



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Síntesis, caracterización y evaluación en procesos de sorción de gases ácidos de la solución sólida  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mx})\text{O}_2$ , en donde M corresponde a Mn, Ni o Cu

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
Maestra en Ciencia e Ingeniería de Materiales

PRESENTA:

Q. Nayeli Gómez Garduño

TUTOR PRINCIPAL:

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

COMITÉ TUTOR:

Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa (Facultad de Ingeniería)

Dr. Raúl Escamilla Guerrero (Instituto de Investigaciones en Materiales)

Ciudad Universitaria, CDMX, junio de 2022



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.

## AGRADECIMIENTOS OFICIALES

---

---

El presente trabajo de tesis se realizó en los laboratorios E-101 y E102 en el Instituto de Investigaciones de Materiales (IIM) en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

El trabajo conto con el apoyo financiero del Proyecto SENER-CONACYT 251801. Además, agradezco el apoyo de CONACYT por la beca para realizar los estudios de Maestría (No. CVU: 877544).

Agradezco el apoyo técnico de la M. en C. Adriana Tejeda, la Dra. Lourdes Bazán y el Fis. Lázaro Huerta en el empleo de las técnicas de caracterización en este trabajo.

## AGRADECIMIENTOS

---

---

Dedicado a Teresa, Arturo, Mariana y Flowies, por su gran amor y apoyo incondicional.

Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer por la oportunidad y el apoyo para realizar este trabajo, así como la confianza al formar parte del grupo de investigación.

A mi Comité Tutor y al Jurado por sus observaciones y comentarios que me ayudaron a mejorar.

También, agradezco a todos mis compañeros de laboratorio, Daniel, Fernando, Carlos, Ana, Daniela, Miguel, Erick, Yocelin y Nan, por sus enseñanzas y toda la ayuda que me brindaron durante la elaboración de este trabajo.

Finalmente, gracias a Ely y Mónica por su amistad todos estos años.

# ÍNDICE

---

---

RESUMEN .....	6
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES .....	9
1.1 <i>Problemática ambiental</i> .....	9
1.1.1 <i>El efecto invernadero</i> .....	10
1.1.2 <i>Gases de efecto invernadero</i> .....	12
1.1.3 <i>Cambio climático y calentamiento global</i> .....	12
1.2 <i>Captura y mitigación de CO<sub>2</sub></i> .....	15
1.3 <i>Captura de CO<sub>2</sub> en materiales sólidos</i> .....	16
1.3.1 <i>Fisisorción y quimisorción</i> .....	18
1.4 <i>Cerámicos alcalinos para la captura de CO<sub>2</sub></i> .....	19
1.4.1 <i>Mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> en cerámicos alcalinos</i> .....	20
1.4.2 <i>Modificaciones fisicoquímicas en los cerámicos alcalinos para mejorar la captura de CO<sub>2</sub></i> ..	22
1.4.2.1 <i>Soluciones Sólidas</i> .....	23
1.5 <i>Cerámicos alcalinos para la oxidación catalítica de monóxido de carbono (CO)</i> .....	23
1.6 <i>Ferrita de sodio (NaFeO<sub>2</sub>) en procesos de oxidación de CO y captura de CO<sub>2</sub></i> .....	24
1.7 <i>Planteamiento del trabajo</i> .....	26
1.8 <i>Hipótesis</i> .....	26
1.9 <i>Objetivos</i> .....	27
1.9.1 <i>Objetivo General</i> .....	27
1.9.2 <i>Objetivos particulares</i> .....	27
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....	28
2.1 <i>Síntesis de las soluciones sólidas de Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub></i> .....	28
2.2 <i>Caracterización de las muestras de Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub></i> .....	29
2.2.1 <i>Difracción de rayos X</i> .....	29
2.2.2 <i>Determinación del área superficial mediante adsorción y desorción de nitrógeno</i> .....	30
2.2.3 <i>Microscopía electrónica de barrido</i> .....	30
2.2.4 <i>Espectroscopías Infrarroja y Raman</i> .....	31
2.2.5 <i>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X</i> .....	32
2.2.6 <i>Desorción a temperatura programada</i> .....	32
2.3 <i>Análisis de la capacidad de captura de las muestras de Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub></i> .....	33

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	35
<b>3.1 Síntesis y caracterización de las soluciones sólidas de <math>\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2</math></b> .....	35
<b>3.1.1 Difracción de rayos X</b> .....	35
<b>3.1.2 Determinación del área superficial</b> .....	41
<b>3.1.3 Microscopía electrónica de barrido</b> .....	43
<b>3.1.4 Espectroscopías Infrarroja y Raman</b> .....	44
<b>3.1.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X</b> .....	46
<b>3.1.6 Desorción a temperatura programada</b> .....	55
<b>3.2 Evaluación de la captura de <math>\text{CO}_2</math></b> .....	56
<b>3.2.1 Análisis termogravimétricos dinámicos de las soluciones sólidas <math>\text{Na}(\text{Fe}_{x-1}\text{M}_x)\text{O}_2</math></b> .....	57
3.2.1.1 Análisis termogravimétricos dinámicos en atmósfera saturada de $\text{CO}_2$ .....	57
3.2.1.2 Análisis termogravimétricos dinámicos en atmósfera de $\text{CO}$ y $\text{O}_2$ .....	59
<b>3.2.2 Evaluación de la captura de <math>\text{CO}_2</math> en las soluciones sólidas de níquel <math>\text{Na}(\text{Fe}_{x-1}\text{Ni}_x)\text{O}_2</math></b> .....	62
3.2.2.1 Análisis termogravimétricos dinámicos .....	62
3.2.2.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos .....	64
3.2.2.3 Caracterización de los productos de los análisis isotérmicos.....	67
3.2.2.3.1 Espectroscopía infrarroja.....	68
3.2.2.3.2 Difracción de rayos X.....	68
3.2.2.3.3 Microscopía electrónica de barrido .....	70
3.2.2.4 Análisis cinéticos de las isothermas de captura de $\text{CO}_2$ .....	72
3.2.2.5 Ciclabilidad .....	73
<b>3.3 Mecanismo de captura de <math>\text{CO}_2</math> en las soluciones sólidas</b> .....	75
CONCLUSIONES .....	77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79

## RESUMEN

---

---

Las actividades humanas han incrementado la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera desde la era preindustrial y de forma más sustancial en los últimos 50 años intensificando gradualmente el efecto invernadero natural y dando lugar al calentamiento global. La crisis climática a la que nos enfrentamos requiere de forma urgente soluciones que consideren la complejidad de las interacciones entre el clima y los sistemas humanos y ambientales con una visión sostenible. Por este motivo se han creado acuerdos internacionales, como el Protocolo de Kioto y el Acuerdo de París, cuya finalidad es reducir las emisiones de GEI mediante medidas de adaptación y mitigación, de las cuales la mayor parte se enfocan en reducir las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ya que es el principal GEI emitido por las actividades antropogénicas.

Una de las alternativas para reducir la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es su captura y utilización (CCU, por sus siglas en inglés carbon capture and utilization). Esta opción ofrece un enfoque más sostenible que otras alternativas, ya que el  $\text{CO}_2$  capturado puede emplearse como materia prima para la elaboración de una gran variedad de productos, dentro de los cuales se encuentra la producción de combustibles, contribuyendo a la solución tanto para el control de las emisiones como para el suministro de energía y disminuyendo la demanda de recursos naturales.

Considerando la importancia de reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$  y los beneficios asociados a los procesos de captura y utilización, se han desarrollado una gran cantidad de materiales para la captura de este gas. Entre estos materiales, algunos cerámicos alcalinos han atraído la atención debido a que presentan una buena estabilidad química y capacidades favorables para la captura de  $\text{CO}_2$  en intervalos de temperatura amplios. Cabe mencionar que en los últimos años se ha informado del uso de estos cerámicos como materiales bifuncionales para diferentes procesos, entre los que destacan la oxidación y quimisorción de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y la producción de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).

Recientemente, se ha estudiado la fase  $\beta$  de la ferrita de sodio ( $\beta\text{-NaFeO}_2$ ) como sorbente para la captura de  $\text{CO}_2$ , así como material bifuncional en el mecanismo de sorción de  $\text{CO-CO}_2$ , en presencia y ausencia de oxígeno. Adicionalmente, la síntesis de soluciones sólidas es una de las modificaciones químicas más estudiadas y ha demostrado mejorar las propiedades de absorción de  $\text{CO}_2$  en distintos cerámicos alcalinos.

En este trabajo, se sintetizaron las soluciones sólidas de la ferrita de sodio,  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mx})\text{O}_2$ , en donde  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$  o  $\text{Cu}$ , para evaluar el efecto de la adición de  $\text{Mn}, \text{Ni}$  o  $\text{Cu}$  en las propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  y en el proceso de oxidación-captura de  $\text{CO}$ , en presencia y ausencia de oxígeno.

Las soluciones sólidas fueron sintetizadas mediante la descomposición térmica de nitratos. Posteriormente, se realizó la caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X (DRX). Con esta técnica se determinó que  $\text{Ni}$  y  $\text{Cu}$  se incorporan parcialmente en la estructura de la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  cuando  $x < 5\%$  mol en las soluciones sólidas  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mx})\text{O}_2$ . Sin embargo, cuando se añade  $\text{Mn}$  se genera la fase cristalina  $\text{Na}_{0.62}(\text{Fe}_{0.67}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ . Considerando estos resultados y los análisis termogravimétricos dinámicos de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO-O}_2$  realizados posteriormente con las muestras  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mx})\text{O}_2$  con cada uno de los tres cationes, en los que no se observaron mejoras significativas en los porcentajes de captura respecto al material prístino, se decidió continuar la caracterización y la evaluación de la captura únicamente con las soluciones sólidas de níquel,  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ , en donde  $x < 5\%$  mol. Para ello, se sintetizaron muestras con 1.5 y 3.5 % en mol de  $\text{Ni}$ . Las soluciones sólidas se nombraron como  $\text{Ni1-5}$ ,  $\text{Ni2-5}$  y  $\text{Ni3-5}$ , con base al porcentaje de níquel añadido, 1.5, 2.5 y 3.5 % en mol, respectivamente.

La caracterización estructural y microestructural de las muestras con  $\text{Ni}$  se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía Raman, adsorción de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y por experimentos de desorción a temperatura programada (TPD).

Para evaluar la capacidad de captura de las muestras se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ . En los termogramas dinámicos se observó que la muestra  $\text{Ni2-5}$  presentó la mayor captura superficial, mientras que la adición de níquel aumenta ligeramente la captura volumétrica de las muestras  $\text{Ni1-5}$  y  $\text{Ni3-5}$ , sin modificar significativamente el intervalo de temperatura en que ocurre este proceso. En los análisis isotérmicos se observa un comportamiento similar para las cuatro muestras, en donde la mayor captura para cada material ocurre a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  después de 180 min. La solución sólida  $\text{Ni1-5}$  presentó la mayor captura que fue de 14.7 % en masa, lo que representa una eficiencia de reacción del 74.2 %. Adicionalmente, se realizaron experimentos de ciclabilidad con la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  y la solución sólida  $\text{Ni1-5}$ . Aunque en ambos casos la captura disminuye en los primeros ciclos, se observó que la presencia del níquel mejora y estabiliza la captura de  $\text{CO}_2$  en comparación con el material prístino.

Todos los productos de los análisis isotérmicos se caracterizaron mediante IR y los productos de las isotermas realizadas a 500 °C se caracterizaron mediante DRX y MEB para analizar los cambios químicos y microestructurales posteriores al proceso de captura. Adicionalmente, los datos obtenidos de los análisis isotérmicos se analizaron con un modelo de doble exponencial para determinar las constantes de rapidez. En los valores obtenidos no se distingue una tendencia en las constantes que indique un cambio significativo debido a la adición de Ni. Los valores obtenidos para la constante  $k_1$  son considerablemente mayores que los valores de  $k_2$  indicando que a altas temperaturas la captura de CO<sub>2</sub> es controlada por procesos difusivos.

Con los resultados obtenidos se propone un mecanismo de reacción en el que los cationes de Ni<sup>2+</sup> que se incorporan a la estructura de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> generando la pérdida de iones O<sup>2-</sup> de la estructura cristalina y en consecuencia la formación de vacancias de oxígeno, afectando el entorno químico de los iones O<sup>2-</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Estos cambios mejoran significativamente el porcentaje de captura superficial en la muestra Ni2-5, y en menor porcentaje, la captura volumétrica en las muestras Ni1-5 y Ni3-5.

# CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

---

En este capítulo se presenta la problemática ambiental a la que nos enfrentamos actualmente y el papel del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como uno de los gases más contaminantes del planeta, principal motivo del desarrollo del presente trabajo de tesis. Se analiza el uso de materiales sólidos como alternativas para la reducción y mitigación de gases contaminantes y el empleo de materiales cerámicos como captadores de  $\text{CO}_2$ . En el caso específico de este trabajo se propone emplear soluciones sólidas de ferrita de sodio ( $\beta\text{-NaFeO}_2$ ) con cationes de metales de transición para la captura de  $\text{CO}_2$ .

## *1.1 Problemática ambiental*

La contaminación atmosférica es uno de los problemas ambientales de mayor impacto hoy en día. Debido al crecimiento económico y demográfico, las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero (GEI) han aumentado y se han acumulado en la atmósfera desde la era preindustrial. Actividades como la quema de combustibles fósiles y la deforestación, han intensificado gradualmente el efecto invernadero natural, dando lugar al calentamiento global.

De acuerdo con el sexto informe del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) se estima que las actividades humanas han causado un calentamiento global de aproximadamente  $1.0\text{ }^\circ\text{C}$  respecto a los niveles preindustriales. Si este aumento en la temperatura continúa al ritmo actual existe la probabilidad de que alcance  $1.5\text{ }^\circ\text{C}$  entre 2030 y 2052 (figura 1.1) (1,2).

Como consecuencia de este fenómeno ya se observan repercusiones en los sistemas naturales y humanos. Una gran cantidad de ecosistemas, junto con los servicios que brindan, se han modificado debido al calentamiento global. Además, se pronostica que con el aumento de la temperatura a  $1.5\text{ }^\circ\text{C}$  o superior se pongan en riesgo los ecosistemas del planeta y con ello la salud, los medios de subsistencia, la seguridad alimentaria, el suministro de agua, la seguridad humana y el crecimiento económico (1,2).

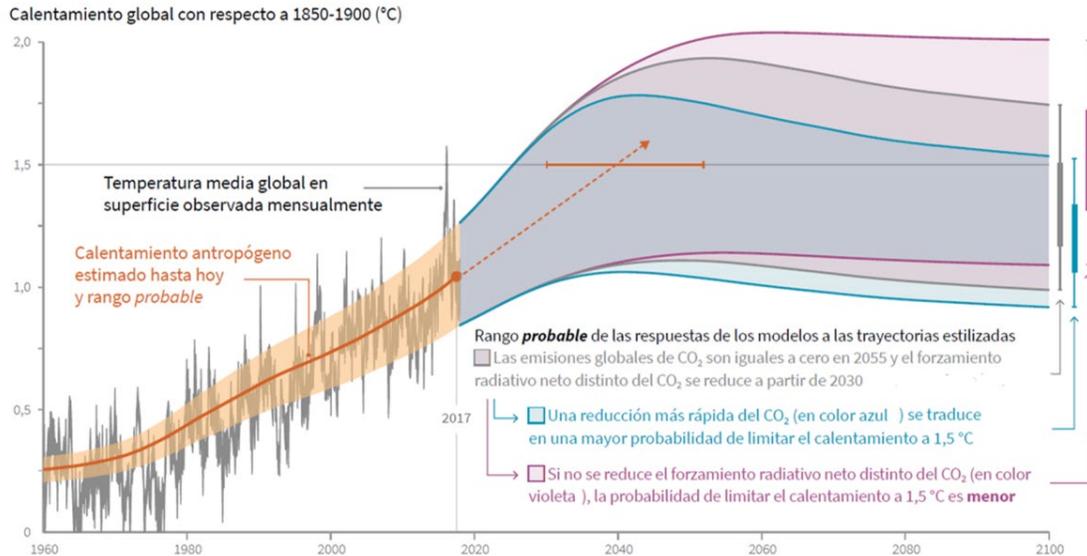


Figura 1.1. Cambio en la temperatura media global en superficie observada mensualmente y calentamiento global antropogénico estimado (2).

### 1.1.1 El efecto invernadero

La principal fuente de energía que impulsa y controla el sistema climático terrestre es la radiación solar. Aproximadamente, la mitad de esta radiación es de onda corta y se encuentra en la parte visible del espectro electromagnético. La otra mitad se encuentra principalmente en la parte del infrarrojo (IR) cercano y ultravioleta (UV) del espectro.

La superficie de la Tierra recibe una radiación solar media de  $341 \text{ Wm}^{-2}$  a lo largo del año, de los cuales el 31 % es reflejado inmediatamente al espacio por las nubes, la atmósfera y la superficie terrestre. Los  $235 \text{ Wm}^{-2}$  restantes son parcialmente absorbidos por la atmósfera, pero la mayor parte, cerca de  $168 \text{ Wm}^{-2}$ , calienta la superficie terrestre, es decir los suelos y el océano. La superficie terrestre devuelve ese calor a la atmósfera como radiación infrarroja, calor sensible y en forma de vapor de agua, que libera su calor cuando se condensa en la parte superior de la atmósfera. Este intercambio de energía entre la superficie y la atmósfera mantiene la temperatura media global cercana a la superficie de aproximadamente  $14 \text{ }^\circ\text{C}$ , disminuyendo con la altura hasta una temperatura media de  $-58 \text{ }^\circ\text{C}$  en la parte superior de la troposfera (figura 1.2) (3,4).

Para que el clima sea estable es necesario que exista un equilibrio entre la radiación solar entrante y la radiación saliente emitida por el sistema climático terrestre. Por lo tanto, la Tierra debería irradiar una

media de  $235 \text{ W m}^{-2}$  al espacio, con una temperatura de emisión efectiva de  $-19 \text{ }^\circ\text{C}$ , la cual corresponde a longitudes de onda en la parte infrarroja del espectro. Esta temperatura es  $33 \text{ }^\circ\text{C}$  inferior a la temperatura media de  $14 \text{ }^\circ\text{C}$  en la superficie del planeta. Para entender esta diferencia de temperaturas hay que tener en cuenta las propiedades radiativas de los componentes atmosféricos. La atmósfera contiene varios gases traza, presentes por razones naturales, que absorben y emiten radiación infrarroja. Estos gases, denominados de efecto invernadero (GEI), absorben una parte de la radiación infrarroja emitida por la superficie de la Tierra, la atmósfera y las nubes. A su vez, emiten radiación infrarroja en todas las direcciones, incluso hacia la superficie de la Tierra, de forma que atrapan el calor dentro de la atmósfera. El resultado neto es una transferencia ascendente de la radiación infrarroja desde los niveles más cálidos cerca de la superficie terrestre hasta los niveles más fríos a mayor altura. Este mecanismo se denomina efecto invernadero natural y es necesario para mantener la estabilidad del clima en el planeta (3,4).

Sin el efecto invernadero natural, la temperatura media de la superficie de la Tierra estaría por debajo del punto de congelación del agua. Por lo tanto, este fenómeno natural hace posible la vida tal y como la conocemos. Sin embargo, las actividades humanas, principalmente la quema de combustibles fósiles y la tala de bosques, han intensificado enormemente el efecto invernadero natural, dando lugar al efecto invernadero reforzado y provocando el calentamiento global.

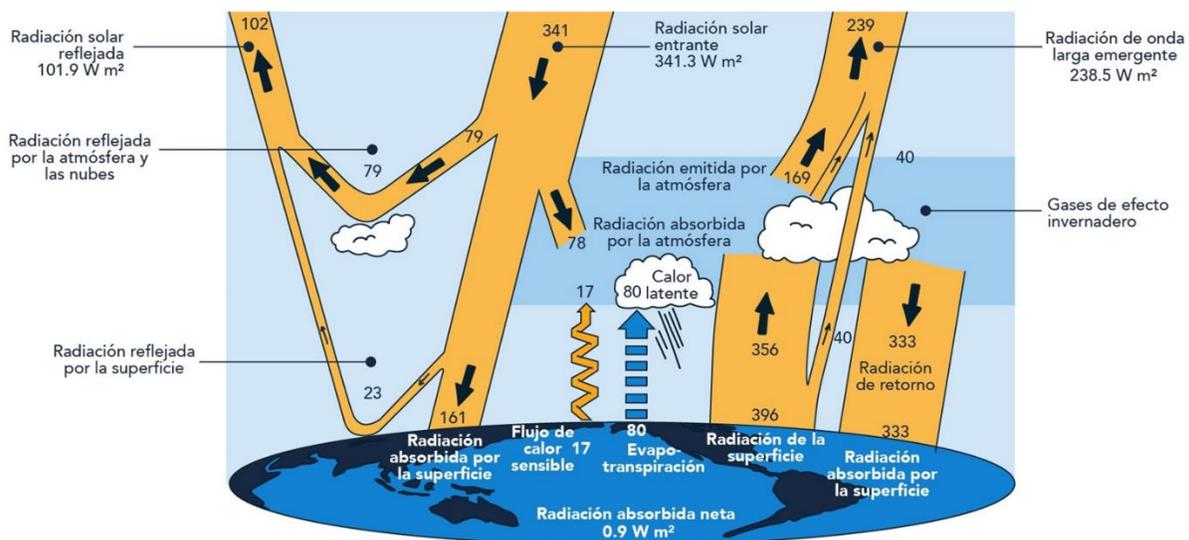


Figura 1.2. Balance energético medio anual global de la Tierra ( $\text{W m}^{-2}$ ) (3,4).

