption process. However, if lithium carbonate alone controls the second part of the CO₂ chemisorption process, all the ceramics should behave identically once the external carbonate shell is produced. This similarity in chemisorption is not observed.

Different papers in the literature have presented kinetic analyses showing that diffusion controlled CO₂ chemisorption is the limiting step of the reaction process [29, 41, 48, 50, 51, 55–60]. Additionally, these reports show that

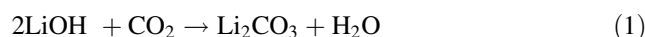
the constants of both direct CO₂ chemisorption (k_1) and diffusion controlled CO₂ chemisorption (k_2) depend on temperature, and that these kinetic constants vary among lithium ceramics.

Importance of the lithium external shell

The results described above confirm that the lithium ceramic is important for the CO₂ chemisorption process. CO₂ is initially chemisorbed on the lithium ceramic and the identity of the initial lithium ceramic determines the external shell composition. The composition of the external shell plays a significant role in the CO₂ chemisorption process of the bulk lithium ceramic. The external shells should be examined in further detail due to the significance of this area. For this analysis, lithium ceramics are divided as a function of the external shell composition. There are three possible compositions: (1) pure Li₂CO₃, (2) Li₂CO₃ mixed with a metal oxide such as ZrO₂; and (3) Li₂CO₃ mixed with a secondary lithium phase such as Li₂SiO₃. It is also possible that more than one secondary lithium phases can be formed. An example of this is seen in the synthesis of the solid solution Li_{4+x}Si_{1-x}Al_xO₄, where Li₂SiO₃ and LiAlO₂ are produced on the external shell.

External shells composed of Li₂CO₃

The formation of a pure Li₂CO₃ external shell is only possible on lithium hydroxide (LiOH) and lithium oxide (Li₂O) (reactions 1 and 2) [55, 68]. Figure 1 shows the CO₂ capture process for Li₂O [55]. Initially, CO₂ is only captured at the Li₂O particle surface, which absorbs up to 15% of the mass at approximately 250 °C. At high temperature (600 °C), the CO₂ bulk chemisorption is induced once the diffusion processes have been activated. This activation increases the final absorption to 226%. In this case, the diffusion process only depends on the Li₂CO₃ produced over the surface of the Li₂O particles.



External shells composed of Li₂CO₃ and metal oxides

CO₂ chemisorption on Li₂CuO₂ produces Li₂CO₃ and CuO (reaction 3) [43, 44, 69]. The presence of CuO might not interfere with the diffusion process. In contrast, Li₂ZrO₃ produces a Li₂CO₃–metal oxide external shell as seen for lithium cuprate (reaction 4) through different CO₂ chemisorption behaviors (Fig. 1). Initially, these differences can be explained in terms of lithium reactivity. While the superficial reaction of CO₂ on Li₂CuO₂ occurs at

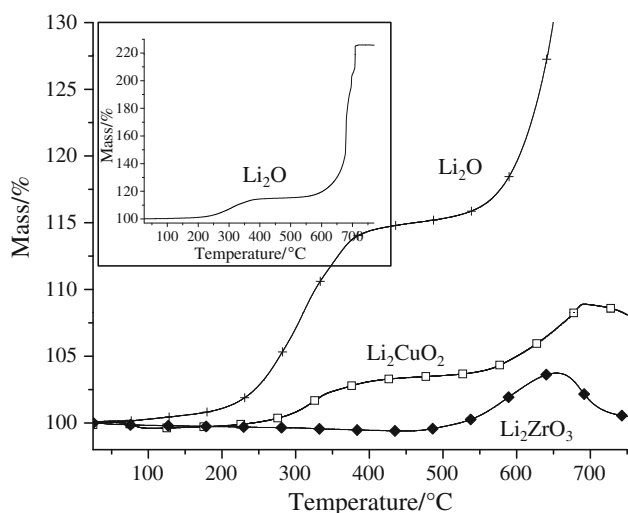
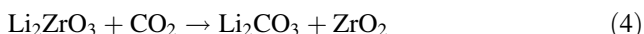
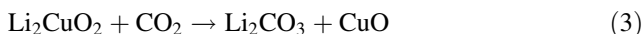


Fig. 1 Comparative dynamic TG analyses of Li₂O, Li₂CuO₂, and Li₂ZrO₃ into a CO₂ flux. The *square inset* shows the complete thermogram of the Li₂O sample

approximately 200–250 °C, the same reaction on Li₂ZrO₃ only commences at 450–500 °C [17, 20, 70]. For Li₂ZrO₃, it is not possible to differentiate the superficial and the bulk CO₂ chemisorption processes. These results strongly suggest that CO₂ chemisorption is more limited for Li₂ZrO₃ than for Li₂CuO₂. In fact, the final CO₂ mass absorption obtained for these ceramics was 8.7% for Li₂CuO₂ and 3.8% for Li₂ZrO₃.