### *1.1.2 Gases de efecto invernadero*

Los principales gases de efecto invernadero (GEI) que se producen tanto de forma natural como por las actividades humanas son el vapor de agua, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ), el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y el ozono ( $\text{O}_3$ ). Los clorofluorocarburos (CFC) también se consideran como gases de efecto invernadero y su presencia en la atmósfera se debe únicamente a actividades humanas, ya que son productos secundarios de procesos industriales. Todos estos gases contribuyen al calentamiento atmosférico cuando absorben la radiación infrarroja emitida por la Tierra y transfieren su energía extra a otros gases circundantes (5).

Este proceso ocurre debido a que la radiación infrarroja absorbida por las moléculas aumenta la energía de vibración. Las colisiones entre estas moléculas transfieren el exceso de energía en forma de calor, lo que aumenta la energía térmica media y, por lo tanto, eleva la temperatura. Para que las vibraciones moleculares absorban energía infrarroja, los movimientos vibratorios deben cambiar el momento dipolar de la molécula. Todas las moléculas con tres o más átomos cumplen este criterio. No obstante, la atmósfera está compuesta predominantemente por gases que no absorben radiación infrarroja, es decir, nitrógeno,  $\text{N}_2$  (78 %), oxígeno,  $\text{O}_2$  (2 %) y argón, Ar (~0.9 %). Alrededor del 0.1 % de los componentes atmosféricos corresponde a los gases de efecto invernadero que si absorben la radiación y al encontrarse en una concentración tan baja son muy susceptibles a cambios inducidos por las actividades humanas (6).

### *1.1.3 Cambio climático y calentamiento global*

De acuerdo con el IPCC, el cambio climático es atribuido a factores naturales o antropogénicos; por el contrario, el calentamiento global se refiere al aumento gradual, observado o proyectado, de la temperatura global en superficie del planeta provocado únicamente por acciones humanas. Existe una gran cantidad de evidencia de que, debido a las actividades humanas, las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero han aumentado y se han acumulado en la atmósfera desde la era preindustrial (1,2).

De los GEI ya mencionados, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es el más importante ya que su concentración atmosférica aumenta gradualmente a causa de las actividades humanas y se ha emitido a la atmósfera en cantidades cada vez mayores durante los últimos 200 años, pero de forma más sustancial en los últimos 50 años. Sin considerar los efectos de los CFC, los aerosoles y los cambios en el ozono, cuyas concentraciones varían considerablemente a lo largo del planeta, por lo que son más difíciles de cuantificar,

el aumento del CO<sub>2</sub> ha contribuido con cerca del 74 % del efecto invernadero reforzado hasta la fecha, el CH<sub>4</sub> con 19 % y N<sub>2</sub>O con 7 % (6).

Los reportes más recientes informan de un crecimiento del 1.3 % en las emisiones mundiales de GEI en 2019. Incluyendo las emisiones procedentes del cambio de uso de suelo (LUC, del inglés Land-use change) se alcanzaron, aproximadamente, 58.1 gigatoneladas de CO<sub>2</sub> equivalente (GtCO<sub>2</sub> eq). Este aumento se atribuye principalmente a un incremento del 0.9 % de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> procedentes de la combustión de combustibles fósiles y de procesos industriales como la producción de cemento. Otras emisiones de GEI, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y CFC, aumentaron en 2019 en un 1.3 %, 0.8 % y 3.8 %, respectivamente (figura 1.3) (1,7–9).

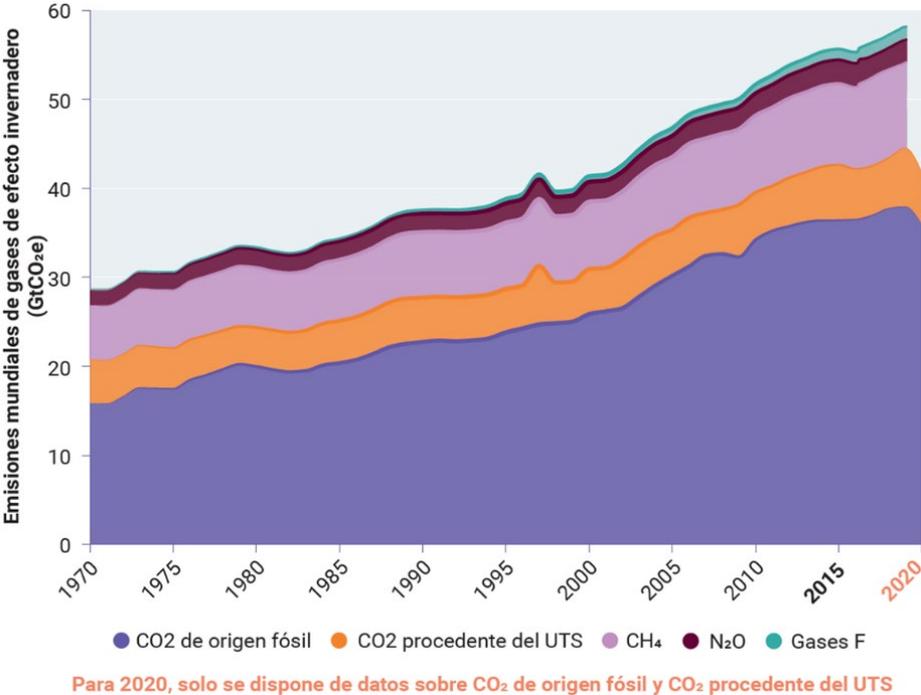


Figura 1.3. Emisiones mundiales de gases de efecto invernadero (1970-2020) (8).

En la actualidad, aún no se cuenta con estimaciones completas sobre el total de las emisiones mundiales de GEI para el periodo 2020-2021. Sin embargo, la pandemia de COVID-19 provocó un descenso aproximado del 5.4 %, en las emisiones de CO<sub>2</sub> en 2020, por lo cual se estima un descenso en las emisiones totales de GEI para ese año. A pesar del descenso en 2020, las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> principalmente relacionadas con el sector energético se mantuvieron en 31.5 Gt, lo que contribuyó a que el CO<sub>2</sub> alcanzara

en 2020 su mayor concentración media anual en la atmósfera, de 412.5 partes por millón (ppm), alrededor de un 50 % más que cuando comenzó la revolución industrial. En 2021 se prevé que las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> relacionadas con el sector energético crezcan un 4.8 %, debido a la demanda de carbón, petróleo y gas. En marzo del 2022, la concentración de CO<sub>2</sub> aumento a 419.28 ppm respecto al año anterior (416.75 ppm), de acuerdo con el observatorio de Mauna Loa, Hawái (figura 1.4) (8–10).

Se estima que, en ausencia de esfuerzos más sustanciales para frenar el aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub>, la temperatura media mundial aumentará un tercio de grado centígrado o más cada diez años, es decir, tres o más grados en un siglo. Este ritmo de cambio es probablemente más rápido que el cambio de la temperatura media global en cualquier momento de los últimos 10 000 años. Cabe mencionar, que la diferencia de la temperatura media mundial es de aproximadamente 5 a 6 °C entre la etapa más fría de una edad de hielo y los periodos cálidos entre las edades de hielo, por lo que es evidente que unos pocos grados en esta media mundial pueden representar un gran cambio en el clima. Este cambio y, sobre todo, el ritmo al que se genera va a provocar que muchos ecosistemas y comunidades humanas, especialmente las de los países en vías de desarrollo, tengan grandes dificultades para adaptarse (6).

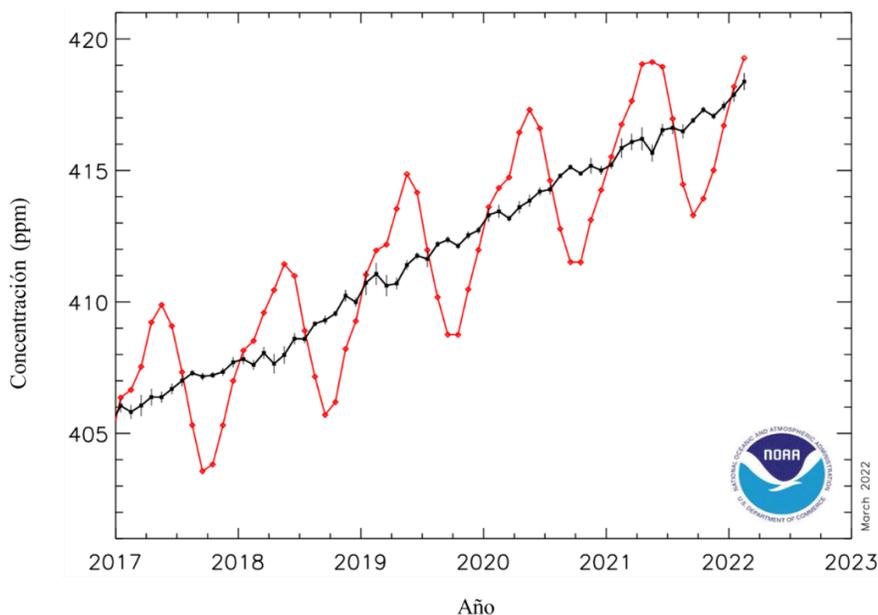


Figura 1.4. Media mensual de CO<sub>2</sub> registrado en el Observatorio de Mauna Loa de 2017 a febrero del 2022 (10).

## *1.2 Captura y mitigación de CO<sub>2</sub>*

El calentamiento global exige nuevos enfoques de desarrollo sostenible que tengan en cuenta las interacciones complejas entre el clima y los sistemas sociales y ecológicos, esto ha dado como resultado la creación de acuerdos internacionales cuya finalidad es reducir las emisiones de GEI mediante la adaptación y mitigación. En general, la adaptación se dirige a reducir los efectos y la mitigación a reducir las causas del calentamiento global. Ambas vías son necesarias y deben complementarse de forma urgente para responder al calentamiento global (11). Gran parte de estas propuestas se enfocan en reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> debido a que es el principal GEI en las emisiones antropogénicas. Los modelos propuestos en el último informe del IPCC sugieren que para evitar que el calentamiento sobrepase 1.5 - 2 °C las emisiones antropogénicas globales netas de CO<sub>2</sub> deben disminuir aproximadamente 45 % para 2030 respecto a los niveles de 2010 (1,2,9).

La captura y utilización de CO<sub>2</sub> (CCU por sus siglas en inglés, carbon capture and utilization) es uno de los componentes esenciales para mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub>, debido a que posee un enfoque más sostenible que alternativas como la captura y almacenamiento de carbono (CCS por sus siglas en inglés, carbon capture and storage). Adicionalmente, se prevé que la demanda de suministro de energía aumente considerablemente en las próximas décadas debido al crecimiento de la población mundial, por lo que se necesitan fuentes de energía nuevas y renovables para satisfacer esta demanda. El CO<sub>2</sub> capturado puede emplearse como materia prima alternativa en la elaboración de una gran cantidad de productos, reduciendo la demanda y explotación de recursos naturales. También puede emplearse para la producción de combustibles de valor agregado, creando una solución tanto para el control de las emisiones como para el suministro de energía (12–15).

Las tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub> se agrupan en precombustión, combustión de oxígeno-gas y postcombustión (16,17). En la precombustión el combustible se somete a una etapa de pretratamiento en la que se forma gas de síntesis, una mezcla de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO). Después, el CO reacciona con vapor en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS, del inglés water-gas shift reaction) para producir más H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Posteriormente, el CO<sub>2</sub> generado puede separarse y procesarse fácilmente. No obstante, la reacción WGS y los sistemas de captura empleados en estos procesos suelen presentar problemas de eficiencia. La oxicomcombustión consiste en la combustión del combustible en una corriente de oxígeno puro en lugar de aire. Dado que el oxidante (O<sub>2</sub>) está libre de otros componentes del aire, como el N<sub>2</sub>, la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión es más alta y el contenido de vapor

de agua se elimina fácilmente. Sin embargo, las impurezas como el óxido de azufre, el óxido de nitrógeno y partículas sólidas no se eliminan totalmente por lo que se requiere de un pretratamiento antes del procesamiento del CO<sub>2</sub>. En los procesos de captura de postcombustión el gas de combustión debe tratarse antes de separar el CO<sub>2</sub> para eliminar las impurezas, incluidas partículas sólidas, el dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno y sustancias corrosivas. A pesar de que esta tecnología requiere equipos de gran tamaño debido al elevado volumen de los gases de combustión y a la baja presión parcial de CO<sub>2</sub>, entre el 3 y 20 %, dependiendo del tipo de combustión y del combustible, es de las más empleadas debido a su flexibilidad y facilidad de adaptación a las tecnologías de combustión existentes (18–22).

### *1.3 Captura de CO<sub>2</sub> en materiales sólidos*

En función de las condiciones a las cuales debe capturarse el CO<sub>2</sub> (pre-combustión, oxicomcombustión o post-combustión), se han desarrollado una gran cantidad de materiales y técnicas con el objetivo de lograr la mayor eficiencia de captura. Los métodos para separar el CO<sub>2</sub> de los gases de combustión suelen agruparse en: absorción con disolventes líquidos, adsorción en materiales sólidos, separación con membranas, separación criogénica y captura o separación con microalgas. (19,21,23,24).

El método de separación más empleado en la industria es la absorción mediante disolventes acuosos a base de aminas o compuestos alcalinos. A pesar de ser un método bien establecido y con buenas eficiencias de captura, el gasto energético es muy alto debido a los elevados requisitos de energía necesarios para regenerar el disolvente. Otras limitaciones importantes de estos absorbentes son la corrosión de equipos, el gran volumen de agua que se usa en estos procesos y el limitado intervalo de temperaturas en el que trabajan, usualmente entre 40 y 110 °C (19).

A diferencia de los disolventes líquidos, la sorción de CO<sub>2</sub> en materiales sólidos presenta ventajas como: la facilidad de manejo, alta capacidad de sorción, buena selectividad, estabilidad a largo plazo, baja energía de regeneración y cinética rápida. Además, estos materiales pueden usarse en un amplio intervalo de temperaturas, desde la temperatura ambiente hasta valores superiores a 700 °C (25). Así mismo, se espera que estos materiales disminuyan los costos del proceso considerablemente debido a los bajos requerimientos energéticos de regeneración y a su durabilidad. Gracias a estas características, generan menos residuos durante los ciclos de trabajo y al terminar su vida útil se pueden desechar de forma más segura. No obstante, algunas características como la eficiencia en el tratamiento y separación de grandes

volúmenes de gases aún continúan desarrollándose para mejorar los procesos de captura. Por estos motivos, la captura de CO<sub>2</sub> en materiales sólidos, principalmente en procesos de postcombustión, ha sido ampliamente estudiada en los últimos años (26,27).

En este contexto, los carbones activados y las zeolitas son de los materiales más estudiados y fueron de los primeros adsorbentes sólidos aplicados para la captura de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, recientemente se han diseñado muchos materiales diferentes, incluyendo estructuras metal-orgánicas (MOFs), polímeros, óxidos metálicos y materiales cerámicos (figura 1.5) (26,28).

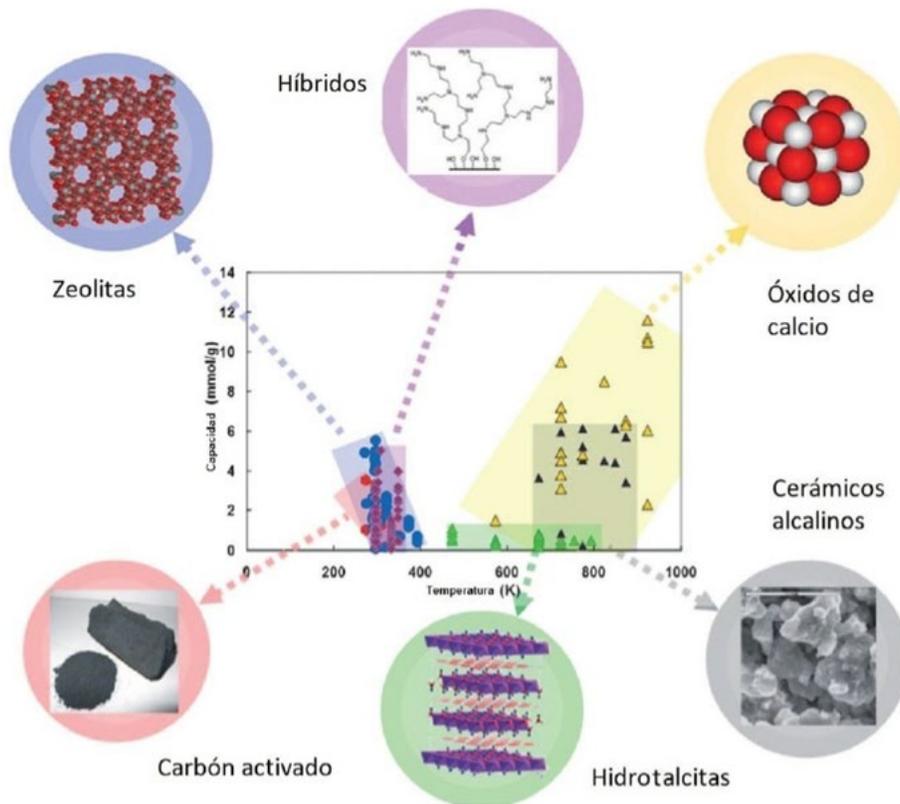


Figura 1.5. Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de diferentes materiales sólidos (26).

Para que un material sea considerado como una opción factible para su uso en las tecnologías de separación y captura de CO<sub>2</sub> debe cumplir con los siguientes aspectos (18,26,28):

1. Alta selectividad y capacidad de sorción de CO<sub>2</sub>.
2. Cinética adecuada de sorción y desorción de CO<sub>2</sub>.
3. Ciclabilidad adecuada en los procesos de sorción y desorción.
4. Propiedades hidrotermales y mecánicas estables en diversas condiciones de presión, temperatura y humedad.
5. Estabilidad química y tolerancia a las impurezas; los materiales para la captura de CO<sub>2</sub> deben ser capaces de trabajar en un entorno oxidante de gases de combustión y ser resistentes a contaminantes comunes, tales como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y metales pesados.

### *1.3.1 Fisorción y quimisorción*

Los adsorbentes sólidos funcionan a través de procesos de fisorción, como los carbones activados y las zeolitas, o procesos de quimisorción, como las hidrotalcitas, materiales orgánicos, polímeros, óxidos metálicos y cerámicos (26,29).

En la fisorción las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del sólido mediante interacciones débiles, como fuerzas de van der Waals. Es un proceso que se produce en multicapas, en el cual la molécula fisorbida mantiene su identidad debido a que la energía entre las interacciones no es suficiente para romper los enlaces de las moléculas a pesar de que su geometría se distorsione. Por el contrario, la quimisorción es un proceso específico, en el que determinadas moléculas de gas se unen a la superficie de un sólido formando enlaces químicos fuertes, los cuales pueden ser iónicos o covalentes; por lo que las especies participantes no conservan la misma estructura electrónica. Debido a la formación de enlaces entre la especie sorbida y el sorbente ocurre la formación de una monocapa en la superficie y posteriormente pueden ocurrir procesos de quimisorción en bulto (20).

La adsorción de CO<sub>2</sub> es un fenómeno superficial que requiere una energía favorable para que se forme un producto, en este caso el CO<sub>2</sub> adsorbido. En los procesos de fisorción la energía con la que interaccionan la superficie del sólido y el gas se encuentra muy por debajo de la energía asociada a un enlace químico, cuyos valores suelen estar entre 40 y 50 kJ mol<sup>-1</sup> para ser considerado como un proceso de quimisorción (20,30).

#### *1.4 Cerámicos alcalinos para la captura de CO<sub>2</sub>*

El CO<sub>2</sub> es un gas de naturaleza ácida, lo que favorece su sorción en sitios básicos de algunos óxidos metálicos alcalinos (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) y alcalinotérreos (CaO, MgO), dando lugar a reacciones estequiométricas (30,31). Sin embargo, el proceso de ciclabilidad para los óxidos metálicos no siempre es posible debido a los fuertes enlaces generados con el CO<sub>2</sub> durante la sorción. Además, la mayoría de estos materiales experimentan grandes expansiones de volumen durante la captura y son altamente reactivos e inestables.

Considerando las desventajas que presentan los óxidos metálicos puros, se han desarrollado óxidos metálicos binarios, los cuales han atraído la atención debido a que presentan una buena estabilidad y capacidades favorables de captura a altas temperaturas (29). Estos óxidos pertenecen a una clase de cerámicos en los cuales al menos uno de los elementos metálicos es alcalino.

En 1998 K. Nakagawa y T. Ohashi publicaron uno de los primeros estudios respecto a esta clase de materiales, demostrando que el metazirconato de litio, m-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, era capaz de capturar CO<sub>2</sub> a altas temperaturas (32). En la actualidad, se han realizado una gran cantidad de investigaciones respecto a estos cerámicos alcalinos, entre los que destacan: zirconatos (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) (33), silicatos (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) (34,35), aluminatos (LiAlO<sub>2</sub>, Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>) (36,37), titanatos (Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>, NaTiO<sub>3</sub>) (38), cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) (39,40), ferritas (LiFeO<sub>2</sub>, Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>, NaFeO<sub>2</sub>) (41–43), entre otros (35,44–46). Estos cerámicos presentan una buena estabilidad química, capacidades favorables para la captura de CO<sub>2</sub> a temperaturas superiores a 400 °C y poseen características adecuadas de regeneración, lo que ha generado un interés creciente en estos materiales. Aunque algunos de estos cerámicos aún presentan cinética de sorción lenta, son considerados como prometedores y competentes quimisorbentes de CO<sub>2</sub>, principalmente para procesos de postcombustión. En la tabla 1.1 se presentan algunos de los cerámicos alcalinos más estudiados para la captura de CO<sub>2</sub> (27).

Cabe mencionar que en los últimos años se ha informado del uso de estos cerámicos como materiales catalíticos para diferentes reacciones, entre las que destacan: la producción de biodiésel por transesterificación (47,48), la producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) mediante el reformado en seco de metano (MDR) (49,50), la oxidación del monóxido de carbono (CO) (39,42,51), la reducción del óxido nítrico (NO) (52) y la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGSR) (53), mostrando buenas propiedades fisicoquímicas, alta basicidad superficial, resistencia mecánica, estabilidad térmica, buenas características de absorción-desorción o alta capacidad de regeneración (54).

**Tabla 1.1. Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de diversos cerámicos alcalinos.**

Cerámico	Intervalo de temperatura de captura (°C)	Capacidad teórica de captura (m%)
<i>Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub></i>	450-650	36.7
<i>Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub></i>	400-600	28.7
<i>Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub></i>	120-690	40.2
<i>LiFeO<sub>2</sub></i>	350-500	23.2
<i>Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub></i>	250-800	31.6-42.0*
<i>Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub></i>	300-700	49.0-73.5*
<i>Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub></i>	250-800	70.0-87.5*
<i>Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub></i>	500-700	23.8
<i>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></i>	30-130	36.1
<i>Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub></i>	250-780	6.3-31.0

\* Los intervalos de captura en estos materiales varían de acuerdo con las condiciones de reacción, así como en las propiedades fisicoquímicas de los mismos (27).

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

El proceso de captura en los cerámicos alcalinos comienza con la reacción de quimisorción entre el CO<sub>2</sub> y la superficie del cerámico, dando lugar a una capa externa de los carbonatos y óxidos correspondientes. Esta quimisorción superficial se atribuye a las propiedades ácidas y básicas de los compuestos involucrados en la reacción. De acuerdo con la teoría para ácidos y bases desarrollada por Lux y Flood (55,56), el CO<sub>2</sub> es una molécula ácida capaz de aceptar un ion óxido, O<sup>2-</sup>, procedente del compuesto básico, en este caso la estructura del cerámico alcalino, formándose carbonato, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Al finalizar la quimisorción superficial tiene lugar la quimisorción volumétrica, la cual es controlada principalmente por procesos difusivos. En base a este proceso de dos etapas se han propuesto distintos mecanismos para explicar la captura de CO<sub>2</sub> en los cerámicos alcalinos.

Lin y colaboradores (57) propusieron un modelo de doble capa para la absorción de CO<sub>2</sub> en Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (figura 1.6 a). En la primera etapa, ocurre la reacción superficial para formar una capa exterior de carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Gradualmente se produce una capa intermedia de óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>) debido a la difusión del litio y al crecimiento de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Posteriormente, tiene lugar la difusión del CO<sub>2</sub> a través de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hacia el interior de la partícula, al mismo tiempo que los iones Li<sup>+</sup>

y  $O^{2-}$  difunden a través de la capa de  $ZrO_2$  hacia la superficie. En este modelo la captura está limitada por la difusión del  $CO_2$  a través de la capa de  $Li_2CO_3$ . Otro mecanismo de captura propuesto para la reacción entre el  $Li_4SiO_4$  y el  $CO_2$ , por Kato y colaboradores (45), establece un modelo núcleo-capa (figura 1.6 b). Al igual que en el modelo anterior, primero, el  $CO_2$  es absorbido en la superficie de las partículas generando la capa externa de  $Li_2CO_3$ . Posteriormente, cuando la capa de carbonato está completamente formada, el litio difunde hacia la superficie para reaccionar con el  $CO_2$ . Al terminar el proceso de reacción las partículas poseen una estructura núcleo-capa compuesta por  $Li_2CO_3$  como fase externa y un núcleo de  $Li_2SiO_3$ . Después de estas propuestas iniciales, se han presentado muchos otros mecanismos específicos para distintos cerámicos alcalinos (58).

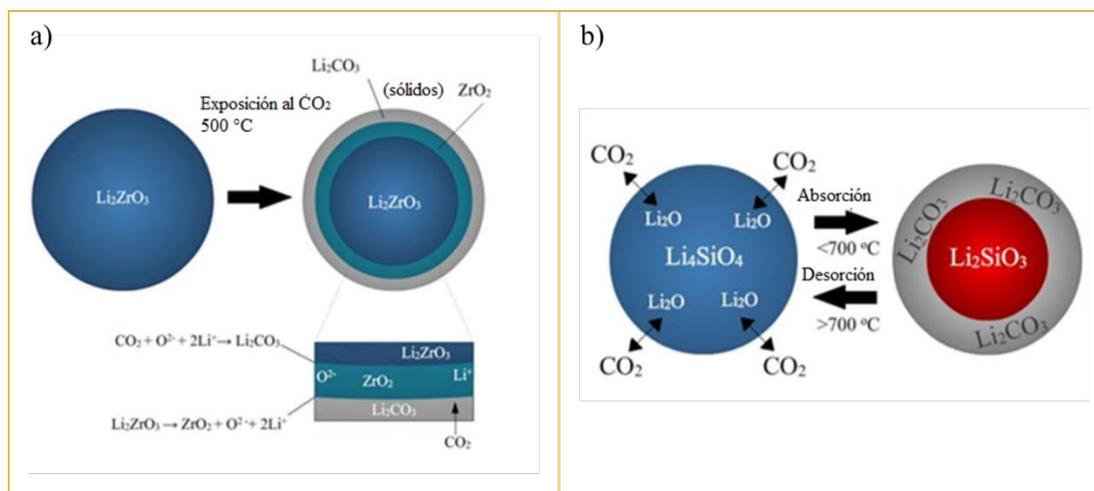


Figura 1.6. Mecanismos de reacción propuestos de captura de  $CO_2$  en cerámicos de litio (44, 58).

Al igual que los mecanismos ya mencionados, en muchos trabajos se propone la formación de una doble capa externa en la que las fases producidas se diferencian entre sí. Considerando el caso del  $Li_2ZrO_3$ , Pfeiffer (59) propuso un mecanismo en el que la principal diferencia está relacionada con la formación de una sola capa externa mixta (figura 1.7). La formación de esta capa genera fracturas en la superficie debido a los cambios volumétricos y da lugar a que haya más superficie del cerámico para reaccionar con el  $CO_2$ . Posteriormente, se plantea que las moléculas de  $CO_2$  difunden a través de la capa sólida de  $Li_2CO_3$  y reaccionan con los iones  $O^{2-}$ , que son capaces de moverse a través de los sitios vacantes, y con los iones  $Li^+$ , los cuales pueden difundirse intersticialmente a través de la capa de  $Li_2CO_3$  y  $ZrO_2$ . Debido a que los tamaños de los iones  $Li^+$  y  $O^{2-}$  son más pequeños que el de la molécula de  $CO_2$ , se espera que la difusión

de  $\text{CO}_2$  en la capa sólida superficial sea mucho más lenta, por lo que este debe ser el paso limitante en la velocidad del proceso. Este mecanismo de reacción ha sido respaldado por datos teóricos en los cuales se muestra que el coeficiente de auto difusión del litio aumenta considerablemente a las mismas temperaturas en las que se producen los procesos de la quimisorción del  $\text{CO}_2$ .

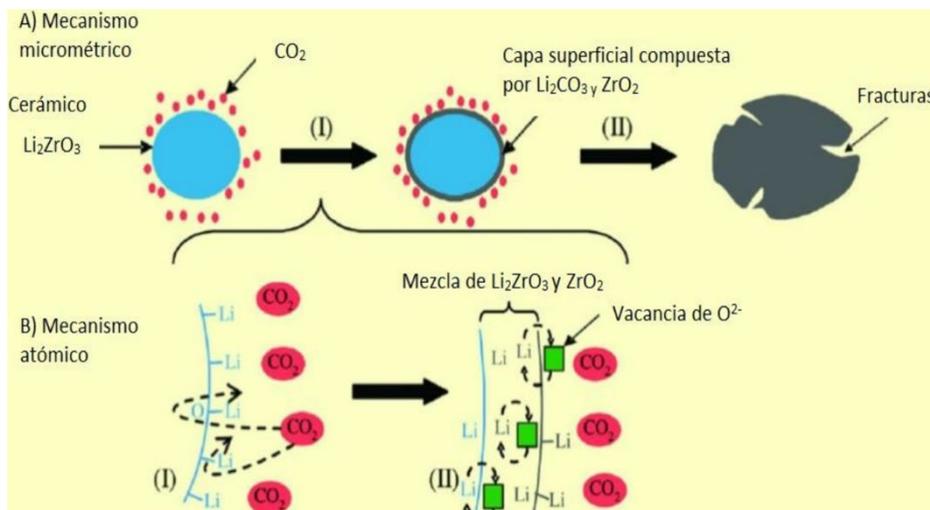


Figura 1.7. Representación del mecanismo de captura de  $\text{CO}_2$  del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (58).

#### 1.4.2 Modificaciones fisicoquímicas en los cerámicos alcalinos para mejorar la captura de $\text{CO}_2$

Diversas investigaciones han demostrado que modificando las propiedades fisicoquímicas de los cerámicos alcalinos es posible mejorar o ajustar la cinética, la eficiencia y el intervalo de temperatura de captura de  $\text{CO}_2$ . Estas mejoras también pueden lograrse realizando cambios en el método de síntesis o en las condiciones de captura, mediante la adición de vapor de agua u oxígeno en la mezcla de gases o modificación de la presión parcial de  $\text{CO}_2$ .

Las modificaciones físicas incluyen el cambio en el tamaño de partícula (60), cambios en la estructura cristalina (60,61), la síntesis de materiales porosos (62) y la producción de materiales compuestos (63). Entre las modificaciones químicas, destacan la adición de carbonatos (64,65) y la síntesis de soluciones sólidas (35,63,66).

### *1.4.2.1 Soluciones Sólidas*

La síntesis de soluciones sólidas es una de las modificaciones químicas más estudiadas y ha demostrado mejorar las propiedades de absorción de CO<sub>2</sub> en los cerámicos alcalinos. La formación de soluciones sólidas ocasiona cambios estructurales y microestructurales en la estructura del cerámico, como formación de vacantes, modificaciones en los procesos de difusión o variaciones en la composición de la capa externa, que finalmente, afectan la reactividad del material.

Recientemente, Yañez-Aulestia y colaboradores (66) sintetizaron soluciones sólidas de cuprato de litio Li<sub>2</sub>(Cu-M)O<sub>2</sub>, en donde M corresponde a Ni, Fe o Mn, con una sustitución del 5 %. En este trabajo observaron que en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>, la solución sólida con Ni presentó la mejor quimisorción a 700 °C. Además, la presencia de Ni (II), Fe (III) o Mn (IV) en el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> mejoró las propiedades catalíticas de las muestras en los sistemas de gases de CO<sub>2</sub>-CO y CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub>.

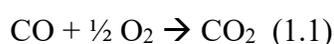
En otro trabajo, Yañez-Aulestia y colaboradores (63), incorporaron níquel al Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> obteniendo las soluciones sólidas (Li<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, con  $x \leq 0.10$ ) y los materiales compuestos (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-LiNiO<sub>2</sub>, con  $x > 0.10$ ). Al evaluar la capacidad de captura se observó que las muestras con Ni mostraron mejoras en la quimisorción de CO<sub>2</sub>, especialmente con la composición  $x = 0.10$  y a 700 °C, en comparación con el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> prístino. Estas mejoras se atribuyeron al proceso de difusión del oxígeno, que fue mejorado por la formación de NiO como subproducto, promoviendo la formación de carbonato de litio. Las soluciones sólidas de Ni también presentaron la mejor captura al emplear flujos con presiones parciales de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> de 0.2 y 0.05. Finalmente, al realizar experimentos cíclicos a 700 °C con una P<sub>CO<sub>2</sub></sub> de 0.2, la solución sólida con Ni ( $x = 0.10$ ) mostró mayor captura y mejor estabilidad.

## ***1.5 Cerámicos alcalinos para la oxidación catalítica de monóxido de carbono (CO)***

Como ya se mencionó, otros aspectos de gran importancia para mitigar el cambio climático son mejoras en la eficiencia energética, los procesos de conversión y la generación de nuevas fuentes de energía. La producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) es una gran alternativa para lograr estos objetivos debido a la baja emisión de contaminantes y más energía por masa. Sin embargo, en la producción de este gas también se generan CO y CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, es necesario desarrollar métodos eficaces que permitan la separación adecuada del H<sub>2</sub>. La oxidación catalítica del CO en gas rico en H<sub>2</sub> se considera un método prometedor y rentable para eliminar el CO de los combustibles reformados (33).

Recientemente se han propuesto algunos cerámicos de litio y de sodio como materiales bifuncionales con un proceso consecutivo en el que primero ocurre la oxidación del CO seguida de una captura de CO<sub>2</sub>, realizando primero el proceso catalítico y después actuando como absorbente químico. También puede ocurrir la combinación opuesta (material sorbente-catalítico) durante la captura de CO<sub>2</sub> y su posterior conversión con metano (CH<sub>4</sub>) en el proceso MDR (33,49,67).

La reacción 1.1 representa la oxidación catalítica de CO en la que se emplea O<sub>2</sub> y la cual se lleva a cabo en presencia de altas concentraciones de H<sub>2</sub>. Es una reacción termodinámicamente favorable y posee una energía libre de formación de CO<sub>2</sub> de -283 kJ/mol.



A pesar de que en fase gaseosa la reacción no es espontánea debido a la alta energía de disociación del O<sub>2</sub> (~ 489.7 kJ/mol), el O<sub>2</sub> puede ser disociado en la superficie de algunos metales de transición y de esta forma los átomos de oxígeno adsorbidos pueden reaccionar con CO para formar CO<sub>2</sub> (68). Dentro de este contexto el cobaltato de sodio (NaCoO<sub>2</sub>) (51), cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) (39), zirconato de sodio y litio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) (33), así como algunas ferritas de litio (LiFeO<sub>2</sub>, Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>) (42) y sodio (NaFeO<sub>2</sub>) (43,67) han sido reportados como posibles materiales bifuncionales, actuando como catalizadores en la oxidación de CO y como captores del CO<sub>2</sub> producido posteriormente.

### ***1.6 Ferrita de sodio (NaFeO<sub>2</sub>) en procesos de oxidación de CO y captura de CO<sub>2</sub>***

Existen distintas fases de la ferrita de sodio, NaFeO<sub>2</sub>. La fase α-NaFeO<sub>2</sub> es una fase de baja temperatura, mientras que la fase β-NaFeO<sub>2</sub> es estable por encima de 750 °C. La fase γ-NaFeO<sub>2</sub> es estable alrededor de 1000 °C y la δ-NaFeO<sub>2</sub> se obtiene por encima de 1250 °C (69). Las fases α-NaFeO<sub>2</sub> y β-NaFeO<sub>2</sub> son de especial interés ya que se han estudiado previamente debido a sus propiedades magnéticas (70,71), ópticas (72), eléctricas, como prometedores materiales para cátodos en baterías de sodio (73–77), y en procesos de captura de gases, como CO y CO<sub>2</sub> (43,67,78,79).

La fase α-NaFeO<sub>2</sub> (grupo espacial R $\bar{3}m$ ) posee un sistema cristalino romboédrico en el que los aniones de oxígeno forman una matriz compacta y los cationes se encuentran alternativamente en huecos octaédricos. Por otro lado, la fase β-NaFeO<sub>2</sub> (grupo espacial Pn2<sub>1</sub>a) presenta un sistema cristalino

ortorrómbico en el que tetraedros de  $\text{FeO}_4$  se encuentran unidos por oxígenos en las esquinas y los iones de sodio se sitúan en los huecos tetraédricos,  $\text{NaO}_4$ , (figura 1.8) (73,80,81).

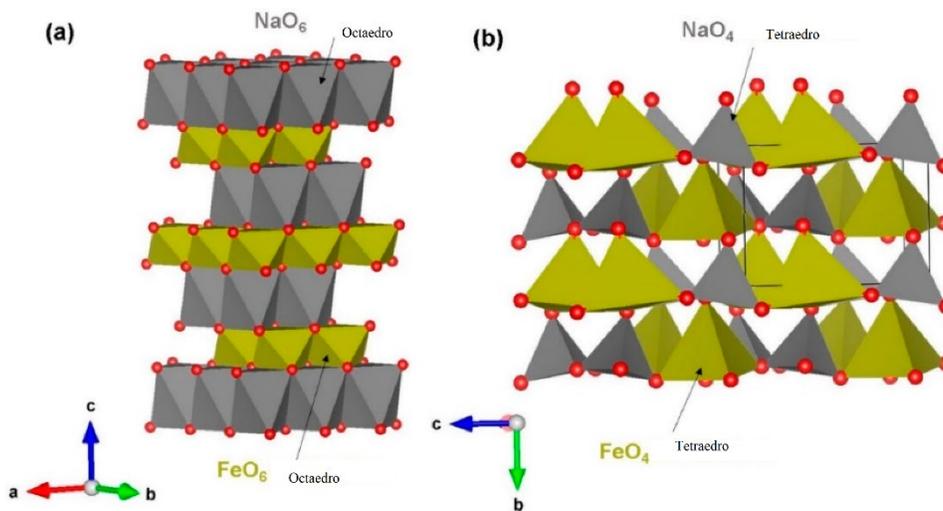


Figura 1.8. Estructuras cristalinas de a)  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  y b)  $\beta\text{-NaFeO}_2$  (73).

Se ha informado que la fase  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  presenta una baja estabilidad química en presencia de  $\text{CO}_2$  y vapor de agua. Por el contrario, la fase  $\beta\text{-NaFeO}_2$  ha mostrado ser más estable en presencia de estos gases, no obstante, con una sensibilidad considerable al  $\text{CO}_2$  del ambiente (78,79).

Gómez-García y colaboradores (43) sintetizaron mediante el método de pirólisis de nitratos las ferritas de litio y sodio,  $\text{LiFeO}_2$  y  $\beta\text{-NaFeO}_2$ . En ambos materiales realizaron diferentes análisis termogravimétricos y de oxidación de  $\text{CO}$  para estudiar la selectividad y el mecanismo de sorción de  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$ , en presencia y ausencia de  $\text{O}_2$ . En ambos materiales el  $\text{CO}$  es quimisorbido, generando las fases correspondientes de carbonatos alcalinos y de especies de hierro con estados de oxidación reducidos. Las dos ferritas mostraron una captura de  $\text{CO}$  significativamente mejor que la sorción de  $\text{CO}_2$ , en donde la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  presentó las mejores propiedades de captura de  $\text{CO}$ , con un 87.3 % de eficiencia en el intervalo de temperatura de 300 a 600 °C. En todos los casos, la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  mostró mejores propiedades de sorción y oxidación que  $\text{LiFeO}_2$ .

En el mismo trabajo, Gómez-García y colaboradores relacionaron las propiedades de la estructura cristalina en ambos compuestos con sus propiedades de captura y oxidación de  $\text{CO}$ . Determinaron que la

coordinación del oxígeno alrededor de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  podría ser responsable de los comportamientos observados. La ferrita con iones  $\text{Fe}^{3+}$  coordinados tetraédricamente ( $\beta\text{-NaFeO}_2$ ) presentó una mejor eficiencia en la oxidación del CO que la ferrita con iones  $\text{Fe}^{3+}$  coordinados octaédricamente ( $\text{LiFeO}_2$ ).

### ***1.7 Planteamiento del trabajo***

Las elevadas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) debidas a las actividades humanas han dado lugar al calentamiento global. Por este motivo, se han propuesto diversas opciones para reducir y mitigar las concentraciones de estos gases en la atmósfera; dentro de las cuales se encuentra el uso de cerámicos alcalinos para la captura de  $\text{CO}_2$ .

Considerando lo anterior, se propone la síntesis y caracterización de las soluciones sólidas de  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$  (en donde M corresponde a Ni, Cu o Mn) y su posterior evaluación en procesos de sorción-desorción de  $\text{CO}_2$ . Además, ya se han estudiado las ferritas sodio como posibles materiales para la oxidación de CO y diversos cerámicos alcalinos con metales de transición en su estructura que han mostrado mejoras tanto en los procesos sorción-desorción de  $\text{CO}_2$ , como en la actividad catalítica en los procesos de oxidación de CO.

### ***1.8 Hipótesis***

La incorporación de los cationes metálicos de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  a la solución sólida de  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$  mejorará las propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  en comparación con la ferrita de sodio ( $\beta\text{-NaFeO}_2$ ), ya que en trabajos previos se ha mostrado que la presencia de estos metales en cerámicos alcalinos mejora la captura de  $\text{CO}_2$  mediante diferentes mecanismos sorción-desorción.

Así mismo, para la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  se ha estudiado la relación entre la captura de  $\text{CO}_2$  y sus propiedades catalíticas, como en el proceso de oxidación de CO, las cuales podrían verse mejoradas con la adición de estos iones metálicos debido a modificaciones estructurales y químicas.

## 1.9 Objetivos

### 1.9.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la adición de cationes metales de transición ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) en la solución sólida  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$  sobre la captura de  $\text{CO}_2$  y la posible actividad catalítica de las muestras.