How does one explain the CO₂ chemisorption differences observed between Li₂CuO₂, Li₂ZrO₃, and Li₂O after the production of the external shell? The three ceramics have the same lithium phase (Li₂CO₃) in the external shell and different metal oxide phases (CuO and ZrO₂) as secondary phases. Lithium does not diffuse in these metal oxide phases. However, the efficiency of CO₂ chemisorption was found to vary significantly: Li₂O (85.8%) > Li₂CuO₂ (21.9%) > Li₂ZrO₃ (12.5%). If the CO₂ chemisorption behavior of Li₂CuO₂ and Li₂O are compared (Fig. 1), it can be seen that both superficial and bulk CO₂ chemisorption processes occur in similar temperature ranges. However, the mass gained is much more significant in Li₂O. As the chemisorption processes occurred in the same temperature range, qualitatively, both ceramics have a similar CO₂ reactivity. The only difference is the production of CuO in the Li₂CuO₂ case. CuO cannot improve lithium diffusion, but it may interfere with the process because the volume percentage occupied by CuO in the external shell is approximately 26. Therefore, the presence of CuO produces a barrier through which lithium is not able to diffuse. Additionally, if present on the particle surface, CuO will

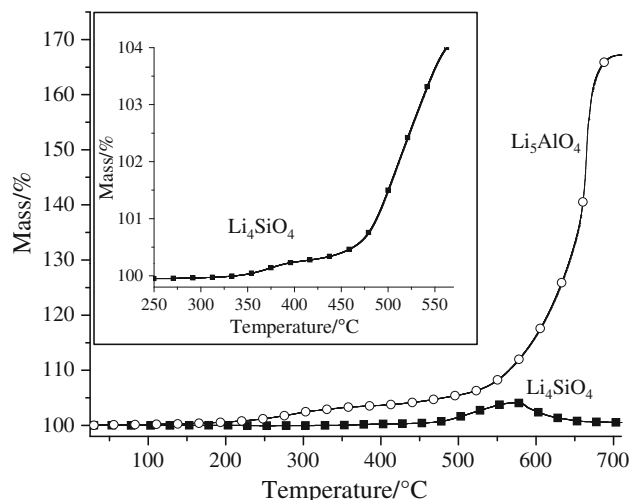
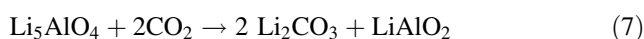
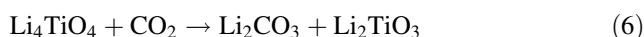
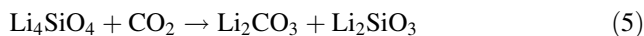


Fig. 2 Comparative dynamic TG analyses of Li₄SiO₄ and Li₅AlO₄ into a CO₂ flux. The *square inset* amplifies the CO₂ superficial chemisorption produced on the Li₄SiO₄ sample

reduce the quantity of active sites where the CO₂ reaction can occur. A similar effect will be observed for Li₂ZrO₃, where the ZrO₂ volume percentage in the external shell is approximately 38.2. Li₂CO₃ does not undergo any type of phase transformation in the temperature range of interest that could activate or limit the diffusion of lithium [71, 72].

External shells composed of Li₂CO₃ and a lithium secondary phase

For the analysis of external shells consisting of Li₂CO₃ and a secondary lithium phase, Li₄SiO₄ and Li₅AlO₄ ceramics will be considered because these ceramics are two of the most promising lithium ceramics for CO₂ capture [16, 32, 35, 40, 41, 45, 47, 50]. Figure 2 compares the dynamic CO₂ chemisorption of these ceramics. Again, two different behaviors are observed. Both the ceramics behave similar to Li₂O. However, Li₅AlO₄ begins the superficial CO₂ chemisorption at approximately 200–250 °C (3%), while Li₄SiO₄ only begins the superficial CO₂ chemisorption at approximately 360 °C (0.4%). These results suggest that Li₅AlO₄ has a higher reactivity than Li₄SiO₄. As shown in the literature, Li₄TiO₄ behaves in a similar manner [16, 41, 46]. These ceramics produce external shells composed of Li₂CO₃ and the corresponding lithium secondary phase (reactions 5, 6, and 7).



The volume percentages occupied by Li₂SiO₃, LiAlO₂, and Li₂TiO₃ in the external shell are 50.4, 26.6 and 47.7,

respectively. Additionally, the reaction of CO₂ with any of these lithium secondary phases is not favored due to thermodynamic factors in the temperature range of interest [73, 74].

If the diffusion process only depends on the lithium carbonate, the CO₂ chemisorption behavior would be almost identical for all samples. However, this is not observed. For example, Li₄SiO₄ and Li₅AlO₄ behave very differently. While Li₄SiO₄ chemisorbs CO₂ between 350 and 570 °C (4.5%), the CO₂ chemisorption of Li₅AlO₄ occurs over a much wider temperature range (220–700 °C), absorbing up to 166.8%. The bulk diffusion controlled CO₂ chemisorption process was activated at different temperatures: 500–570 °C for Li₄SiO₄ and 580–700 °C for Li₅AlO₄. In fact, the CO₂ chemisorption varied both as a function of the lithium ceramic, with Li₅AlO₄ showing more reactivity than Li₄SiO₄, and as a function of the external shell produced. Therefore, the secondary phases of lithium must be involved in the diffusion processes.

The secondary lithium phases, such as Li₂CO₃, may promote lithium diffusion in Li₄SiO₄ and Li₅AlO₄, consequently enhancing CO₂ chemisorption. Based on this hypothesis, and by analyzing the lithium diffusion coefficients of these ceramics, several different relationships can be established. Table 1 shows the lithium diffusion coefficients of several lithium ceramics. The lithium diffusion coefficient of Li₂SiO₃ shows a one order of magnitude increase between 500 and 600 °C, which correlates with the temperature range where the CO₂ bulk chemisorption is activated on Li₄SiO₄. Similar to lithium carbonate, Li₂SiO₃ does not have a phase transformation in the temperature range of interest that could activate lithium diffusion [77].

A similar behavior can be observed for CO₂ bulk chemisorption in Li₅AlO₄. In this case, LiAlO₂ has a one order of magnitude lithium diffusion increment between 600 and 700 °C. This is the same temperature range where CO₂ chemisorption is significantly activated for Li₅AlO₄. Once lithium diffusion is thermally activated in each secondary phase, lithium diffusion is enhanced on Li₂CO₃–Li₂SiO₃ or Li₂CO₃–LiAlO₂ external shells when compared to pure Li₂CO₃ or Li₂CO₃–metal oxide external shells.