### 1.9.2 Objetivos particulares

- ❖ Realizar la síntesis de la ferrita de sodio ( $\beta\text{-NaFeO}_2$ ) mediante la descomposición térmica de nitratos.
- ❖ Realizar la síntesis de las soluciones sólidas  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ .
- ❖ Caracterizar las muestras mediante: difracción de rayos X (DRX), espectroscopías infrarrojas (IR) y Raman, adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, del inglés X-ray photoelectron spectroscopy) y por experimentos de desorción a temperatura programada (TPD, del inglés Temperature programmed desorption).
- ❖ Evaluar la captura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en los materiales sintetizados empleando análisis termogravimétricos (ATG) dinámicos e isotérmicos, así como experimentos de ciclabilidad.
- ❖ Realizar el análisis dinámico de la oxidación-captura de monóxido de carbono (CO), en presencia y ausencia de oxígeno.

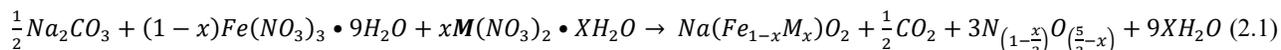
## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

---

En este capítulo se describe la metodología empleada para la síntesis y caracterización estructural y microestructural de la ferrita de sodio,  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, y las soluciones sólidas, Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>. También, se describen las condiciones y parámetros utilizados en los experimentos de captura de CO<sub>2</sub>.

### 2.1 Síntesis de las soluciones sólidas de Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>

Las soluciones sólidas de ferrita de sodio Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>, en donde M = Ni, Cu o Mn, fueron sintetizadas mediante la descomposición térmica de nitratos (reacción 2.1). Este método de síntesis ofrece ventajas como el uso de temperaturas moderadas (500 a 850 °C) y tiempos de síntesis cortos (1 a 3 h), en comparación con métodos reportados en trabajos anteriores en los que se emplean temperaturas superiores a 850 °C y tiempos de síntesis mayores a 10 h (43,67,78,79). Los reactivos empleados fueron nitrato de hierro (III) nonahidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Meyer, 98.0% de pureza), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Meyer, 99.5% de pureza), nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Aldrich, 99.999% de pureza), nitrato de cobre (II) trihidratado (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Meyer, 98% de pureza) y nitrato de manganeso (II) tetrahidratado, (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Aldrich, 97% de pureza).



En cada una de las síntesis de las soluciones sólidas se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos, para preparar 1g de producto de acuerdo con la reacción 2.1, en donde M corresponde a Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup>. El Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y los nitratos de los cationes metálicos se disolvieron en agua destilada, en disoluciones separadas. Después, se mezclaron ambas disoluciones y posteriormente se agregó el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A esta mezcla de todos los iones de interés se añadió ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 10 M) gota a gota hasta obtener una disolución total. La disolución se calentó (170 °C) hasta sequedad y el sólido obtenido se calcinó a 500 °C durante 3 h en atmósfera de aire. Finalmente, se realizó un segundo tratamiento térmico a 850 °C por 1 h, y de forma continua se subió la temperatura a 940 °C por 10 min, sacando la muestra antes de que comenzara a disminuir la temperatura para asegurar la formación de la fase  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>.

Para determinar el límite de solubilidad de las soluciones sólidas de  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$  las cantidades de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  se agregaron en los siguientes porcentajes de los cationes metálicos: 2.5, 5, 10 y 15 % en mol. Posteriormente, de acuerdo con los resultados obtenidos se prepararon únicamente soluciones sólidas de  $\text{Ni}^{2+}$  con 1.5 y 3.5 % en mol de este catión.

## 2.2 Caracterización de las muestras de $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$

La caracterización estructural de cada una de las soluciones sólidas se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX), complementando por medio de las espectroscopías infrarroja (IR) y Raman. La microestructura se caracterizó mediante adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (MEB). Además, la superficie de los materiales se caracterizó mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, del inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*) y por experimentos de desorción a temperatura programada (TPD, del inglés *Temperature programmed desorption*) de diferentes gases.

### 2.2.1 Difracción de rayos X

Para identificar la estructura cristalina y las fases presentes en las muestras se empleó la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos. Este método es uno de los métodos más empleados en la identificación de fases o compuestos cristalinos. En esta técnica un haz monocromático de rayos X incide sobre una muestra finamente pulverizada, la cual está compuesta por pequeños cristales orientados aleatoriamente, al igual que los diversos planos cristalográficos. Por lo tanto, algunos conjuntos de planos deben cumplir con el ángulo de Bragg ( $\theta$ ) respecto al haz incidente, de forma que ocurra la difracción (82,83).

En este trabajo se utilizó un difractómetro SIEMENS D5000 con una fuente de rayos X de cobalto, Co ( $\lambda=1.7903 \text{ \AA}$ ) operado a 34 kV y 30 mA. Considerando el contenido de hierro en las muestras se eligió dicho difractómetro debido a que la radiación de cobalto evita la fluorescencia que se generaría al utilizar una fuente de cobre, Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) (84). La medición se realizó en el intervalo de  $2\theta$  de 15 a  $80^\circ$  con un ángulo de paso de  $0.060^\circ\text{s}^{-1}$ . Finalmente, las fases fueron identificadas con el software Match!, utilizando la base de datos del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### *2.2.2 Determinación del área superficial mediante adsorción y desorción de nitrógeno*

El área superficial específica es una propiedad física importante que afecta las propiedades fisicoquímicas de los materiales debido a que se encuentra asociada a su microestructura. La técnica más utilizada para determinar el área superficial consiste en realizar isotermas de adsorción y desorción, en las cuales se mide la cantidad de un gas (adsorbato) requerido para formar una monocapa de moléculas sobre una superficie sólida (adsorbente). Esta medición se realiza a una temperatura cercana al punto de ebullición del gas, el cual usualmente es nitrógeno ( $N_2$ , 77 K) (85,86).

En este trabajo el área superficial de las muestras se determinó mediante isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  (Praxair, grado 4.8) en un equipo Bel-Japan Minisorp II. La medición se realizó a 77 K. Las muestras se desgasificaron previamente durante 24 h en una línea de vacío de un equipo BELPREP VacII. El área superficial se determinó utilizando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), que es el más común para determinar el área superficial de materiales finamente pulverizados y porosos (87).

### *2.2.3 Microscopía electrónica de barrido*

Mediante MEB es posible obtener información acerca de la morfología y estructura de la superficie de los materiales, así como de los elementos y fases presentes en las muestras en un amplio intervalo de magnificación. En esta técnica se emplean electrones monocromáticos de alta energía, el haz formado se enfoca cuidadosamente en la muestra y se realiza un barrido sobre la superficie de la misma. Los electrones impactan en los átomos de la muestra más cercanos a la superficie y las señales generadas incluyen electrones retrodispersados, electrones secundarios y como consecuencia se generan rayos X (82).

Las imágenes estructurales obtenidas mediante MEB se deben principalmente a los electrones secundarios de baja energía, los cuales se generan a partir de colisiones inelásticas con los electrones en el orbital  $k$  de los átomos de la muestra. Los electrones retrodispersados poseen mayor energía que los secundarios y son generados a partir de colisiones elásticas con los electrones de la muestra. Este efecto de dispersión depende del número atómico,  $Z$ ; cuanto mayor sea el número atómico, habrá más electrones retrodispersados y el contraste de la imagen será más claro en comparación con los átomos que poseen un número atómico menor. Los electrones retrodispersados junto con los rayos X característicos emitidos por la dispersión inelástica, proveen información cualitativa y cuantitativa de la superficie del material (88,89).

En este trabajo las imágenes de la morfología y el tamaño de partícula de las muestras se obtuvieron mediante electrones secundarios y para obtener la información superficial de las muestras se utilizaron electrones retrodispersados. Para llevar a cabo el análisis las muestras se colocaron sobre una película de grafito y se utilizó una diferencia de potencial de 20 kV en un microscopio Leica.

#### *2.2.4 Espectroscopías Infrarroja y Raman*

La espectroscopía vibracional incluye distintas técnicas diferentes, dos de las más importantes para la caracterización de materiales sólidos son el infrarrojo medio (IR, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) y la espectroscopia de Raman. Tanto la espectroscopía IR como la espectroscopía Raman proporcionan vibraciones fundamentales características que se emplean para dilucidar la estructura molecular. Son técnicas complementarias y generalmente ambas son necesarias para medir completamente los modos vibratorios de un material. Aunque algunas vibraciones pueden estar activas tanto en Raman como en IR, estas dos formas de espectroscopía surgen de diferentes procesos y diferentes reglas de selección. En general, la espectroscopía Raman es mejor para detectar vibraciones simétricas de grupos no polares, mientras que la espectroscopía IR es mejor para las vibraciones asimétricas de grupos polares (90).

La caracterización de las muestras mediante espectroscopía IR se realizó en un espectrofotómetro BRUKER modelo ALPHA conectado a un módulo de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) de diamante, en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  y con 32 escaneos en cada medida. En contraparte, para la caracterización por espectroscopía Raman se prepararon pastillas de cada muestra y las mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro EnSpectr R532 con los siguientes parámetros: magnificación de la lente de 40x, láser de 532 nm, atenuación del láser de 40%, potencia del láser de 11.8 mW y una exposición de 60 s.

### 2.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

El análisis de superficies mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se realiza irradiando una muestra con rayos X monoenergéticos de baja energía y analizando la energía de los electrones detectados. Normalmente se utilizan rayos X de Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) o Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Estos fotones tienen un poder de penetración limitado en un sólido, que es del orden de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , e interactúan con los átomos de la región superficial, provocando la emisión de electrones por efecto fotoeléctrico (91,92).

El amplio uso de esta técnica se debe a que es capaz de identificar y cuantificar la composición elemental de cualquier superficie sólida (con un límite de detección en el rango de 0.1 a 1% atómico) con todos los elementos detectables a partir de litio (Li). Esta técnica es capaz de revelar el entorno químico o especiación en el que se encuentra el elemento de estudio. Los electrones emitidos tienen energías cinéticas medidas dadas por la ecuación 2.1:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad (2.1)$$

donde,  $h\nu$  es la energía del fotón,  $BE$  es la energía de enlace del orbital atómico del que procede el electrón, y  $\Phi_s$ , es la función de trabajo del espectrómetro (92).

La caracterización mediante XPS de las muestras se realizó con un equipo VERSAPROBE II de Physical Electronics y con radiación monocromática de Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Las muestras se limpiaron previamente con un haz de argón y se utilizó la señal de C1s (285.0 eV) para la calibración energética. Además, los espectros de XPS obtenidos se analizaron y deconvolucionaron utilizando el software CasaXPS (versión 2.3.24) (93).

### 2.2.6 Desorción a temperatura programada

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD) permite estudiar la interacción de distintos gases de reacción con las superficies sólidas mientras que la temperatura del sistema es modificada, siendo así una herramienta eficaz para identificar los sitios activos en las superficies de los materiales y poder comprender los mecanismos de adsorción, desorción y las reacciones catalíticas. De forma general, en

esta técnica se lleva a cabo la medición de la tasa de desorción de las moléculas adsorbidas en función de la temperatura (94,95).

En un experimento típico de TPD se coloca una pequeña cantidad de la muestra en un reactor, entre 0.1 y 1 g dependiendo de la muestra. Después de aplicar un flujo de gas inerte hacia el material de estudio, el gas de reacción se adsorbe en la superficie de la muestra. A continuación, el sistema se calienta con una rapidez de calentamiento lineal bajo un flujo del gas portador constante. Finalmente, el calentamiento de la muestra provoca la desorción del gas de reacción de la superficie del material, la cual se supervisa con un detector en función de la temperatura. Los detectores más utilizados para la determinación y posible cuantificación de estos gases son: detector de conductividad térmica, detector de ionización de flama, detector de titulación conductimétrica y espectrómetro de masas (94).

En este trabajo se estudió el comportamiento químico superficial de las muestras mediante desorción a temperatura programada en un flujo de CO<sub>2</sub> (Praxair, grado 3.0) utilizando 0.1 g de muestra. Estos experimentos se llevaron a cabo en un reactor CATLAB-PCS, de Hiden Analytical. Se utilizó nitrógeno (N<sub>2</sub>, Praxair, grado 4.8) como gas de equilibrio y como gas portador, empleando un flujo total de 100 mL/min en todos los experimentos. Primero, se realizó un pretratamiento para cada muestra calentando hasta 750 °C en un flujo de N<sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 20 °C/min, la temperatura se mantuvo en 750 °C durante una hora. Después, la temperatura se bajó hasta 200 °C. A esta temperatura, las muestras se sometieron a un flujo saturado de CO<sub>2</sub> (60 mL/min) durante una hora. Finalmente, los experimentos de TPD se realizaron aumentando la temperatura hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min en un flujo de N<sub>2</sub>. Los gases de salida fueron determinados y cuantificados por un espectrómetro de masas QGA (Hiden Analytical).

### ***2.3 Análisis de la capacidad de captura de las muestras de Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>***

Para evaluar el proceso de captura de CO<sub>2</sub> en las soluciones sólidas se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos. Esta técnica mide de forma continua el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. El equipo utilizado fue una termobalanza TGA 550 (TA Instruments).

En los análisis dinámicos se realizó un calentamiento de 10 °C/min de 30 hasta 900 °C en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> (60 mL/min) (Praxair, grado 3.0). Posteriormente, con base en los resultados obtenidos se hicieron análisis dinámicos para algunas muestras seleccionadas con una rampa de calentamiento de 5 °C/min de 30 a 900 °C con el mismo flujo de CO<sub>2</sub>.

Los análisis isotérmicos se realizaron entre las temperaturas de 350 y 650 °C durante 180 min. Las muestras se mantuvieron en un flujo de N<sub>2</sub> (Praxair, grado 2.4) de 60 mL/min hasta alcanzar la temperatura de trabajo, posteriormente el flujo se cambió a CO<sub>2</sub> (60 mL/min). Todos los productos de los análisis isotérmicos se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja y algunos de los productos fueron seleccionados para su caracterización mediante MEB, utilizando las mismas condiciones que para las muestras iniciales. En los experimentos de ciclabilidad la etapa de sorción se llevó a cabo a 500 °C durante 3 h en flujo de CO<sub>2</sub> (60 mL/min) y la desorción a 800 °C por 30 min en N<sub>2</sub> (60 mL/min), se realizaron 10 ciclos. Así mismo, se seleccionaron algunos productos de las isotermas y de ciclabilidad para su caracterización mediante DRX empleando un difractómetro Bruker D8 Advanced con una fuente de rayos X de cobre, Cu ( $\lambda=1.5460 \text{ \AA}$ ) operado a 40 kV y 40 mA.

Adicionalmente, se realizó el análisis dinámico de la oxidación-captura de CO, en presencia y ausencia de oxígeno. Para el primer análisis las muestras se calentaron de 30 a 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min utilizando un flujo de CO (5% vol. en N<sub>2</sub> Praxair, certificado estándar) con un flujo total de 60 mL/min. Posteriormente, se realizó el análisis dinámico con una mezcla de 5 vol.% de O<sub>2</sub> (Praxair, grado 2.6) y 5 vol% de CO diluido en N<sub>2</sub> (Praxair, certificado estándar) para un flujo total de 60 mL/min.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y las soluciones sólidas. Se emplearon las técnicas de DRX, MEB, adsorción y desorción de N<sub>2</sub>, espectroscopías IR y Raman, XPS y TPD. Asimismo, se presentan los resultados y análisis del proceso de captura de CO<sub>2</sub>, con base en los cuales se propone el mecanismo de reacción.

### 3.1 Síntesis y caracterización de las soluciones sólidas de Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>

Las soluciones sólidas conteniendo cada uno de los tres cationes, Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> con M= Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> o Cu<sup>2+</sup>, se sintetizaron mediante el método de descomposición térmica de nitratos descrito en la sección 2.1. Las muestras se prepararon agregando los siguientes porcentajes de cada uno de los cationes metálicos: 2.5, 5, 10 y 15 % en mol. Además, se prepararon muestras con 1.5 y 3.5 % en mol en el caso de la solución sólida de níquel (reacción 2.1).

#### 3.1.1 Difracción de rayos X

Se sintetizó la fase beta de la ferrita de sodio,  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, como se comprobó mediante DRX (figura 3.1), siendo identificada con la ficha 01-074-1859 de la base de datos JCPDS. Vale la pena remarcar el hecho de que en el difractograma de la figura 3.1 no se distinguen señales correspondientes a otras fases cristalinas, como carbonatos u óxidos de hierro.

Como se observa en los difractogramas de la figura 3.2, a partir del 10 % en mol ( $x = 0.10$ ) en las muestras de cobre y níquel se distinguen reflexiones que corresponden al óxido de cobre (II) (CuO, ficha JCPDS 00-001-1117) y al óxido de níquel (II) (NiO, ficha JCPDS 01-089-7101), respectivamente (figuras 3.2 a y 3.2 c). En las muestras con Cu se distingue una señal del CuO en 45.62° (figura 3.2 a) y para las muestras con Ni se aprecian dos señales en 43.52 y 50.70° que corresponden al NiO (figura 3.2 c). De acuerdo con estos resultados, al emplear la síntesis mediante descomposición de nitratos las soluciones sólidas de Cu se forman cuando  $x$  es menor al 5 % en mol y las soluciones sólidas de Ni cuando  $x$  es igual o menor al 5 % en mol, ya que no se observan fases secundarias al menos dentro del límite de detección de DRX (~1 % en volumen).

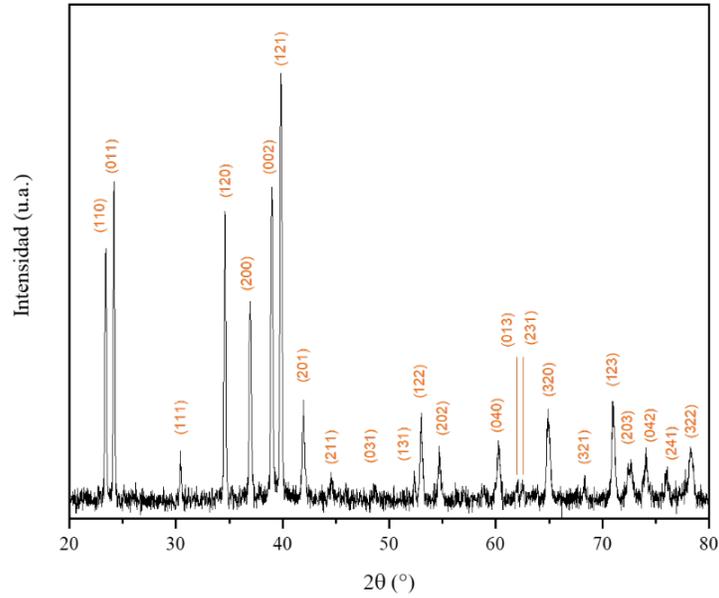


Figura 3.1. Difractograma de rayos X obtenido para la ferrita de sodio,  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ .

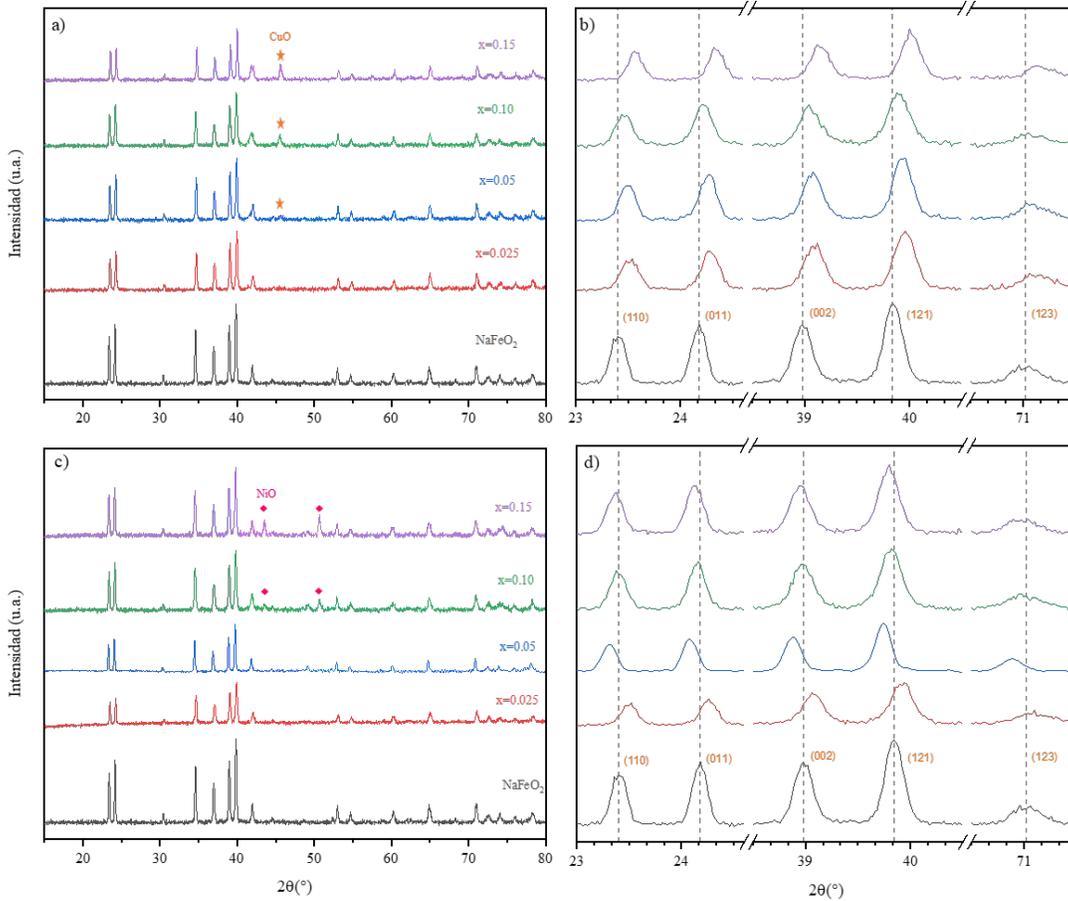
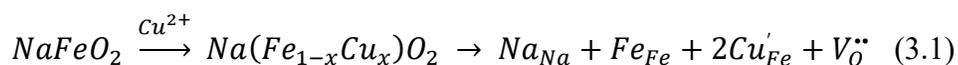


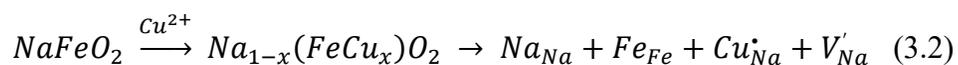
Figura 3.2. Difractogramas de rayos X de las muestras a)  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_2$  y c)  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ . Acercamiento a los patrones de difracción de las muestras b)  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_2$  y d)  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ .

En la figura 3.2 b se observa que, independientemente del contenido de cobre, los difractogramas de las cuatro muestras  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_2$  se desplazan hacia ángulo mayores. Se consideran como ejemplo las muestras que presentaron la mejor solubilidad del catión  $\text{Cu}^{2+}$  (con 2.5 y 5 % en mol de cobre,  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.975}\text{Cu}_{0.025})\text{O}_2$  y  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})\text{O}_2$ ). El pico de difracción de mayor intensidad, que corresponde al plano (121) de la fase  $\beta\text{-NaFeO}_2$ , se desplaza en el eje x ( $2\theta$ ) de  $39.84$  a  $39.96^\circ$  en el difractograma de la muestra con 2.5 % en mol y a  $39.94^\circ$  para la muestra con 5 % en mol de cobre. En las dos muestras esta tendencia en el desplazamiento se confirma con las señales de los planos (110) y (011) al inicio del difractograma y con la señal del plano (123) que se encuentra en la parte final. En la solución sólida con 2.5 % en mol de cobre, estas señales se desplazan de  $23.40$  a  $23.52^\circ$ , de  $24.18$  a  $24.28^\circ$  y de  $71.02$  a  $71.12^\circ$ , respectivamente. Para la solución sólida con 5 % en mol de cobre los desplazamientos ocurren de  $23.40$  a  $23.50^\circ$ , de  $24.18$  a  $24.28^\circ$  y de  $71.02$  a  $71.08^\circ$ , respectivamente.

Los desplazamientos observados en los patrones de difracción de las muestras con Cu hacia ángulos mayores se asocian con la contracción de la celda cristalina en las soluciones sólidas. A pesar de que el radio iónico del  $\text{Cu}^{2+}$  es considerablemente mayor (71 pm) que el del  $\text{Fe}^{3+}$  (63 pm), ambos radios iónicos para un número de coordinación (CN) de 4 (96), la sustitución parcial de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  en la estructura cristalina de la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  generaría vacancias de oxígeno, explicando la contracción de la celda. La reacción 3.1 describe estos defectos puntuales de acuerdo con la notación de Kröger-Vink:



Además, cabe la posibilidad de que ocurra la sustitución parcial de los cationes  $\text{Na}^+$  (113 pm, con CN de 4) por  $\text{Cu}^{2+}$ , atribuyendo la contracción de la celda cristalina a la gran diferencia en los radios iónicos de estos cationes. En este caso, debe considerarse la generación de vacancias de sodio en la estructura de la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  para compensar la carga en la red, como se presenta en la reacción 3.2:



En el caso de las soluciones solidas con níquel,  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$  (figura 3.2 d), se observa que para la muestra con 2.5 % en mol de níquel,  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.975}\text{Ni}_{0.025})\text{O}_2$ , hay un desplazamiento en el patrón de difracción hacia la derecha. El pico de mayor intensidad, que corresponde al plano (121) de la fase  $\beta\text{-NaFeO}_2$ , se desplaza de  $39.84$  a  $39.92^\circ$  en el eje x ( $2\theta$ ). Los cambios en el desplazamiento del patrón de difracción

para esta solución sólida se confirman con los desplazamientos de las señales de los planos (110), (011) y (123), que cambian de 23.40 a 23.52°, de 24.18 a 24.26° y de 71.02 a 71.10°, respectivamente.

Contrariamente, las muestras con mayor contenido de níquel presentan desplazamientos hacia ángulos menores. Considerando la solución sólida con 5 % en mol de níquel, debido a que con esta concentración aún no se distinguen señales del NiO (figura 3.2 c), el pico de mayor intensidad correspondiente al plano (121) se desplaza de 39.84° a 39.75°. De igual forma, se confirma esta tendencia con los picos asociados a los planos (110), (011) y (123) que se desplazan de 23.40 a 23.31°, de 24.18 a 24.07° y de 71.02 a 70.89°, respectivamente. Más adelante se discuten los cambios en la estructura cristalina de estas muestras.

En la figura 3.3 a se muestran los patrones de difracción de las muestras con manganeso. Aunque se distinguen los picos que corresponden a la fase  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, en todos los difractogramas también se observa la formación de una fase distinta. Las intensidades de las señales de esta nueva fase cristalina aumentan en función del contenido de manganeso, mientras que las de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> disminuyen. Esta fase se identificó como el óxido Na<sub>0.62</sub>(Fe<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.33</sub>)O<sub>2</sub> con la ficha 01-084-9114 de la base de datos JCPDS.

Además, se debe mencionar que en las muestras con 2.5, 5, 15 % en mol de manganeso no se distingue un desplazamiento considerable de las señales que corresponden a la fase  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>. No obstante, la muestra con 10 % en mol de manganeso presenta un desplazamiento del patrón de difracción hacia ángulos mayores, en donde la señal de mayor intensidad de la fase  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> se desplaza de 39.84 a 39.96° (figura 3.3 b).

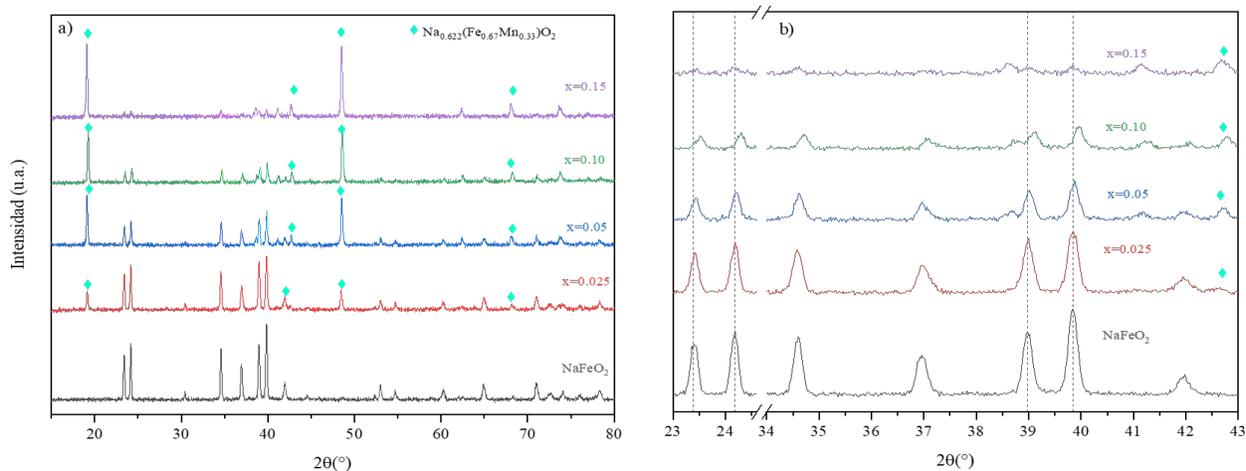


Figura 3.3. a) Difractogramas de rayos X de las muestras con Mn, b) acercamiento a los patrones de difracción de las muestras con Mn.

Este resultado indica que, a pesar de la formación de la fase  $\text{Na}_{0.62}(\text{Fe}_{0.67}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ , cierto porcentaje de manganeso podría estar incorporándose en la estructura de la ferrita de sodio. De cualquier forma, es evidente que la solubilidad de Mn en la fase cristalina  $\beta\text{-NaFeO}_2$  es despreciable en comparación con los casos de Ni y Cu.

Considerando los resultados obtenidos mediante DRX y los análisis termogravimétricos dinámicos de  $\text{CO}_2$ , CO y  $\text{CO-O}_2$  realizados posteriormente para las muestras  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$  con los tres cationes, que se discuten más adelante en la sección 3.2, se decidió continuar la caracterización únicamente con las soluciones sólidas de níquel,  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ , en donde  $x < 0.05$ . Para ello, se sintetizaron muestras con 1.5 y 3.5 % en mol de Ni.

Los patrones de difracción obtenidos para las soluciones sólidas con 1.5 y 3.5 % en mol de níquel,  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.985}\text{Ni}_{0.015})\text{O}_2$  y  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.965}\text{Ni}_{0.035})\text{O}_2$ , se presentan en la figura 3.4, junto con las muestras de 2.5 % en mol de níquel y la  $\beta\text{-NaFeO}_2$ . Para facilitar la identificación de las soluciones sólidas se nombraron como Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, con base en el porcentaje de níquel añadido, 1.5, 2.5 y 3.5 % en mol, respectivamente. Como se observa en los difractogramas de la figura 3.4 a, las tres muestras con níquel presentan exclusivamente las señales de la fase  $\beta\text{-NaFeO}_2$ .

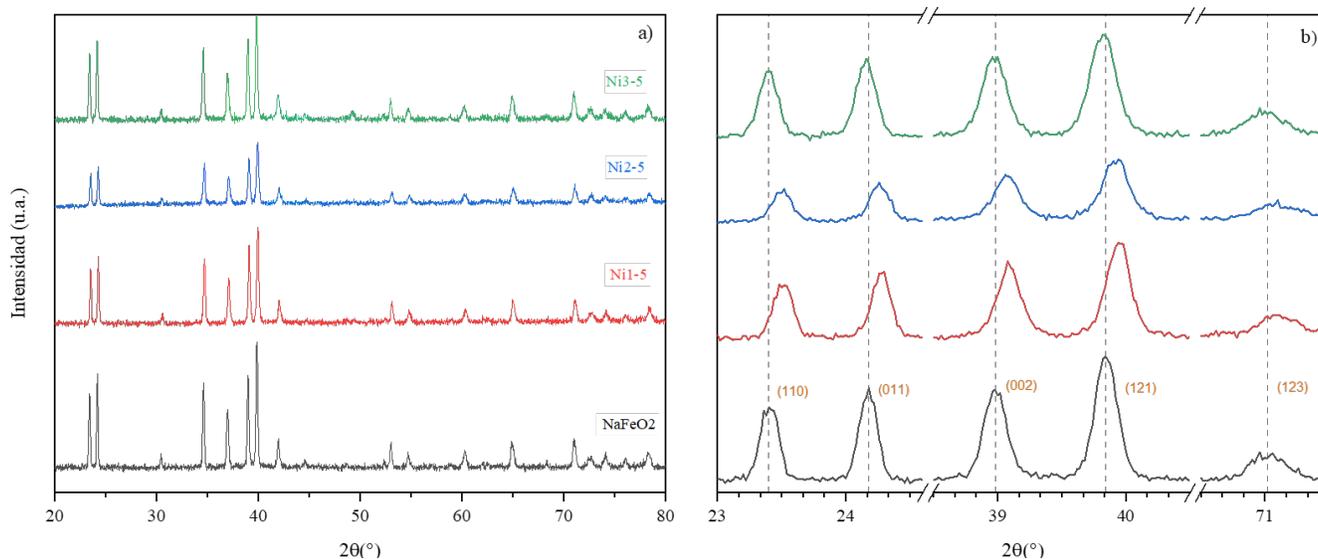


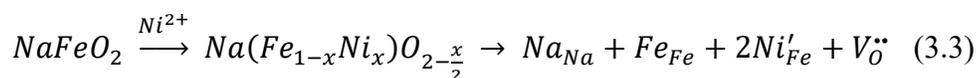
Figura 3.4. a) Difractogramas de rayos X de las muestras  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  variando el valor de  $x$  entre 0 y 3.5 % en mol, b) acercamiento a los patrones de difracción de las muestras  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ .

La muestra Ni1-5 presenta la misma tendencia que Ni2-5, en la que los picos del patrón de difracción se desplazan a ángulos mayores. El pico de mayor intensidad de la fase  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, que corresponde al plano (121), se desplaza de 39.84 a 39.96° en el eje x (2 $\theta$ ) (figura 3.4 b). Asimismo, las señales asociadas a los planos (110), (011) y (123) cambian de 23.40 a 23.50°, de 24.18 a 24.28° y de 71.02 a 71.08°, respectivamente. Sin embargo, en la muestra Ni3-5 el desplazamiento es mínimo hacia la izquierda, como ocurrió en las muestras con mayor contenido de níquel (ver figura 3.2 d). Para esta muestra, el pico de mayor intensidad se desplaza de 39.84 a 39.82°. Estos desplazamientos indican cambios diferentes en las dimensiones de la celda cristalina de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y para comprobarlo se calcularon los parámetros de red de las cuatro muestras utilizando el programa UnitCell (97,98) (tabla 3.1).

**Tabla 3.1. Parámetros de red determinados para las diferentes composiciones de la solución sólida NaFeO<sub>2</sub> con níquel.**

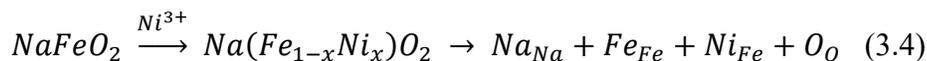
Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>	5.66169	7.13668	5.37777	217.2924
Ni1-5	5.65188	7.12910	5.36720	216.2595
Ni2-5	5.64929	7.13530	5.36592	216.2970
Ni3-5	5.65901	7.14174	5.37941	217.4096

Los resultados anteriores muestran una contracción de la celda cristalina en las soluciones sólidas Ni1-5 y Ni2-5, ya que los parámetros de red y el volumen disminuyen. Esta contracción se atribuye a la sustitución parcial de los cationes hierro (III) (Fe<sup>3+</sup>) por níquel (II) (Ni<sup>2+</sup>) en la estructura cristalina de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>. Ambos cationes poseen el mismo radio iónico (63 pm) con un número de coordinación de 4 (96). Sin embargo, debe considerarse la pérdida de iones O<sup>2-</sup> en la estructura de los materiales para compensar la carga en la red, lo cual genera la contracción de la celda cristalina, como se presenta en la reacción 3.3, que describe los defectos puntuales de la red cristalina de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> de acuerdo con la notación de Kröger–Vink:



Sin embargo, los resultados para la muestra Ni3-5, y mayores contenidos de níquel, indican un aumento en los parámetros de red, generando la expansión de la celda. Este cambio puede atribuirse a la oxidación parcial de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>3+</sup> o a la reducción parcial de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> y, por lo tanto, a la sustitución de cationes

$Fe^{3+}$  por una mezcla de cationes  $Ni^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$  o  $Fe^{2+}$ . Considerando que los radios iónicos de  $Ni^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  son mayores (74 pm y 78 pm, respectivamente) que el del catión  $Fe^{3+}$ , se proponen las reacciones 3.4 y 3.5, en la notación de Kröger–Vink, para describir la sustitución parcial de iones  $Fe^{3+}$  por  $Ni^{3+}$  o  $Fe^{2+}$  en la red cristalina de la  $\beta$ - $NaFeO_2$ :



Consecuentemente, altos contenidos de níquel en la solución sólida inducen la oxidación a  $Ni^{3+}$ , lo cual implica la no generación de vacancias aniónicas. De esta forma la ausencia de vacancias y el mayor radio iónico de  $Ni^{3+}$  explican la expansión de la celda observada para contenidos iguales o mayores a 3.5 % en mol de níquel. Además, como se muestra en la reacción 3.3 la incorporación de los cationes de  $Ni^{2+}$  a la estructura de la  $\beta$ - $NaFeO_2$  genera vacancias de oxígeno, lo cual podría propiciar la reducción del hierro.

De acuerdo con esta propuesta, se esperaría que las vacancias de oxígeno debidas a la sustitución parcial de  $Cu^{2+}$  por  $Fe^{3+}$  en las soluciones sólidas  $Na(Fe_{1-x}Cu_x)O_2$  y de  $Ni^{2+}$  o  $Fe^{2+}$  por  $Fe^{3+}$  en las soluciones sólidas de  $Na(Fe_{1-x}Ni_x)O_2$  puedan mejorar los procesos de difusión del sodio durante la quimisorción del  $CO_2$ , en comparación con la muestra prístina. Sin embargo, resultados preliminares de captura de  $CO_2$ , evidenciaron que solo la solución de Ni presenta mejoras en comparación con la  $\beta$ - $NaFeO_2$ . Por lo tanto, las siguientes caracterizaciones solo se realizaron en esta solución sólida. Además, en el caso de las muestras con Mn, la formación de fases secundarias también se evalúa, aunque en este caso, es claro que no se forma una solución sólida.

### 3.1.2 Determinación del área superficial

El área superficial de los materiales se determinó mediante experimentos de adsorción y desorción de  $N_2$ . En la figura 3.5 se observa que las muestras presentan curvas del tipo II conforme a la clasificación de la IUPAC (85), la cual está asociada a materiales no porosos y no se observan fenómenos de histéresis. El área superficial ( $A_s$ ) se determinó utilizando el modelo BET y los resultados se presentan en la tabla

3.2, junto con la cantidad de gas adsorbido necesario para formar la monocapa ( $V_m$ ) y la constante C, que se relaciona con la energía molar total de adsorción en la primera capa y las capas posteriores (87).

Como se observa en los resultados de la tabla 3.2, la adición del níquel a la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> no modifica significativamente el área superficial de los materiales. Sin embargo, las áreas superficiales obtenidas son comparables con otros materiales cerámicos similares que son del orden de 1 m<sup>2</sup>/g (43,67). Además, los valores que se obtuvieron para la constante C indican la formación de una monocapa bien definida.

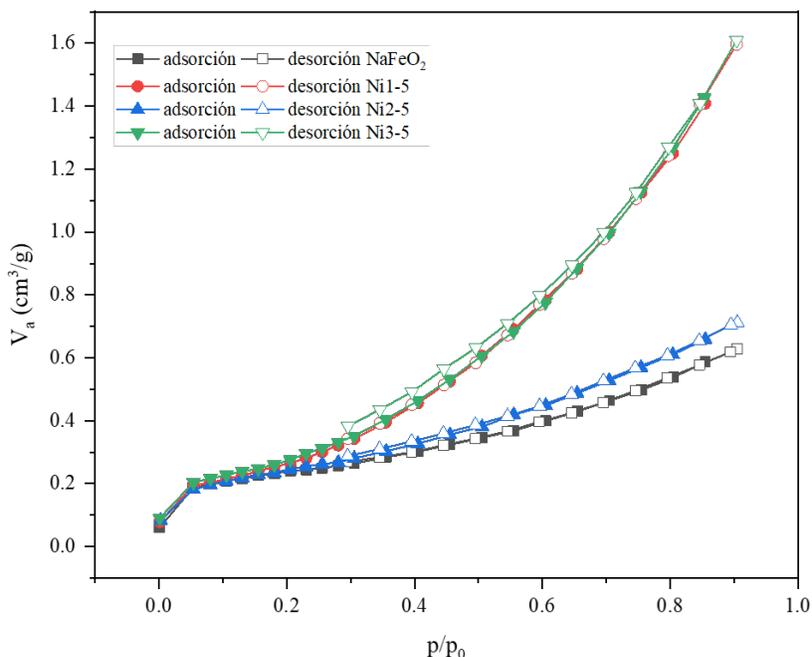


Figura 3.5. Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> de  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y las soluciones sólidas de níquel.

**Tabla 3.2. Área superficial obtenida mediante el modelo BET y gas adsorbido para formar la monocapa.**

Muestra	$A_s$ , BET[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_m$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Constante C
$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>	0.842	0.1934	250.6
Ni1-5	0.755	0.1734	273.9
Ni2-5	0.854	0.1962	216.3
Ni3-5	0.851	0.1955	252.1

### 3.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los materiales se analizó mediante MEB utilizando electrones retrodispersados. En la figura 3.6 se presentan las micrografías de las cuatro muestras. Como se observa en la figura 3.6, existe un cambio mínimo en la morfología de las partículas al agregar níquel a la  $\beta\text{-NaFeO}_2$ . Las partículas de  $\beta\text{-NaFeO}_2$  presentan mayor aglomeración, con tamaños de aproximadamente  $50\ \mu\text{m}$  (figura 3.6 a). Al ampliar la imagen se distinguen formas poliédricas variadas con tamaños entre  $1$  y  $4\ \mu\text{m}$  (figura 3.6 b). En la muestra Ni1-5 el tamaño de los aglomerados disminuye, entre  $10$  y  $20\ \mu\text{m}$  (figura 3.6 c). La geometría de las partículas de Ni1-5 aún presenta formas poliédricas y tamaños entre  $1$  y  $6\ \mu\text{m}$  (figura 3.6 d). En las muestras Ni2-5 y Ni3-5 es en donde se aprecia un cambio más significativo en la morfología, ya que las partículas presentan una geometría con tendencia esférica y tamaños promedio entre  $1$  y  $3\ \mu\text{m}$  (figuras 3.6 f y h). Además, se observa que el tamaño de los aglomerados disminuye considerablemente a un tamaño promedio de  $10\ \mu\text{m}$  (figuras 3.6 e y g).