Table 1 Lithium diffusion coefficient (*D*) on different lithium ceramics [16, 75, 76]

| Temp./°C | <i>D</i> /cm ² s ⁻¹ | | | |
|----------|---|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| | Li ₂ CO ₃ | Li ₂ SiO ₃ | Li ₃ VO ₄ | LiAlO ₂ |
| 500 | 1.3 × 10 ⁻³⁸ | 2.9 × 10 ⁻³⁷ | 6.4 × 10 ⁻⁴¹ | 1.1 × 10 ⁻³⁷ |
| 600 | 1.8 × 10 ⁻³⁷ | 1.5 × 10 ⁻³⁶ | 9.8 × 10 ⁻⁴⁰ | 2.8 × 10 ⁻³⁷ |
| 700 | – | 4.5 × 10 ⁻³⁶ | 4.9 × 10 ⁻³⁸ | 1.9 × 10 ⁻³⁶ |

D values calculated from; $D = \sigma [(nz^2e^2)/(kT)]$

External shells composed of Li₂CO₃ and two or more lithium secondary phases

In order to further explore the previous statements, Li₄SiO₄ and Li₅AlO₄ were doped with different elements to produce mixtures of different lithium secondary phases on the external shell. The solid solutions produced were Li_{4.2}(Si_{0.8}Al_{0.2})O₄, Li_{3.8}(Si_{0.8}V_{0.2})O₄, Li₅(Al_{0.8}Ga_{0.2})O₄, and Li₅(Ga_{0.8}Al_{0.2})O₄. These solid solutions were characterized by X-ray diffraction (data not shown), and no phases other than Li₄SiO₄ or Li₅AlO₄ were detected because Li₅GaO₄ is isostructural to Li₅AlO₄. These results confirmed the incorporation of Si, V, Ga, and Al into their respective phases. Figures 3 and 4 show the CO₂ chemisorption dynamic thermograms of all the solid solutions. In the Li₄SiO₄ solid solutions, it is evident that Al or V addition significantly modified the CO₂ capture process (Fig. 3). For the Li_{3.8}(Si_{0.8}V_{0.2})O₄ sample, initial CO₂ chemisorption appears to be slightly favored in comparison to the Li₄SiO₄ sample ($T \leq 300$ °C). V addition may modify the superficial reactivity of the lithium orthosilicate. However, at high temperatures where the CO₂ chemisorption is controlled by diffusion processes, the CO₂ chemisorption significantly decreased for the sample containing vanadium. In fact, the CO₂ capture slopes of Li₄SiO₄ and Li_{3.8}(Si_{0.8}V_{0.2})O₄ between 450 and 560 °C decreased approximately five times from 0.0351 to 0.0074. Additionally, although it is a qualitative analysis, the mass gained in these samples varied from 4.3% for Li₄SiO₄ to 0.7% for Li_{3.8}(Si_{0.8}V_{0.2})O₄. The external shell of Li_{3.8}(Si_{0.8}V_{0.2})O₄ is composed of Li₂CO₃, Li₂SiO₃, and Li₃VO₄ (reaction 8). From the data presented in Table 1, it is evident that Li₃VO₄ has a lithium diffusion coefficient

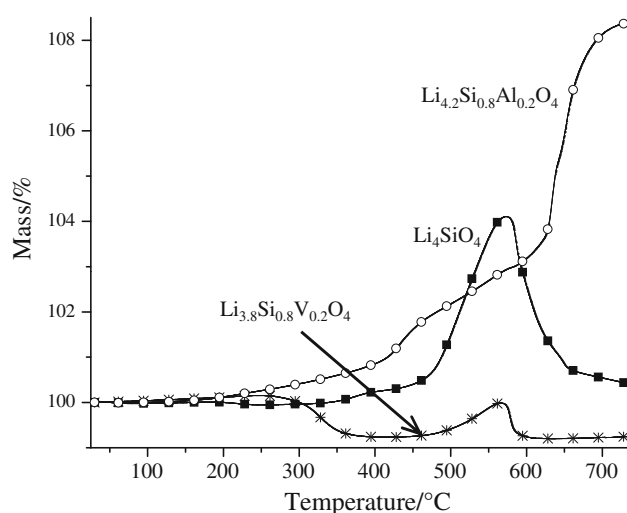
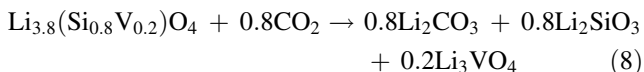
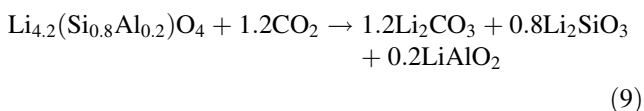


Fig. 3 Comparative dynamic TG analyses of Li₄SiO₄ and two different solid solutions of it; Li_{4.2}Si_{0.8}Al_{0.2}O₄ and Li_{3.8}Si_{0.8}V_{0.2}O₄. All these thermograms were performed into a CO₂ flux

that is three orders of magnitude slower than the diffusion coefficient of Li₂CO₃ and Li₂SiO₃. Therefore, the presence of Li₃VO₄ on the external shell of the material must reduce the CO₂ chemisorption by decreasing the rate of lithium diffusion compared to the pure Li₄SiO₄ sample.