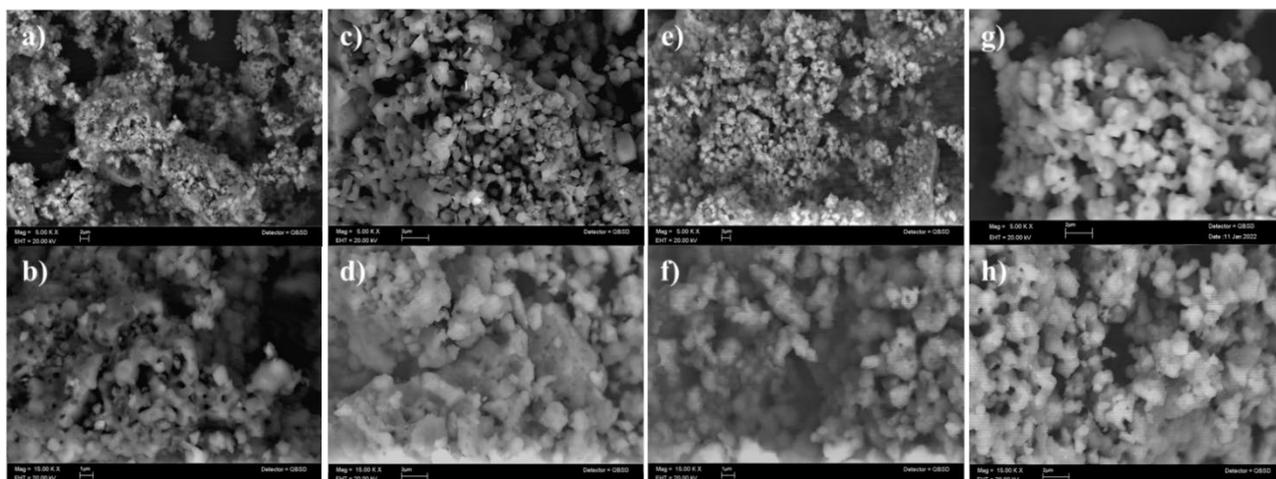


Figura 3.6. Micrografías obtenidas mediante electrones retrodispersados de  $\beta\text{-NaFeO}_2$  (a, b) y las soluciones sólidas Ni1-5 (c, d), Ni2-5 (e, f) y Ni3-5 (g, h). Escala:  $2\ \mu\text{m}$  para a, c, d, e, g y h, y  $1\ \mu\text{m}$  para b y f.

Los cambios en las morfologías de las partículas pueden asociarse a la formación de compuestos superficiales, carbonatos u óxidos, como se plantea más adelante de acuerdo con los resultados obtenidos de las caracterizaciones por espectroscopía IR y XPS. Adicionalmente, hasta donde permiten observar las ampliaciones de las imágenes (figuras 3.6 b, d, f y h), en todos los casos la textura de las partículas es lisa y no se distinguen cambios significativos debidos a la adición de níquel.

### 3.1.4 Espectroscopías Infrarroja y Raman

En la figura 3.7 se observan los espectros de infrarrojo para la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y las muestras con níquel. En la región de menor número de onda aparecen las bandas que corresponden a los movimientos de estiramiento y flexión de la red de tetraedros FeO<sub>4</sub> (figura 1.8 b). Las bandas que se observan entre 428 y 727 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del enlace Fe-O-Fe. Así mismo, la banda en 1036 cm<sup>-1</sup> se debe a las vibraciones de estiramiento y flexión del enlace O-Fe-O. En trabajos previos se ha asociado la señal cerca de 872 cm<sup>-1</sup> a la vibración del enlace Na-O. Además, alrededor de 1446 cm<sup>-1</sup> y 870 cm<sup>-1</sup> se distinguen las bandas de vibración características del grupo carbonato (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, las cuales se asocian con la presencia de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a nivel superficial (72,78,99). Lo anterior indica que las muestras reaccionan en cierta medida con el CO<sub>2</sub> de la atmósfera para formar carbonatos superficiales, como se corrobora más adelante mediante Raman y XPS. Cabe mencionar que la señal asociada al enlace Ni-O normalmente aparece entre 460 y 500 cm<sup>-1</sup>, misma que no se aprecia en los espectros obtenidos debido a la presencia de las bandas del enlace Fe-O (100,101).

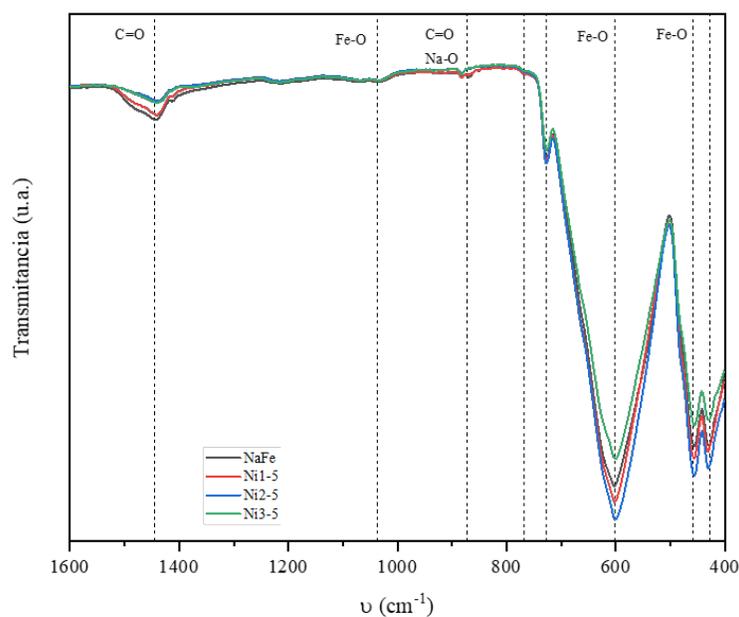


Figura 3.7. Espectros de infrarrojo de las muestras NaFeO<sub>2</sub>, Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5.

Los espectros Raman de los cuatro materiales se presentan en la figura 3.8. En los cuatro espectros Raman (figura 3.8a) se observa una señal intensa entre 1420 y 1430  $\text{cm}^{-1}$ , la cual en diversos trabajos relacionados con materiales inorgánicos es asignada al modo normal de vibración  $\nu_3$  que corresponde al estiramiento asimétrico del ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$  (102,103). En la literatura, esta banda suele formarse entre 1400 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Para el caso de la  $\beta\text{-NaFeO}_2$ , esta señal se ha asociado con la presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (75).

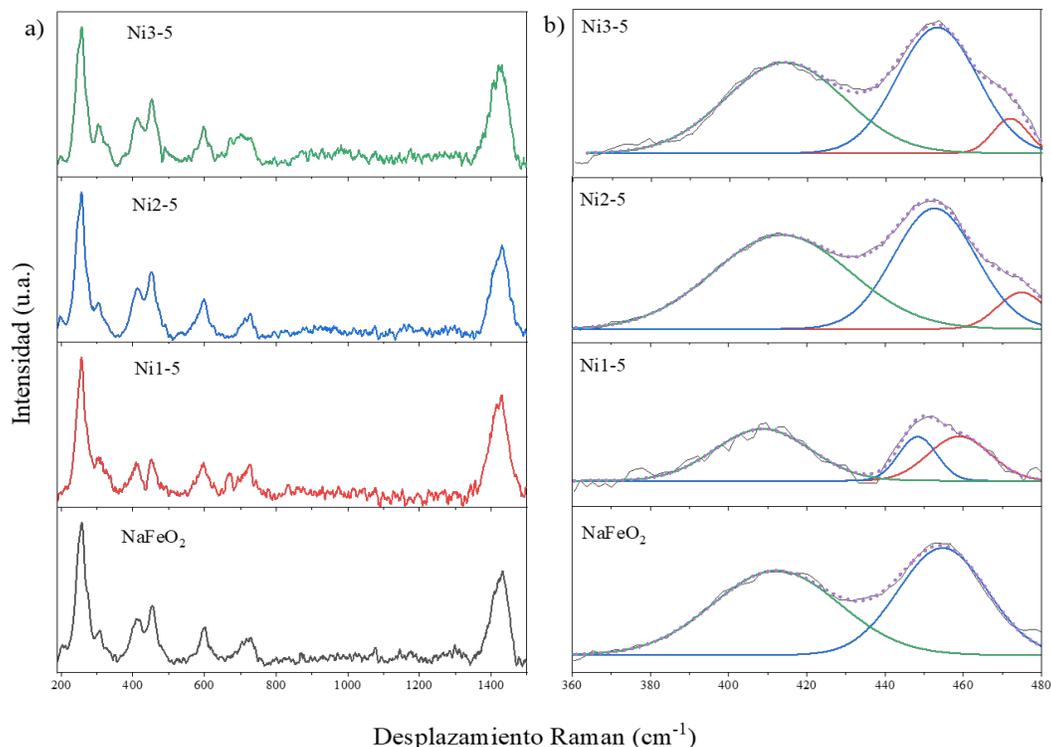


Figura 3.8. a) Espectros Raman de las muestras  $\text{NaFeO}_2$ , Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, b) deconvolución de las señales asociadas a níquel.

Para la ferrita y las soluciones sólidas se identificaron las señales que corresponden a los modos de vibración de una estructura ortorrómbica (figura 1.8 b). Los modos de vibración interna aproximadamente en 183, 210 y 257  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a los modos de vibración  $\nu_6(\text{F}_{2u})$ ,  $\text{E}_g$ , y  $\nu_5(\text{F}_{2g})$ , respectivamente. La banda observada a 350  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración  $\text{A}_{2u}$ . Los picos en 307, 411 y 454  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a los modos de vibración  $\nu_4(\text{F}_{1u})$ ,  $\nu_1(\text{A}_{1g})$  y  $\text{T}_{2g}$ , respectivamente. El pico observado en 508  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibraciones  $\text{E}_{2g}$ . Mientras que, las bandas observadas a 599, 650 y 725  $\text{cm}^{-1}$  se

relacionan con los modos  $\nu_2(E_g)$ ,  $A_{1g}$  y  $\nu_3(F_{1u})$ , respectivamente. La señal por encima de  $750\text{ cm}^{-1}$  se debe al grupo espacial centrosimétrico y es atribuida a la combinación de los modos  $\nu_1 + \nu_5$  con  $F_{2g}$  (77,99).

Asimismo, en las muestras con níquel se observa un hombro junto a la señal en  $454\text{ cm}^{-1}$ , entre  $460$  y  $480\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con la bibliografía, la señal en torno a  $470\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de vacancias de  $\text{Ni}^{2+}$  en óxidos de este metal, y la cual se asocia al modo vibracional del enlace  $\text{Ni}^{3+}\text{-O}$  (104,105). Para distinguir esta señal en los espectros de las soluciones sólidas se realizó la deconvolución del pico situado entre  $430$  y  $480\text{ cm}^{-1}$  (figura 3.8 b). Además, en las muestras con níquel es posible distinguir la aparición de bandas entre  $650$  y  $725\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyen a los modos del fonón óptico transversal (TO) y óptico longitudinal (LO), 2TO y 2LO, asociadas al enlace  $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$  (104–106). Este resultado, confirma de forma cualitativa la presencia de las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$  en las diferentes composiciones de la solución sólida  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ .

### 3.1.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La caracterización mediante XPS se realizó con el objetivo de analizar la superficie de los materiales y determinar la posible presencia de distintas especies de níquel y hierro. Se analizaron los cambios en el entorno químico de los distintos elementos en las soluciones sólidas  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$  debidos a la adición de níquel.

En la figura 3.9 se presentan los espectros XPS de barrido amplio (0-1200 eV) obtenidos para la muestra  $\beta\text{-NaFeO}_2$  y las tres composiciones con níquel. En todos los espectros se realizó la corrección de carga considerando la energía de enlace del carbono adventicio (C1s) de  $284.8\text{ eV}$ . Este proceso posee un error asociado de al menos  $\pm 0.1$  a  $\pm 0.2\text{ eV}$ . En la literatura se ha publicado que esta señal oscila entre  $284.7$  y  $285.2\text{ eV}$  en espectros XPS de muestras con metales de transición (107–109). En los espectros de barrido amplio se distinguen las señales características de oxígeno, sodio y hierro (76,92). Para el oxígeno se observa el pico de O 1s, entre  $521$  y  $530\text{ eV}$  y la señal de O KLL alrededor de  $980\text{ eV}$ . También aparecen las señales de O 2s y O 2p, aproximadamente a  $21$  y  $7\text{ eV}$  (no se indican en los espectros de la figura 3.9). Los picos correspondientes al hierro son Fe 2s en  $846$ , Fe LMM en  $786$  y Fe  $2p_{1/2}$  en  $723$  y Fe  $2p_{3/2}$  en  $710$ , así como Fe 3s y Fe 3p en  $95$  y  $56\text{ eV}$ , respectivamente.

Finalmente, para las cuatro muestras la señal del sodio Na 1s se observa alrededor de 1070 eV. También se presentan las señales de Na 2s en 63 eV y Na 2p en 30 eV (no se indican en los espectros de la figura 3.9). Los datos de las señales de mayor intensidad para cada elemento (O 1s, Fe 2p y Na 1s), además de la señal del carbono C 1s se resumen en la tabla 3.3. Los valores se obtuvieron al realizar el análisis de las señales con el software CasaXPS (93), empleando un background Shirley. Además, con los valores obtenidos de porcentajes atómicos se calcularon los porcentajes en masa de cada elemento.

De acuerdo con los valores obtenidos, se aprecia una cantidad considerable de carbono. Además, un exceso en la cantidad de oxígeno, la cual puede atribuirse a la adsorción de moléculas de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y a la formación de carbonatos en la superficie, como también se observó en IR y Raman. En todos los casos se distingue la señal de C 1s, ya que la mayoría de las muestras que han sido expuestas a la atmósfera tendrán una cantidad detectable de contaminación por carbono adventicio. Por esta razón la señal de C 1s se utiliza habitualmente como referencia de carga para los espectros XPS (108).

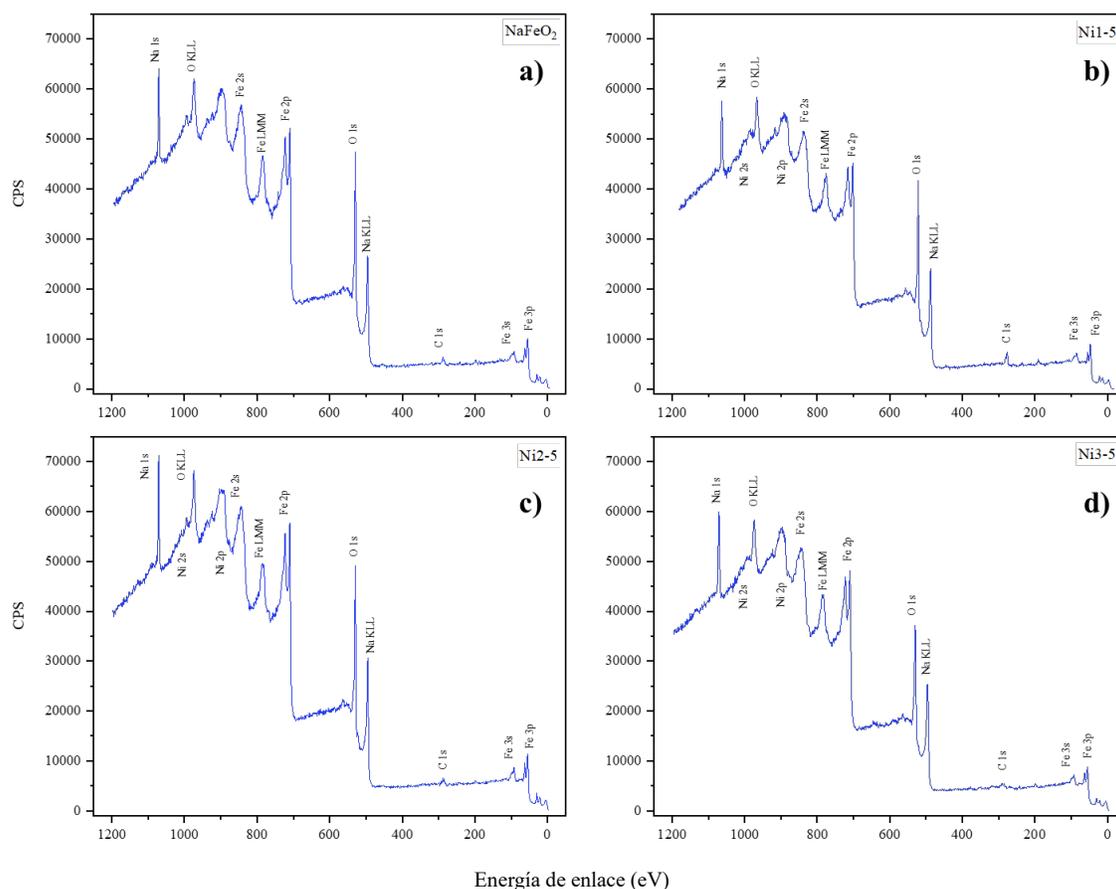


Figura 3.9. Espectros XPS de las muestras a)  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, b) Ni1-5, c) Ni2-5 y d) Ni3-5.

Es importante mencionar que en los espectros de las soluciones sólidas no se distingue ninguna señal característica del níquel. La región principal en XPS para este elemento es Ni 2p, en donde las señales debidas a la división del multiplete aparecen entre 850 y 856 eV ( $2p_{3/2}$ ) y entre 870 y 880 eV ( $2p_{1/2}$ ), para distintos óxidos con este metal (107,110). Considerando que XPS es una técnica de caracterización superficial, la ausencia de las señales del níquel puede atribuirse a que la presencia de este elemento en la superficie de los materiales es mínima y no entra dentro del límite de detección de la técnica. En general, los límites de detección de XPS oscilan entre el 0.1 y el 1 por ciento atómico. Además, las señales del níquel suelen traslaparse con las del hierro, específicamente con Fe LMM (111,112).

**Tabla 3.3. Valores de posición (eV), ancho a media altura (FWHM), área, porcentaje atómico (at%) y porcentaje en masa (m%) obtenidos en los espectros XPS de barrido amplio.**

Elemento	Señal	Posición (eV)	FWHM	Área	at%	m%
<b><i>NaFeO<sub>2</sub></i></b>						
<i>C</i>	1s	288.68	2.96	28.01	9.44	4.85
<i>O</i>	1s	529.68	3.11	790.23	57.13	39.12
<i>Fe</i>	2p	709.68	3.53	1087.24	16.47	39.33
<i>Na</i>	1s	1070.68	3.13	517.10	16.96	16.70
<b><i>Ni1-5</i></b>						
<i>C</i>	1s	276.4	2.56	43.77	5.95	2.95
<i>O</i>	1s	521.4	3.22	795.91	58.87	38.96
<i>Fe</i>	2p	702.4	4.21	1163.14	18.13	41.85
<i>Na</i>	1s	1063.4	3.67	494.49	17.06	16.23
<b><i>Ni2-5</i></b>						
<i>C</i>	1s	285.09	2.47	33.31	6.27	3.12
<i>O</i>	1s	529.09	3.11	1089.38	58.40	38.77
<i>Fe</i>	2p	710.09	3.16	1337.83	17.91	41.47
<i>Na</i>	1s	1071.09	3.00	597.79	17.43	16.64
<b><i>Ni3-5</i></b>						
<i>C</i>	1s	289.6	2.41	27.42	9.44	4.815
<i>O</i>	1s	530.6	4.36	921.10	57.13	38.86
<i>Fe</i>	2p	710.6	4.14	1299.00	16.96	40.22
<i>Na</i>	1s	1071.6	4.14	629.05	16.47	16.10

De acuerdo con las zonas características detectadas en los espectros de barrido amplio, se realizaron espectros XPS de alta resolución para cada uno de los elementos. Se utilizó un intervalo de energía de 20-30 eV. Al igual que con los espectros de barrido amplio, el análisis se realizó con el software CasaXPS. En este software se utilizaron perfiles gaussianos (70 %) y lorentzianos (30 %), definidos en el programa como GL (30), para cada componente. También se empleó un background Shirley y se procuró que la desviación estándar residual (STD, del inglés residual standard deviation) fuera cercana a la unidad.

Estos espectros se obtuvieron para poder realizar el estudio del estado químico superficial de las muestras. Al realizar la deconvolución de las señales y separar las contribuciones químicas parcialmente solapadas es posible realizar el análisis semicuantitativo de la composición y los estados de oxidación de dichos átomos. Los valores de energía de enlace para todas las especies detectadas se resumen en las tablas 3.4 y 3.5.

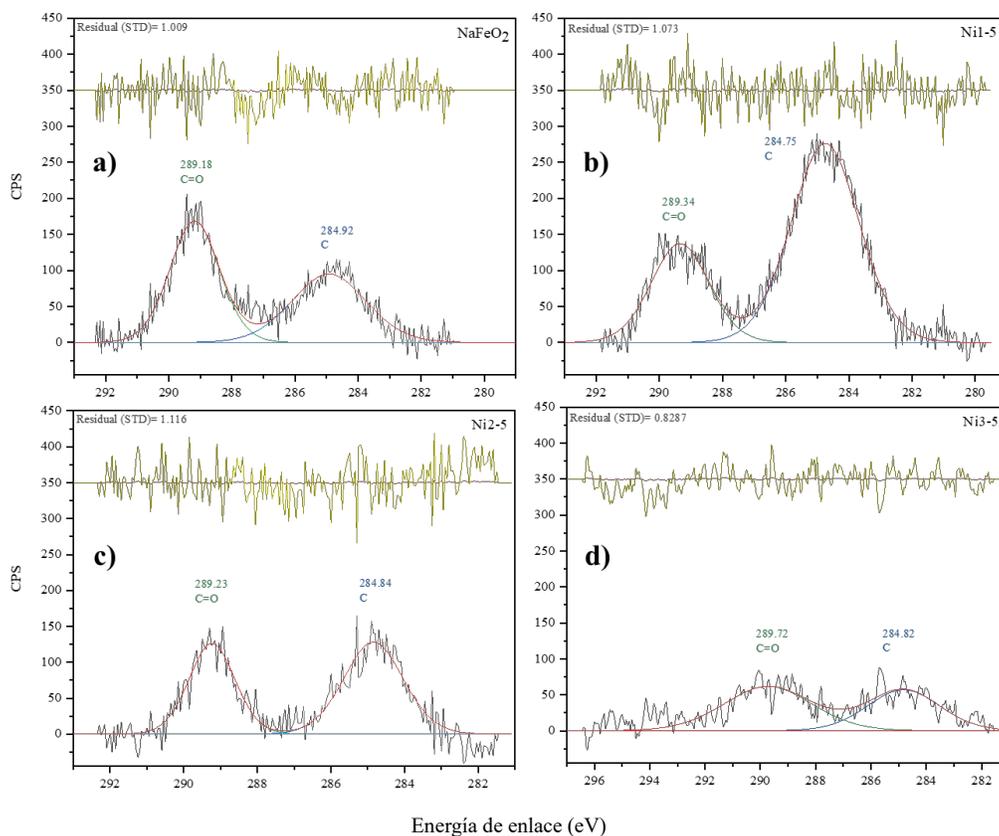


Figura 3.10. Espectros XPS de alta resolución para C1s de las muestras a)  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, b) Ni1-5, c) Ni2-5 y d) Ni3-5.