Conversely, Al addition enhanced the CO₂ chemisorption of Li₄SiO₄ (Fig. 3). At low temperatures, the Li_{4.2}(Si_{0.8}Al_{0.2})O₄ thermogram shows a considerable CO₂ chemisorption improvement (0.9%) beginning at around 200 °C. This is in comparison to the Li₄SiO₄ sample (0.4%), which presented this initial process between 360 and 450 °C. This observation can potentially be explained by the combination of two factors: a higher CO₂ superficial reaction rate produced by the Al addition and the presence of extra lithium atoms that compensate the electro-neutrality of the system. However, the most interesting part of the CO₂ chemisorption process was observed at high temperatures, where the external shell limits the process. In this case, the diffusion controlled CO₂ chemisorption processes on Li_{4.2}(Si_{0.8}Al_{0.2})O₄ can be divided into two different processes that occur between 415 and 570 °C and between 600 and 720 °C where the mass percentage increments were equal to 3.1 and 8.2, respectively. Therefore, the maximum CO₂ chemisorption increased from 4.3% for Li₄SiO₄ to 8.2% for Li_{4.2}(Si_{0.8}Al_{0.2})O₄. Qualitatively, the addition of Al increased the CO₂ chemisorption by a factor of 2. In this case, the lithium external shell is composed of Li₂CO₃, Li₂SiO₃, and LiAlO₂ (reaction 9). Therefore, the diffusion controlled CO₂ chemisorption of Li_{4.2}(Si_{0.8}Al_{0.2})O₄ is potentially determined by different lithium secondary phases as a function of varying temperatures. Between 415 and 570 °C, Li₂CO₃ and Li₂SiO₃ must control the lithium diffusion as seen for Li₄SiO₄. At temperatures higher than 600 °C, a second diffusion process must be activated due to the presence of LiAlO₂, which increases the final amount of CO₂ chemisorbed. In fact, this CO₂ chemisorption temperature range is very similar to that observed for the Li₅AlO₄ sample (see Fig. 2). From these results, it can be concluded that Al addition enhances the superficial CO₂ reaction and significantly modifies the diffusion processes at the lithium external shell particularly at high temperatures where Li diffusion is activated for LiAlO₂ (600–700 °C).



As a second example of the proposed mechanism, Fig. 4 shows the CO₂ dynamic thermograms of the following samples: Li₅AlO₄, Li₅(Al_{0.8}Ga_{0.2})O₄, Li₅(Ga_{0.8}Al_{0.2})O₄, and Li₅GaO₄. There is no lithium diffusion data for any lithium

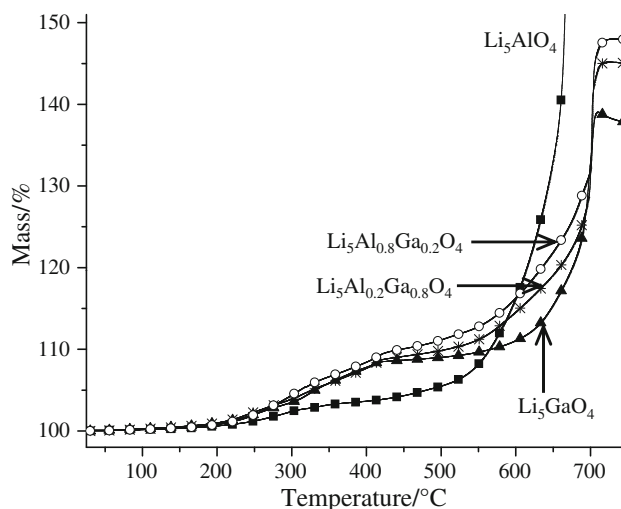
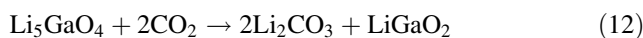
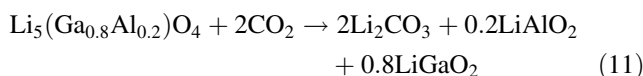
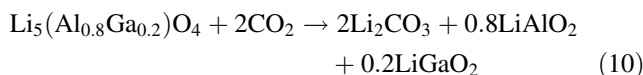


Fig. 4 Comparative dynamic TG analyses of Li₅AlO₄, two different solid solutions with gallium (Li₅Al_{0.8}Ga_{0.2}O₄ and Li₅Ga_{0.8}Al_{0.2}O₄) and Li₅GaO₄. All these thermograms were performed into a CO₂ flux

gallate in the temperature range of interest. However, in a previous work [78], it was observed that Li¹⁺ diffusion in a Li₄SiO₄ ceramic was increased when the ceramic was doped with either Al or Ga. Additionally, the Al-doped Li₄SiO₄ sample had a higher lithium diffusion rate than that observed for the Ga-doped sample. Therefore, in the present case it would be expected that Ga addition would modify the CO₂ chemisorption not only during the initial reaction on the surface but also during the diffusion controlled chemisorption. The reaction of CO₂ with these materials produces different lithium external shells as shown by reactions 7 and 10–12.



Initially, Li₅AlO₄ chemisorbs the amount of CO₂ at the surface between 200 and 430 °C. Gallium addition enhances superficial CO₂ chemisorption. However, a completely different behavior is observed at high temperatures ($T > 500$ °C) during the diffusion controlled CO₂ chemisorption. The CO₂ chemisorption process of Li₅AlO₄ occurs at the lowest temperature (535 °C) and occurs at a faster rate than observed for the other samples. For the other samples, the diffusion controlled CO₂ chemisorption was consecutively hindered as a function of Ga addition as follows: Li₅(Al_{0.8}Ga_{0.2})O₄, Li₅(Ga_{0.8}Al_{0.2})O₄, and Li₅GaO₄. The observed reduction of CO₂ chemisorption can be correlated to the amount of LiGaO₂ produced in each compound. These

results show that diffusion controlled CO_2 chemisorption is highly dependent on the secondary lithium phases produced on the external shell, as in the previous case described above.

Based on all these results and previous reaction models, [17, 21, 35, 52–54] there are potentially several factors that may enhance or limit the CO_2 chemisorption of lithium ceramics. Although there are some papers proposing that the CO_2 chemisorption process depends on CO_2 diffusion [21, 54], the results and interpretation presented here support the idea that lithium diffusion is the key component of the reaction mechanism. The initial lithium phase controls the initial reaction between CO_2 and the lithium ceramic. However, once the external lithium shell is produced, the external shell controls the CO_2 chemisorption process.

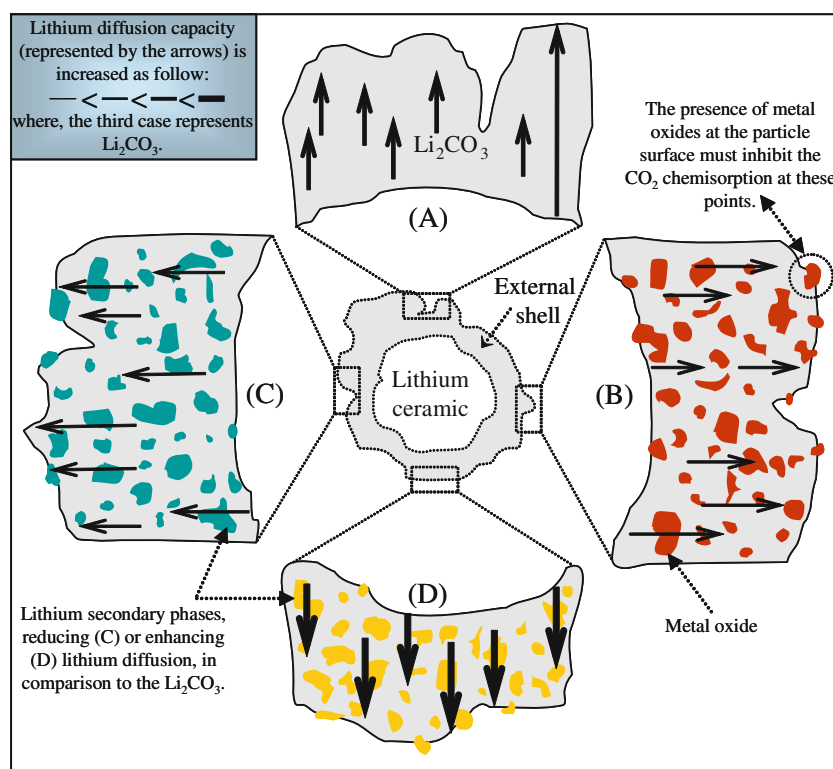
The external shell of the lithium ceramic always contains Li_2CO_3 . However, in most cases, Li_2CO_3 is mixed with other secondary phases that may or may not contain lithium. A general scheme for the different possible external lithium shells is presented in Fig. 5. This scheme only applies for cases where Li_2CO_3 is a solid. If the external shell is composed of Li_2CO_3 and a metal oxide (for example, ZrO_2 in the Li_2ZrO_3 case, Fig. 5B), the presence of the metal oxide may reduce the CO_2 chemisorption process in two different ways. CO_2 chemisorption may be inhibited if the metal oxide occupies superficial sites where CO_2 molecules could potentially be initially captured. Alternatively, the metal oxide may produce a

barrier for lithium diffusion into the lithium external shell. This type of secondary phase will reduce lithium diffusion both physically and indirectly.

If the lithium external shell is composed of Li_2CO_3 and other lithium-containing phases, the following two scenarios may occur (Fig. 5C, D). The secondary lithium phase or phases may enhance or reduce the lithium diffusion depending on the lithium diffusion capacity of the phase. If the secondary lithium phase has similar or better lithium diffusion properties than Li_2CO_3 , the lithium diffusion process will be improved because the lithium atoms present in the original lithium phase would have more than one material to be transported through. However, if the secondary lithium phase does not possess good lithium diffusion properties, lithium diffusion will not be improved. Even if lithium diffusion is considerably low, this secondary lithium phase may present a similar effect to that observed for the metal oxide case where the lithium diffusion is also hindered.

Finally, it must be emphasized that CO_2 chemisorption of lithium ceramics depends not only on the intrinsic factors analyzed here but also on external factors such as the flow gas where the solid–gas interface may present different regimes [50], the gas composition, variations in CO_2 concentrations [16, 58, 62], and competition from other gases for the lithium ceramic's active sites [48, 49]. One specific topic to be further analyzed is oxygen diffusion because a complete analysis has not been performed on this topic.

Fig. 5 Scheme of the lithium diffusion processes controlled by different possible external shell compositions. (A) Lithium diffusion controlled exclusively by Li_2CO_3 in solid state; (B) lithium diffusion controlled by Li_2CO_3 , but limited by the metal oxide presence; (C) lithium diffusion controlled by Li_2CO_3 , which is reduced by the presence of other lithium secondary phase with a smaller lithium diffusion capacity; (D) lithium diffusion controlled by Li_2CO_3 , which is enhanced, at a determined temperature, by the presence of the other lithium secondary phase with a larger lithium diffusion capacity



Conclusions

Different lithium ceramics were dynamically tested by TG analysis using a CO₂ flux. All obtained results clearly show that CO₂ chemisorption of lithium ceramics is controlled by various different factors. Initially, CO₂ chemisorption is controlled by the reactivity of the lithium ceramic. However, once the external lithium shell is produced at the surface of the lithium ceramic particles, this external shell controls the CO₂ chemisorption process. The portion of the CO₂ chemisorption controlled by the external shell is usually the larger of the two processes.