En la figura 3.10 se presentan los espectros de alta resolución del C 1s de las cuatro muestras. Al realizar la deconvolución de esta señal se distinguen dos componentes. En los cuatro espectros aparece el pico correspondiente al enlace C-C entre 284.75 y 284.92 eV debido al carbono adventicio. Adicionalmente, se observa un pico alrededor de 289 eV, el cual se atribuye al enlace C=O, atribuido a la formación de carbonatos superficiales, corroborando los resultados obtenidos mediante IR y Raman. De acuerdo con la literatura, la señal correspondiente a carbonatos metálicos aparece entre 288 y 290 eV (113). Como se observa en la tabla 3.4, los porcentajes obtenidos para cada especie muestran que la solución sólida Ni3-5 es la que presenta mayor carbonatación, al contrario de la muestra Ni1-5, cuyo porcentaje asociado al enlace C=O es el menor de los cuatro materiales.

Los espectros de alta resolución para el oxígeno se muestran en la figura 3.11. Se observan múltiples picos en la señal de O 1s en todas las muestras, lo que indica la existencia de especies de oxígeno superficial con entornos químicos distintos. Al hacer la deconvolución de las señales el ajuste es distinto para cada muestra. Sin embargo, hay picos que se encuentran presentes en los cuatro espectros. Entre 529.36 y 530.43 eV se observa la señal de mayor intensidad, la cual se atribuye al enlace entre el oxígeno y el hierro, Fe-O. La segunda señal común a los cuatro materiales aparece entre 530.89 y 531.98 eV, esta señal se atribuye principalmente al enlace entre el oxígeno y el carbono, lo cual corroboraría la formación de carbonatos superficiales (114). Sin embargo, en publicaciones previas relacionadas con óxidos e hidróxidos de metales de transición este pico también se ha asociado al enlace M-O-H (M=metal), debido a la adsorción de grupos OH<sup>-</sup> (104,115,116). Otras referencias, atribuyen esta señal de forma más general a especies adsorbidas relacionadas con oxígeno (O<sup>2-</sup>) (107,117–119). Las señales que aparecen a mayores energías de enlace en el espectro de O 1s, entre 531 y 532 eV, también se han relacionado con la presencia de defectos de oxígeno en la matriz de los óxidos metálicos, principalmente vacancias de oxígeno (O<sub>v</sub>) (106,120,121). Considerando lo anterior, cabe la posibilidad de que en esta región exista el traslape de distintas señales asociadas al oxígeno. No obstante, en la tabla 3.4 este pico se indica como el enlace O=C, ya que la presencia de carbonatos está confirmada por las técnicas de espectroscopía IR y Raman.

En los espectros de la β-NaFeO<sub>2</sub> (figura 3.11 a) y las muestras Ni1-5 y Ni3-5 (figuras 3.11 b y 3.11 d) se distinguen picos a valores de energía de enlace más bajos, alrededor de 528 eV, las cuales suelen asignarse a los oxígenos superficiales de la estructura cristalina del material, O<sub>sup</sub> (76,121). Finalmente, en los cuatro espectros del O 1s se observa un hombro entre 534.55 y 535.24 eV, el cual se debe a los electrones Auger del Na KLL, y es una región de traslape común en los óxidos metálicos (92,113).

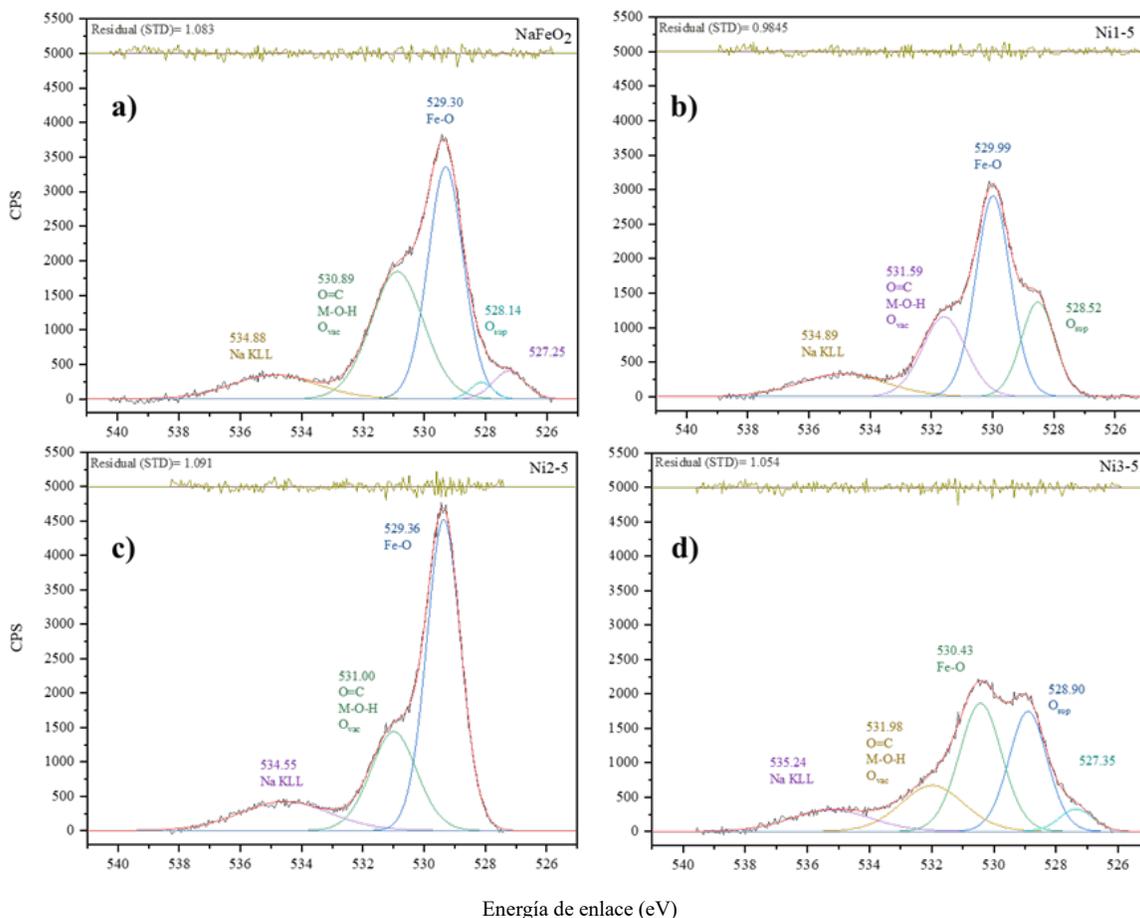


Figura 3.11. Espectros XPS de alta resolución para O 1s de las muestras a)  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, b) Ni1-5, c) Ni2-5 y d) Ni3-5.

Tabla 3.4. Valores de posición (eV) y porcentaje atómico (at%) para cada especie en los espectros XPS de alta resolución de C1s y O1s

Especie	C 1s				O 1s									
	C	at%	C=O	at%	O-H	at%	O <sub>sup</sub>	at%	Fe-O	at%	O=C	at%	Na KLL	at%
NaFeO <sub>2</sub>	284.92	45.79	289.18	54.21	527.25	4.85	528.14	2.04	529.30	44.93	530.89	36.81	534.88	11.38
Ni1-5	284.75	70.51	289.34	29.49	---	---	528.52	20.33	529.99	44.50	531.59	22.38	534.89	12.79
Ni2-5	284.84	56.73	289.23	43.27	---	---	---	---	529.36	59.54	531.00	25.66	534.55	14.81
Ni3-5	284.82	43.20	289.72	56.80	527.35	4.87	528.90	29.67	530.49	35.21	531.98	18.89	535.24	11.37

En la figura 3.12 se muestran los espectros de alta resolución de hierro, Fe 2p. El ajuste de las curvas se realizó considerando que en los sistemas mixtos con metales de transición el proceso se complica debido al traslape de las diferentes señales espectrales. En compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$ , estas señales poseen un intervalo similar de energías de enlace que varían sobre todo en la forma de los picos y en las intensidades de las señales satélite. En el caso del espectro Fe 2p, debe tenerse en cuenta el traslape de los picos satélite del  $\text{Fe}^{3+}$  con las señales correspondientes a  $\text{Fe}^0$  y  $\text{Fe}^{2+}$  del espectro (108,122).

En los espectros de la figura 3.12 se observa que la posición de los picos correspondientes a Fe  $2p_{3/2}$  y Fe  $2p_{1/2}$  presentan una diferencia de energía de enlace debida a los componentes de espín-órbita que se encuentran significativamente divididos ( $\Delta_{\text{metal}}$ ) entre 13 y 14 eV. Además, como es de esperarse para los compuestos de alto espín, se observan picos satélite amplios y de intensidad variable a energías de enlace superiores a la señal principal del Fe  $2p_{3/2}$ . En donde la energía entre las señales de Fe  $2p_{3/2}$  y el satélite esta entre 7.38 y 9.02 eV, los cuales son valores consistentes con resultados publicados previamente y lo cual se considera como evidencia de la existencia de la especie  $\text{Fe}^{2+}$  de alto espín en distintos óxidos de hierro, debido a la división de multipletes (76,108,115,122). En la tabla 3.5 se resumen todas las posiciones de las especies de hierro obtenidas de los espectros de alta resolución.

Sin embargo, debido a la presencia de estas señales satélite se debe descartar la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  debido a la formación del óxido mixto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ya que en una gran cantidad de estudios previos se ha demostrado que el espectro asociado al compuesto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no posee pico satélite (108,115,117). Considerando lo anterior, es probable que la señal asignada a la especie  $\text{Fe}^{2+}$  en los espectros de la figura 3.12 se deba a la presencia superficial de FeO, cuyos picos principales aparecen entre 708 y 709 eV para la señal de Fe  $2p_{3/2}$ , con un satélite asociado a valores mayores de energía de enlace, generalmente entre 712 y 720 eV. Además, la señal principal del Fe  $2p_{1/2}$  para esta especie se distingue entre 722 y 725 eV, con un satélite alrededor de 729 y 730 eV. Solo la muestra Ni1-5 (figura 3.12 b) es la única que presenta el satélite correspondiente a la señal Fe  $2p_{1/2}$  en 730.92 eV. La ausencia de este satélite en el resto de las muestras puede atribuirse al traslape de esta señal con el pico Fe  $2p_{1/2}$  correspondiente a  $\text{Fe}^{3+}$ .

Otro factor importante que puede sustentar la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  son los valores del ancho a media altura (FWHM, del inglés Full Width at Half Maximum). La configuración electrónica del  $\text{Fe}^{2+}$  es  $3d^6$  mientras que la del  $\text{Fe}^{3+}$  es  $3d^5$ . Esto significa que el  $\text{Fe}^{2+}$  tendrá un tiempo de vida más largo comparado con el  $\text{Fe}^{3+}$  y se espera que el valor de FWHM de los picos asignados a las especies con  $\text{Fe}^{2+}$  sea ligeramente

menor que para las especies con  $\text{Fe}^{3+}$  (115). Los valores de FWHM para las especies de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en los espectros de la figura 3.12 se confirman en la tabla 3.5.

Evidentemente, la presencia de la especie  $\text{Fe}^{3+}$  asociado a la estructura de la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  es corroborada por el pico principal observado en los espectros entre 712 y 714 eV. Estos resultados son consistentes con informes previos en donde la señal asociada a  $\text{Fe}^{3+}$ , y específicamente en sitios tetraédricos, aparece entre 713 y 714 eV (116). Adicionalmente, debe considerarse que el satélite asociado a este pico también se encuentra entre 718 y 719 eV y comúnmente se traslapa con las señales atribuidas al  $\text{Fe}^{2+}$ . Las señales entre 726.84 y 728.84 observadas en los espectros de Fe 2p, también son consistentes con los picos asignados a la especie  $\text{Fe}^{3+}$  en la literatura para el ion  $\text{Fe}^{3+}$  en materiales de ferrita (76,78,118).

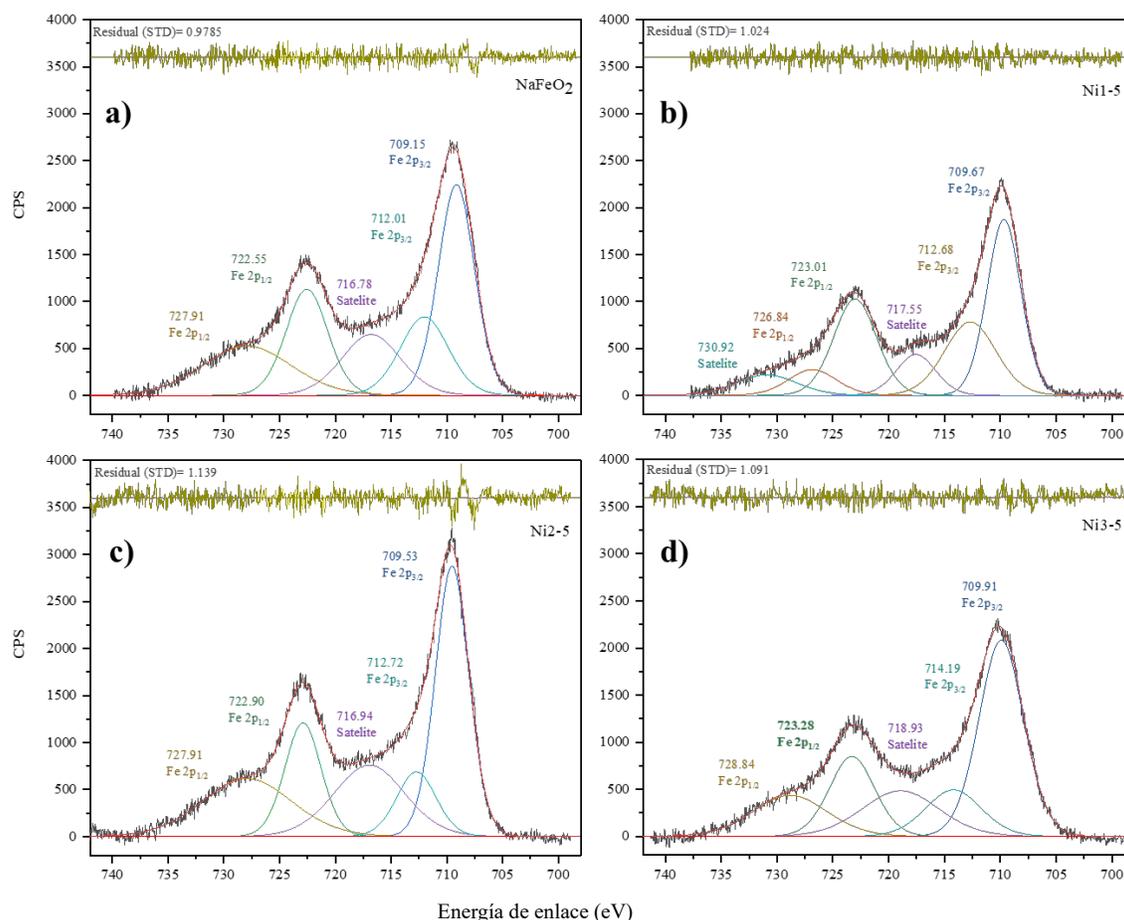


Figura 3.12. Espectros XPS de alta resolución para Fe 2p de las muestras a)  $\beta\text{-NaFeO}_2$ , b) Ni1-5, c) Ni2-5 y d) Ni3-5.

**Tabla 3.5. Valores de posición (eV), ancho a media altura (FWHM) y porcentaje atómico (at%) para cada especie obtenidos en los espectros XPS de alta resolución para Fe 2p.**

Especie	Fe 2p															
	2p <sub>3/2</sub>						Satelite		2p <sub>1/2</sub>						Satelite	
	Fe(II)	FWHM	at%	Fe(III)	FWHM	at%	Fe	at%	Fe(II)	FWHM	at%	Fe(III)	FWHM	at%	Fe	at%
Muestra																
NaFeO <sub>2</sub>	709.15	3.85	32.19	712.01	5.09	15.88	716.78	15.06	722.55	4.42	18.56	727.91	9.39	18.32	---	---
Ni1-5	709.67	3.58	33.19	712.68	5.44	21.02	717.55	8.99	723.01	4.54	23.01	726.84	5.10	6.90	730.92	6.89
Ni2-5	709.53	3.56	34.97	712.72	4.17	9.81	716.94	19.46	722.90	3.84	15.81	727.91	9.49	19.95	---	---
Ni3-5	709.91	4.71	40.70	714.19	5.88	12.06	718.93	16.29	723.28	4.77	16.79	728.84	7.84	14.16	---	---

La reducción parcial del hierro, de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, también puede relacionarse con las señales observadas en los espectros del O 1s y asociarse con la intensidad del pico Fe-O, así como a la presencia de defectos en la estructura cristalina. Sin embargo, es importante tener en cuenta que los óxidos de hierro se reducen fácilmente en el tratamiento de las muestras mediante el “sputtering” con iones de Ar, incluso a energías relativamente bajas. Finalmente, la presencia de Fe (0) queda descartada, ya que el pico asociado a dicha especie siempre aparece a valores de energía menores, alrededor de 706 eV (108,112).

A pesar de que en los espectros de barrido amplio no se distinguen señales asociadas al níquel, se obtuvieron espectros de alta resolución Ni 2p para las tres soluciones sólidas. Sin embargo, tampoco se distinguen señales significativas que evidencien la presencia de especies de níquel superficiales, por lo que no se presentan estas gráficas. Por lo tanto, la caracterización por XPS indica de forma indirecta que la presencia del níquel en las muestras afecta el entorno químico de los elementos en la superficie, principalmente oxígeno y hierro. De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización previa de las muestras, se propone que la adición de níquel a la ferrita de sodio forma soluciones sólidas en donde los cationes de Ni<sup>2+</sup> sustituyen parcialmente a los cationes de Fe<sup>3+</sup> en la estructura cristalina, lo cual se comprobó mediante DRX. Esta sustitución genera vacancias de oxígeno para compensar la carga neta en la estructura de los materiales y en consecuencia modifica el entorno químico de los átomos de oxígenos. Esta alteración es evidente en los espectros XPS del oxígeno, O 1s, en donde se distinguen cambios significativos en las intensidades de las señales asociadas con los oxígenos superficiales, así como con las señales relacionadas a las vacancias generadas. Estos cambios en los oxígenos de la estructura de la β-NaFeO<sub>2</sub> podrían propiciar la oxidación de los cationes Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>3+</sup>, además de modificar los tetraedros de

coordinación del hierro, lo cual podría contribuir a la reducción de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , como se planteó en la sección 3.1.1 y de acuerdo con las señales observadas en los espectros XPS de Fe 2p.

### *3.1.6 Desorción a temperatura programada*

En la figura 3.13 se presentan los resultados de los experimentos de desorción a temperatura programa (TPD). Con estos experimentos es posible analizar el comportamiento superficial químico de las muestras de acuerdo con procesos de desorción, cuya intensidad depende de las interacciones fisicoquímicas entre el sólido y el gas conforme aumenta la temperatura. Para eliminar las posibles sustancias sorbidas en condiciones ambientales, se realizó el pretratamiento descrito en la metodología a las cuatro muestras.

En las cuatro muestras se observa que los procesos de desorción se llevan a cabo en intervalos de temperatura muy similares, entre 400 y 600 °C. En las señales TPD de las muestras  $\beta\text{-NaFeO}_2$  y Ni1-5 se observa un proceso de desorción con dos etapas. El primer proceso tiene lugar de 440 a 530 °C y es debido a la desorción de las moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorbidas en la superficie. La segunda etapa presenta una señal de mayor intensidad entre 530 y 600 °C, se asocia con el proceso de desorción del  $\text{CO}_2$  quimisorbido en el material, probablemente debido a la formación de carbonatos superficiales.

El proceso de desorción de la muestra Ni2-5 se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 400 a 600 °C y también se distinguen dos etapas. A diferencia de lo observado en las muestras  $\beta\text{-NaFeO}_2$  y Ni1-5, en este caso la primera señal es la de mayor intensidad entre los cuatro materiales, lo cual indica que las interacciones fisicoquímicas superficiales entre el material y el gas son más abundantes. La segunda etapa del proceso presenta una señal de menor intensidad, igualmente asociada a la desorción del  $\text{CO}_2$  quimisorbido. Es evidente que la presencia del níquel en esta muestra modifica las interacciones de adsorción y químicas entre los materiales y el  $\text{CO}_2$ , así como la temperatura a la que inicia el proceso. Finalmente, la señal obtenida para la muestra Ni3-5, es la única que no presenta una tendencia similar, ya que solo se distingue un proceso que comienza en 420 °C y termina en 580 °C, por lo que el intervalo de temperatura en el que ocurre el proceso de desorción del  $\text{CO}_2$  se ve reducido.