Li₂CO₃ is always present in the external shell but in most cases a mixture of different phases is present. The external phases may or may not contain lithium. When the external shell is composed of Li₂CO₃ and metal oxides, the presence of metal oxides reduces CO₂ chemisorption. If the external lithium shell is composed of Li₂CO₃ and another lithium phase, the CO₂ chemisorption process can be enhanced or decreased depending on the lithium diffusion coefficients of the secondary lithium phases. To elucidate this hypothesis, different solid solutions were prepared and tested. Results showed that the CO₂ chemisorption process is significantly enhanced at temperatures where the lithium secondary phase or phases increased lithium diffusion coefficients when the lithium diffusion coefficients were higher than that of Li₂CO₃.

Therefore, although there are several factors that determine the CO₂ chemisorption process, the external shell plays a significant role in the process. Consequently, when selecting a lithium ceramic for CO₂ chemisorption, the secondary lithium phase produced should be considered, in addition to the reactivity of CO₂ with the ceramic, because the external shell dictates a significant portion of the CO₂ chemisorption process.

Acknowledgements This work was financially supported by the following projects: ICyT-DF 179/2009 and SENER-CONACYT 150358. J. Ortiz-Landeros and T. L. Ávalos-Rendón thank CONACYT for their respective Grants.

References

- Schwartz SE. Uncertainty in climate sensitivity: causes, consequences, challenges. *Energy Environ Sci.* 2008;1:430–53.
- Orr F M Jr. CO₂ capture and storage: are we ready? *Energy Environ Sci.* 2009;2:449–58.
- Hasib-ur-Rahman M, Siaz M, Larachi F. Ionic liquids for CO₂ capture-development and progress. *Chem Eng Process.* 2010;49:313–22.
- Wang S, Yan S, Ma X, Gong J. Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides. *Energy Environ Sci.* 2011;4:3805–19.
- Yu KMK, Curcic I, Gabriel J, Tsang SCE. Recent advances in CO₂ capture and utilization. *ChemSusChem.* 2008;1:893–9.
- Zhao HY, Cao Y, Lineberry Q, Pan WP. Evaluation of CO₂ adsorption capacity of solid sorbents. *J Therm Anal Calorim.* 2011;106:199–205.
- Lee KB, Beaver MG, Caram HS, Sircar S. Reversible chemisorbents for carbon dioxide and their potential applications. *Ind. Eng. Chem Res.* 2008;47:8048–62.
- Zhao C, Chen X, Zhao C. Study on CO₂ capture using dry potassium-based sorbents through orthogonal test method. *Int J Greenh Gas Control.* 2010;4:655–8.
- Duan Y, Sorescu DC. CO₂ capture properties of alkaline earth metal oxides and hydroxides: a combined density functional theory and lattice phonon dynamics study. *J Chem Phys.* 2010;133:074508.
- D'Alessandro DM, Smit B, Long JR. Carbon dioxide capture: prospects for new materials. *Angew Chem Int.* 2010;49:2–27.
- Lee JM, Min YJ, Lee KB, Jeon SG, Na JG, Ryu HJ. Enhancement of CO₂ sorption uptake on hydrotalcite by impregnation with K₂CO₃. *Langmuir.* 2010;26:18788–97.
- Du H, Ebner AD, Ritter JA. Pressure dependence of the non-equilibrium kinetic model that describes the adsorption and desorption behavior of CO₂ in K-promoted hydrotalcite like compound. *Ind. Eng. Chem Res.* 2011;50:412–7.
- Choi S, Drese JH, Jones CW. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem.* 2009;2:796–854.
- Wang Q, Luo J, Zhong Z, Armando Borgna, CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ Sci.* 2011;4:42–55.
- Hedin N, Chen LJ, Laaksonen A. Sorbents for CO₂ capture from flue gas-aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale.* 2010;2:1819–41.
- Nair BN, Burwood RP, Goh VJ, Nakagawa K, Yamaguchi T. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation. *Prog Mater Sci.* 2009;54:511–41.
- Pfeiffer H. Advances in CO₂ conversion and utilization. In: Hu YH, editor. ACS symposium series, vol. 1056. Washington, DC: American Chemical Society; 2010. p. 233–53.
- Xiong R, Ida J, Lin YS. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chem Eng Sci.* 2003;58:4377–85.
- Olivares-Marín M, Castro-Díaz M, Drage TC, Maroto-Valerand MM. Use of small-amplitude oscillatory shear rheometry to study the flow properties of pure and potassium-doped Li₂ZrO₃ sorbents during the sorption of CO₂ at high temperatures. *Sep Purif Technol.* 2010;73:415–20.
- Pfeiffer H, Bosch P. Thermal stability and high-temperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate (Li₆Zr₂O₇). *Chem Mater.* 2005;17:1704–10.
- Ida J, Xiong R, Lin YS. Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate. *Sep Purif Technol.* 2004;36:41–51.
- Nakagawa K, Ohashi T. A reversible change between lithium zirconate and zirconia in molten carbonate. *Electrochemistry.* 1999;67:618–21.
- Fauth DJ, Frommell EA, Hoffman JS, Reasbeck RP, Pennline HW. Eutectic salt promoted lithium zirconate: novel high temperature sorbent for CO₂ capture. *Fuel Process Technol.* 2005;86:1503–21.
- Nair BN, Yamaguchi T, Kawamura H. Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: structure and properties of the powders. *J Am Ceram Soc.* 2004;87:68–74.
- Yi KB, Eriksen DØ. Low temperature liquid state synthesis of lithium zirconate and its characteristics as a CO₂ sorbent. *Separ Sci Tech.* 2006;41:283–96.
- Duan Y. Electronic structural and electrochemical properties of lithium zirconates and their capabilities of CO₂ capture: a

- first-principles density-functional theory and phonon dynamics approach. *J Renew Sust Energy*. 2011;3:013102.
27. Duan Y, Zhang B, Sorescu DC, Johnson JK. CO₂ capture properties of M–C–O–H (M = Li, Na, K) systems: a combined density functional theory and lattice phonon dynamics study. *J Solid State Chem*. 2011;184:304–11.
 28. Kang SZ, Wu T, Li X, Mu J. Low temperature biomimetic synthesis of the Li₂ZrO₃ nanoparticles containing Li₆Zr₂O₇ and high temperature CO₂ capture. *Mater Lett*. 2010;64:1404–6.
 29. Venegas MJ, Fregoso-Israel E, Pfeiffer H. Kinetic and reaction mechanism of CO₂ sorption on Li₄SiO₄: study of the particle size effect. *Ind Eng Chem Res*. 2007;46:2407–12.
 30. Okumura T, Enomoto K, Togashi N, Oh-ishi K. CO₂ absorption reaction of Li₄SiO₄ studied by the rate theory using thermogravimetry. *J Ceram Soc Jpn*. 2007;115:491–7.
 31. Escobedo-Bretado M, Guzmán-Velderrain V, Lardizabal-Gutiérrez D. A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent. *Catal Today*. 2005;107:863–7.
 32. Essaki K, Kato M, Uemoto H. Influence of temperature and CO₂ concentration on the CO₂ absorption properties of lithium silicate pellets. *J Mater Sci*. 2005;18:5017–9.
 33. Khomane RB, Sharma B, Saha S, Kulkarni BD. Reverse microemulsion mediated sol–gel synthesis of lithium silicate nanoparticles under ambient conditions: Scope for CO₂ sequestration. *Chem Eng Sci*. 2006;61:3415–8.
 34. Wang K, Guo X, Zhao P, Wang F, Zheng C. High temperature capture of CO₂ on lithium-based sorbents from rice husk ash. *J Hazard Mater*. 2011;189:301–7.
 35. Kato M, Nakagawa K, Essaki K, Maezawa Y, Takeda S, Kogo R, Hagiwara Y. Novel CO₂ absorbents using lithium-containing oxide. *Int J Appl Ceram Technol*. 2005;2:467–75.
 36. Kato M, Yoshikawa S, Nakagawa K. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *J Mater Sci Lett*. 2002;21:485–7.
 37. Tsumura N, Kuramoto A, Shimamoto Y, Aono H, Sadaoka Y. Thermal stability of sodium aluminum silicates with alkali carbonates. *J Ceram Soc Jpn*. 2005;113:269–74.
 38. Gauer C, Heschel W. Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide. *J Mater Sci*. 2006;41:2405–9.
 39. Korake PV, Gaikwad AG. Capture of carbon dioxide over porous solid adsorbents lithium silicate, lithium aluminate and magnesium aluminate at pre-combustion temperatures. *Front Chem Eng China*. 2011;5:215–26.
 40. Yamaguchi T, Niitsuma T, Nair BN, Nakagawa K. Lithium silicate based membranes for high temperature CO₂ separation. *J Membr Sci*. 2007;294:16–21.
 41. Mejía-Trejo VL, Fregoso-Israel E, Pfeiffer H. Textural, structural and CO₂ chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium (Li_{4–x}Na_xSiO₄). *Chem Mater*. 2008;20:7171–6.
 42. Ueda S, Inoue R, Sasaki K, Wakuta K, Ariyama T. CO₂ absorption and desorption abilities of Li₂O–TiO₂ compounds. *ISIJ Int*. 2011;51:530–37.
 43. Palacios-Romero LM, Pfeiffer H. Lithium cuprate (Li₂CuO₂): a new possible ceramic material for CO₂ chemisorption. *Chem Lett*. 2008;37:862–3.
 44. Palacios-Romero LM, Lima E, Pfeiffer H. Structural analysis and CO₂ chemisorption study on non-stoichiometric lithium cuprates (Li_{2+x}CuO_{2+x/2}). *J Phys Chem A*. 2009;113:193–8.
 45. Kato M, Essaki K, Nakagawa K, Suyama Y, Terasaka K. CO₂ absorption properties of lithium ferrite for application as a high-temperature CO₂ absorbent. *J Ceram Soc Jpn*. 2005;113:684–6.
 46. Togashi N, Okumura T, Oh-ishi K. Synthesis and CO₂ absorption property of Li₄TiO₄ as a novel CO₂ absorbent. *J Ceram Soc Jpn*. 2007;115:324–8.
 47. Ávalos-Rendón TL, Pfeiffer H. Evidence of CO₂ chemisorption at high temperature in lithium gallate (Li₅GaO₄). *Chem Lett*. 2011;40:504–5.
 48. Martínez-díCruz L, Pfeiffer H. Effect of the oxygen addition on the thermokinetic properties of CO₂ chemisorption on Li₂ZrO₃. *Ind Eng Chem Res*. 2010;49:9038–42.
 49. Martínez-díCruz L, Pfeiffer H. Towards understanding the effect of water sorption on lithium zirconate (Li₂ZrO₃) during its carbonation process at low temperatures. *J Phys Chem C*. 2010;114:9453–8.
 50. Mosqueda-Rodríguez R, Pfeiffer H. Thermokinetic analysis of the CO₂ chemisorption on Li₄SiO₄ by using different gas flow rates and particle sizes. *J Phys Chem A*. 2010;114:4535–41.
 51. Ávalos-Rendón TL, Pfeiffer H. Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): a new option for the CO₂ absorption. *J Phys Chem A*. 2009;113:6919–23.
 52. Nakagawa K, Ohashi T. A novel method of CO₂ capture from high temperature gases. *J Electrochem Soc*. 1998;145:1344–6.
 53. López-Ortiz A, Perez-Rivera NG, Reyes-Rojas A, Lardizabal-Gutiérrez D. Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides. *Sep Sci Technol*. 2004;39:3559–72.
 54. Ida J, Lin JYS. Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate. *Environ Sci. Technol*. 2003;37:1999–2004.
 55. Mosqueda HA, Vazquez C, Bosch P, Pfeiffer H. Chemical sorption of carbon dioxide (CO₂) on lithium oxide (Li₂O). *Chem Mater*. 2006;18:2307–10.
 56. Nakagaki T. Enhanced hydrogen production process from coal integrated with CO₂ separation using dual chemical looping. *Energy Procedia*. 2011;4:324–32.
 57. Yin XS, Zhang QH, Yu JG. Three-step calcination synthesis of high-purity Li₈ZrO₆ with CO₂ absorption properties. *Inorg Chem*. 2011;50:2844–50.
 58. Yin XS, Song M, Zhang QH, Yu JG. High-temperature CO₂ capture on Li₆Zr₂O₇: experimental and modeling studies. *Ind Eng Chem Res*. 2010;49:6593–8.
 59. Olivares-Marín M, Drage TC, Maroto-Valer MM. Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO₂ capture at high temperatures. *Int J Greenh Gas Control*. 2010;4:623–9.
 60. Seggiani M, Puccini M, Vitolo S. High-temperature and low concentration CO₂ sorption on Li₄SiO₄ based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. *Int J Greenh Gas Control*. 2011;5:741–8.
 61. Yin XS, Li SP, Zhang QH, Yu JG. Synthesis and CO₂ adsorption characteristics of lithium zirconates with high lithium content. *J Am Ceram Soc*. 2010;93:2837–42.
 62. Xiao Q, Liu Y, Zhong Y, Zhu W. A citrate sol–gel method to synthesize Li₂ZrO₃ nanocrystals with improved CO₂ capture properties. *J Mater Chem*. 2011;21:3838–42.
 63. Ochoa-Fernández E, Rønning M, Grande T, Chen D. Nanocrystalline lithium zirconate with improved kinetics for high-temperature CO₂ capture. *Chem Mater*. 2006;18:1383–5.
 64. Ochoa-Fernández E, Rønning M, Grande T, Chen D. Synthesis and CO₂ capture properties of nanocrystalline lithium zirconate. *Chem Mater*. 2006;18:6037–46.
 65. Ochoa-Fernández E, Rønning M, Yu X, Grande T, Chen D. Compositional effects of nanocrystalline lithium zirconate on its CO₂ capture properties. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47:434–42.
 66. Pannocchia G, Puccini M, Seggiani M, Vitolo S. Experimental and modeling studies on high-temperature capture of CO₂ using lithium zirconate based sorbents. *Ind Eng Chem Res*. 2007;46:6696–706.
 67. Veliz-Enriquez MY, Gonzalez G, Pfeiffer H. Synthesis and CO₂ capture evaluation of Li_{2–x}K_xZrO₃ solid solutions and crystal structure of a new lithium-potassium zirconate phase. *J Solid State Chem*. 2007;180:2485–92.
 68. Hrycak MB, McKenna DB, U.S. Patent, 2004, No. 60/539343.

69. Matsukura Y, Okumura T, Kobayashi R, Oh-ishi K. Synthesis and CO₂ absorption properties of single-phase Li₂CuO₂ as a CO₂ absorbent. *Chem Lett*. 2010;39:966–7.
70. Pfeiffer H, Vazquez C, Lara VH, Bosch P. Thermal behavior and CO₂ absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ solid solutions. *Chem Mater*. 2007;19:922–6.
71. Pasierb P, Gajerski R, Komornicki S, Rekas M. Structural properties and thermal behavior of Li₂CO₃-BaCO₃ system by DTA, TG and XRD measurements. *J Therm Anal Calorim*. 2001;65:457–66.
72. McMurdie HF, Morris MC, Evans EH, Paretzkin B, de-Groot JH, Hubbard CR, Carmel SJ. *Natl Bur Stand (U.S.). Monogr*. 1970; 25:42.
73. Inoue R, Ueda S, Wakuta K, Sasaki S, Ariyama T. Thermodynamic consideration on the absorption properties of carbon dioxide to basic oxide. *ISIJ Int*. 2010;50:1532–8.
74. Kato M, Nakagawa K. New series of lithium containing complex oxides, lithium silicates, for application as a high temperature CO₂ absorbent. *J Ceram Soc Jpn*. 2001;109:911–4.
75. Mizusaki J, Tagawa H. Lithium carbonate as a solid electrolyte. *Solid State Ion*. 1992;53–56:791–800.
76. Mishra KM, La AK, Haque FZ. Ionic and electronic conductivity in some alkali vanadates. *Solid State Ion*. 2004;167:137–46.
77. Claus S, Kleykamp H, Smykatz-Kloss W. Phase equilibria in the Li₄SiO₄-Li₂SiO₃ region on the pseudobinary Li₂O-SiO₂ system. *J Nucl Mater*. 1996;230:8–11.
78. Thangadurai V, Weppner W. Solid state lithium ion conductors: design considerations by thermodynamics approach. *Ionics*. 2002; 8:281–92.