De acuerdo con estos resultados, la adición de níquel modifica el proceso de desorción principalmente entre 450 y 550 °C, y de forma más significativa para Ni2-5, en donde se ve favorecida la quimisorción superficial generando la señal de mayor intensidad de las cuatro muestras asociada al aumento de sitios

de desorción. No obstante, para la muestra Ni3-5 se observa que la señal del proceso de desorción disminuye, lo cual puede atribuirse a la adsorción de especies como carbonatos sobre la superficie del material dificultando la quimisorción superficial del CO<sub>2</sub>.

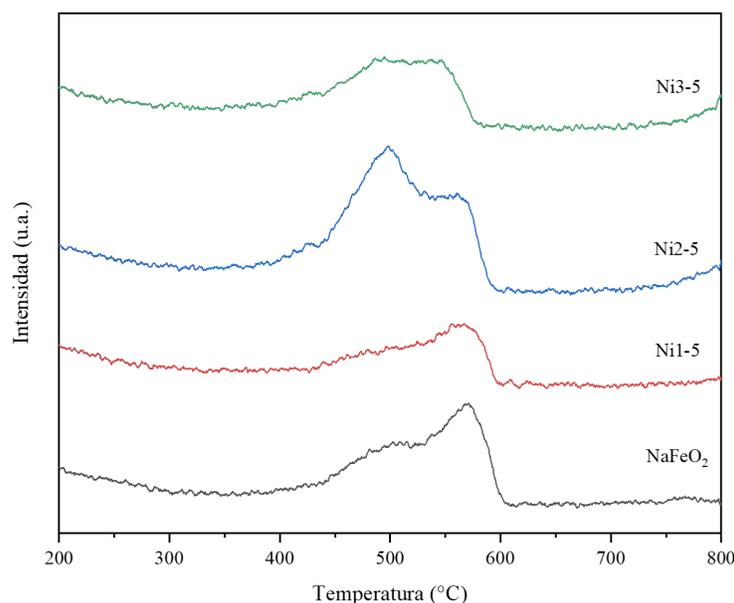


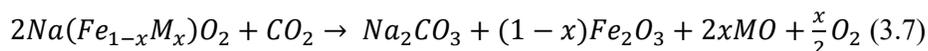
Figura 3.13. Graficas de desorción a temperatura programada de las muestras  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5.

### 3.2 Evaluación de la captura de CO<sub>2</sub>

A continuación, se presentan los resultados de los experimentos termogravimétricos. Inicialmente, se evaluó la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> mediante análisis termogravimétricos dinámicos de las soluciones sólidas con cada uno de los tres cationes, Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> con M= Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> o Cu<sup>2+</sup>. La reacción teórica que ocurren durante el proceso de captura del CO<sub>2</sub> en la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> es (43,67):



Y para las soluciones sólidas:



De acuerdo con la estequiometría de la reacción 3.6, la capacidad de captura máxima teórica en porcentaje en peso para la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> es de 19.8 %.

### 3.2.1 *Análisis termogravimétricos dinámicos de las soluciones sólidas Na(Fe<sub>x-1</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>*

#### 3.2.1.1 *Análisis termogravimétricos dinámicos en atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>*

En la figura 3.14 se presentan los resultados de los análisis termogravimétricos dinámicos de las soluciones sólidas con 2.5 (figura 3.15a) y 5 % mol (figura 3.15b) en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> (60 mL/min), realizados con una rampa de calentamiento de 10 °C por min.

En la figura 3.14 a se presentan los termogramas dinámicos de las soluciones sólidas con 2.5 % mol, nombradas como Mn2-5, Ni2-5 y Cu2-5, para manganeso, níquel y cobre, respectivamente. Como se observa en los termogramas, al inicio del experimento la muestra Mn2-5 presenta un aumento de masa mínimo de 0.05 %, asociado a la adsorción superficial de CO<sub>2</sub>. Al contrario, la solución sólida Cu2-5 exhibe una pérdida de peso de 0.25 % atribuido a la desorción de moléculas de agua superficiales. Los dos materiales presentan una ganancia continua de masa entre 350 y 700 °C, asociada a la quimisorción volumétrica de CO<sub>2</sub>, siendo la etapa en donde ocurren los procesos de difusión del sodio. La muestra Mn2-5 alcanza un porcentaje en masa máximo de 8.74 % a 694.5 °C, mientras que Cu2-5 exhibe una captura máxima de 7.2 % en masa a 708.70 °C. Posteriormente, el proceso de desorción comienza alrededor de 710 °C en ambos casos y termina en 895 °C. Al final del experimento la disminución de masa es de 9.59 % para Mn2-5 y de 7.73 % para Cu2-5. Esto indica una baja reactividad de los materiales en condiciones ambientales, además de una desorción casi completa del CO<sub>2</sub> capturado.

La ferrita de sodio y la solución sólida de níquel, Ni2-5, presentan un comportamiento similar. Entre 30 y 300 °C ambos materiales exhiben un aumento de masa debido a la quimisorción superficial del CO<sub>2</sub>. De forma similar a las muestras Mn2-5 y Cu2-5, la captura volumétrica para NaFeO<sub>2</sub> y Ni2-5 tiene lugar entre 350 y 700 °C. La  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> presenta una captura máxima de 10.8 % en masa a 712.1 °C y la muestra

Ni2-5 de 12.7 % a 716.8 °C. El proceso de desorción para ambos materiales comienza alrededor de 725.6 °C. Al terminar el experimento en 895 °C la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> presenta una pérdida de masa de 14.3 % y la muestra Ni2-5 de 12.8 %.

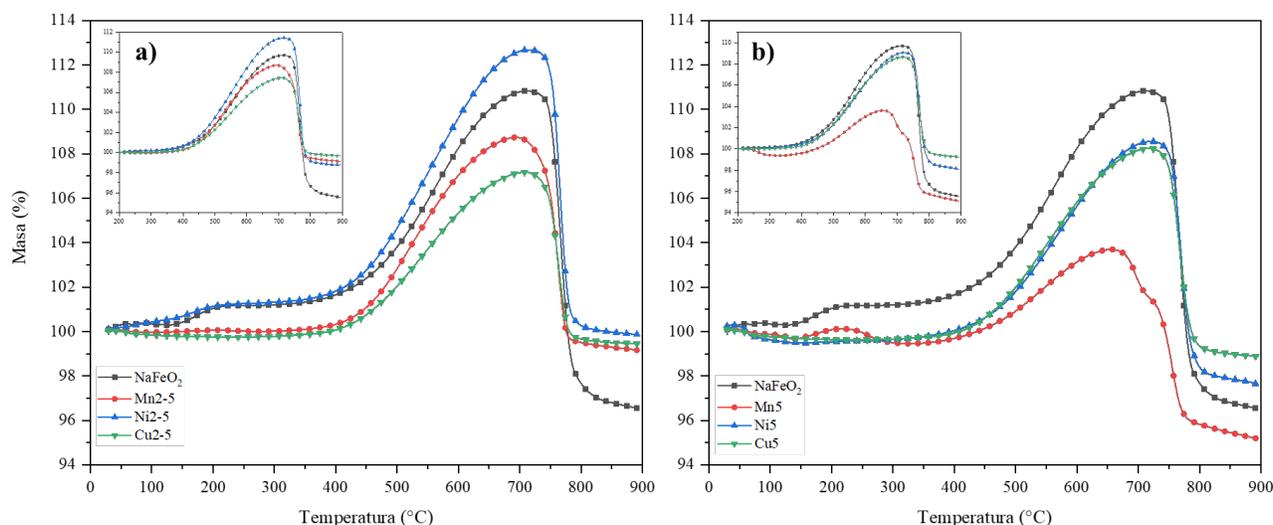


Figura 3.14. Termogramas dinámicos de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y a) las soluciones sólidas con 2.5 % mol y b) las soluciones sólidas con 5 % mol de los cationes metálicos, en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

Los resultados anteriores indican que ambas muestras presentan una reactividad considerable a bajas temperaturas, además como se observa en el recuadro superior de la figura 3.14 a, al normalizar las gráficas para analizar el proceso de captura volumétrico, la tendencia en la captura se conserva, en donde la solución sólida de níquel es la muestra que presenta la mejor captura total de 11.4 %. Los porcentajes de masa finales indican que la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> presenta una pérdida de masa mayor que el porcentaje de captura, con una diferencia de 3.5 %, lo que se atribuye a una mayor reactividad del material en condiciones ambientales. Por el contrario, la muestra Ni2-5 presenta una diferencia mínima de 0.14 % entre la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado y el porcentaje de masa final, por lo que el material desorbe la totalidad del gas capturado.

La figura 3.14 b muestra los termogramas dinámicos de las soluciones sólidas con 5 % mol, nombradas como Mn5, Ni5 y Cu5, para manganeso, níquel y cobre, respectivamente. En este caso los materiales presentan un comportamiento con diferencias significativas a las soluciones sólidas con 2.5 % mol, ya que las tres muestras exhiben una captura menor que la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>. Las muestras Ni5 y Cu5 exhiben procesos de captura y desorción muy similares. Entre 30 y 350 °C en ambos materiales se observa una pérdida de

masa mínima, debida a la deshidratación superficial. El proceso de captura en los dos materiales es continuo entre 300 y 720 °C. En Ni5 la captura máxima es de 8.6 % a 723.2 °C y para Cu5 la captura máxima es de 8.2 % a 717 °C. Posteriormente, el proceso de desorción tiene lugar entre 720 y 895 °C. El Ni5 tiene una pérdida de masa de 11 %, y Cu5 pierde 9.4 %.

La muestra Mn5 es la que presenta la disminución de captura más significativa respecto a la muestra con 2.5 % mol de Mn. Al inicio del experimento hay una pérdida de masa mínima entre 30 y 140 °C, asociada a la deshidratación superficial. Posteriormente, se observa una ligera captura superficial entre 140 y 280 °C. El proceso de captura comienza alrededor de 300 °C, en este caso la temperatura de captura máxima disminuye a 656.9 °C con una ganancia de 3.7 % en masa. Sin embargo, al finalizar el proceso de desorción, que tiene lugar entre 657 y 895 °C, la pérdida de masa es mayor que el porcentaje capturado, que es de 8.5 %. Estas diferencias de masa entre la captura máxima y le cantidad desorbida en las tres muestras con 5 % mol de dopaje sugieren una reactividad y captura de CO<sub>2</sub> considerable en condiciones ambientales. Incluso al considerar solamente el proceso de captura volumétrico (recuadro 3.14 b) se observa que la tendencia en el proceso de captura se conserva.

De acuerdo con los resultados anteriores, es evidente que la adición de los cationes metálicos modifica el proceso de captura de la β-NaFeO<sub>2</sub>. Sin embargo, solo la solución sólida de Ni con 2.5 % mol y en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> (60 mL/min) presenta una captura significativamente mayor que el material prístino.

### *3.2.1.2 Análisis termogravimétricos dinámicos en atmósfera de CO y O<sub>2</sub>*

Posteriormente, se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos en atmósfera de CO 5% vol. en N<sub>2</sub> (figura 3.15) y en una mezcla de 5 % vol. de O<sub>2</sub> y 5 % vol. de CO diluido en N<sub>2</sub> (figura 3.16), para evaluar la oxidación catalítica de CO, representada por la reacción 1.1 (66):



Estos experimentos se realizaron para evaluar el proceso de oxidación-captura de CO en las soluciones sólidas, considerando que en la literatura previa se ha informado que el O<sub>2</sub> puede ser disociado en la superficie de ciertos metales de transición, de tal manera que los átomos de O<sub>2</sub> adsorbidos pueden reaccionar con el CO para formar CO<sub>2</sub>.

En la figura 3.15 a, se presentan los termogramas de las muestras con 2.5 % mol de cada catión. Entre 30 y 300 °C todas las muestras exhiben una pérdida de masa mínima, debido a la deshidratación superficial. A partir de 320 °C comienza el proceso de captura de CO. Este proceso se asocia con la reacción del CO con los oxígenos superficiales de la estructura de los materiales para formar CO<sub>2</sub>. A pesar de que las cuatro muestras presentan reactividad al flujo de CO, ninguna de las soluciones sólidas alcanza una captura superior a la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, de 7.5% en masa a 590.84 °C. Para las soluciones sólidas las capturas fueron de 6.2 % a 575.4 °C para Mn2-5, de 7 % a 584.2 °C para Ni2-5 y de 7.3 % a 616.6 °C para Cu2-5.

Aunque no se aprecian cambios significativos en la capacidad de captura, se observa que la adición de los cationes modifica las temperaturas del proceso de desorción. En los cuatro materiales se distingue un proceso de desorción en dos etapas, el primero asociado a la desorción superficial y posteriormente tiene lugar la desorción de las moléculas quimisorbidas en el volumen del material. La desorción finaliza en 895 °C, con una pérdida de masa mínima para los cuatro materiales, cuya diferencia respecto a la masa ganada es de 1.58, 1.78, 2.18 y 0.3 % para  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, Mn2-5, Ni2-5, y Cu2-5, respectivamente.

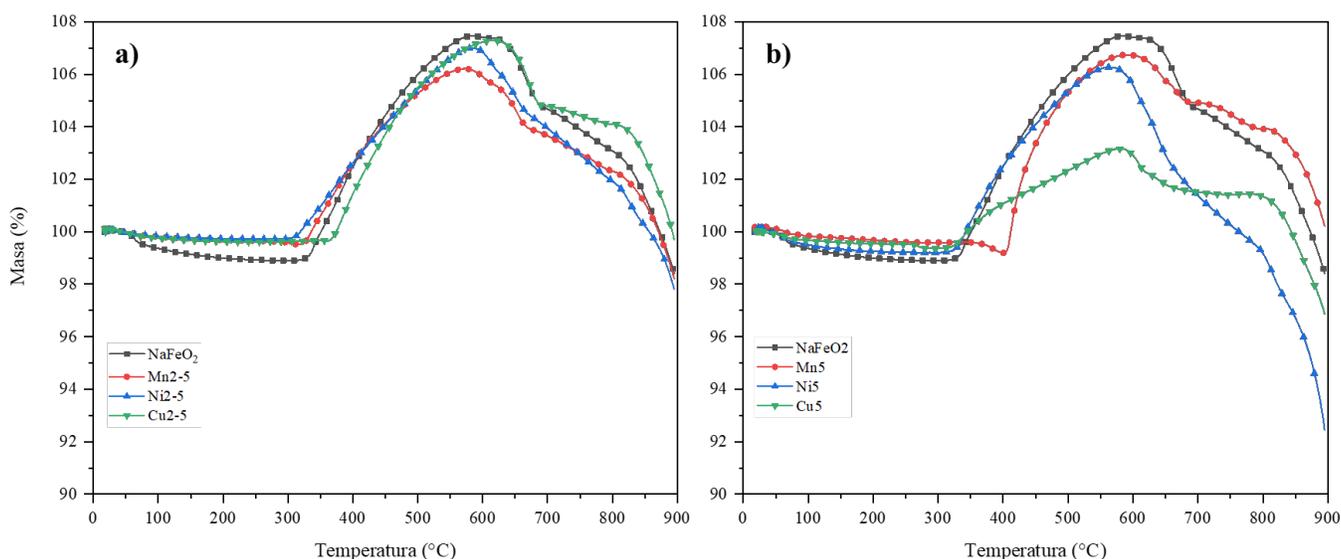


Figura 3.15. Termogramas dinámicos de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y a) las soluciones sólidas con 2.5 % mol y b) las soluciones sólidas con 5 %, en una atmósfera de CO (5 % vol. en N<sub>2</sub>).

Las soluciones sólidas con 5 % mol de cada catión tampoco presentan una captura mayor a la  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ , como se aprecia en la figura 3.16 b. Sin embargo, si se observan cambios en el proceso de oxidación-captura. La captura máxima de la muestra Mn5 aumenta ligeramente a 6.7 % en masa a 593.9 °C en comparación con Mn2-5. En Ni5 la captura disminuye a 6.3 % en 563.8 °C y Cu5 presenta la disminución en la captura más considerable, de 3.16 % a 580.9 °C. Cabe mencionar que la diferencia en la pérdida de masa al finalizar el proceso de desorción es mínima para las muestras Mn5 y Cu5, mientras que Ni5 exhibe una pérdida de masa de 13.81 %, indicando la mayor reactividad en condiciones ambientales de todas las muestras.

Posteriormente, se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos en una mezcla de 5 % vol. de  $\text{O}_2$  y 5 % vol. de CO diluido en  $\text{N}_2$ , considerando la posibilidad de que la presencia de  $\text{O}_2$  mejorara el proceso de oxidación-captura. No obstante, como se observa en los termogramas de la figura 3.16, todas las muestras presentan pérdida de masa. A partir de 200 °C se observa que después de la primera pérdida de peso solo las soluciones sólidas exhiben una ganancia de masa mínima. Las soluciones sólidas con Mn presentan la mayor captura en comparación con las soluciones sólidas de Ni y Cu. La muestra Mn2.5 presenta una ganancia en masa de 0.2 %, en tanto que Mn5 gana 0.3 % en masa. El primero decremento de masa en las muestras, entre 30 y 250 °C, se atribuye a la deshidratación superficial de la muestra y el segundo entre 550 y 650 °C es debido a la descomposición las muestras.

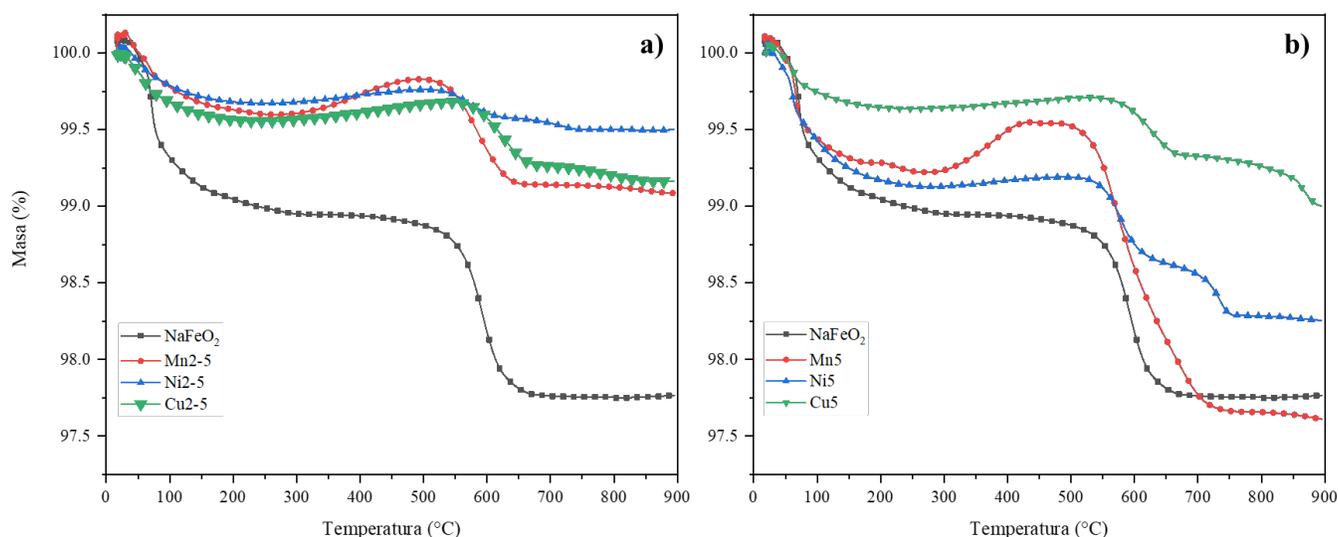


Figura 3.16. Termogramas dinámicos de la  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  y a) las soluciones sólidas con 2.5 % mol y b) las soluciones sólidas con 5 % mol en una mezcla de 5 % de  $\text{O}_2$  y 5 % de CO diluido en  $\text{N}_2$ .

Los resultados anteriores coinciden con la literatura previa (67) en donde, en ausencia de  $O_2$ , el CO reacciona con los átomos de oxígeno superficiales de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> produciendo CO<sub>2</sub> y dando lugar a la reducción parcial del hierro y a la formación de vacancias de oxígeno. La presencia de vacancias promueve la difusión de sodio, el cual reacciona con el CO<sub>2</sub> liberado y se forma el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En este proceso la oxidación del CO y la captura de CO<sub>2</sub> ocurren de forma simultánea. Como se observa en los termogramas de la figura 3.15 la adición de los cationes Mn, Ni o Cu en porcentajes de 2.5 y 5 % mol no mejora significativamente el proceso de oxidación-captura, solamente modifica la temperatura a la que ocurre la captura máxima. Por otro lado, la presencia de O<sub>2</sub> inhibe los procesos de oxidación de CO y captura de CO<sub>2</sub>. Esto se atribuye a que el CO reacciona con el O<sub>2</sub> en el flujo de gases generando CO<sub>2</sub>, lo cual impide que ocurra la reducción de las especies metálicas y la producción de vacancias, evitando la quimisorción de CO<sub>2</sub>.

Con base en los resultados obtenidos se seleccionó la muestra Ni2-5 para continuar con las pruebas de captura. Adicionalmente, se sintetizaron soluciones sólidas con 1.5 y 3.5 % mol de Ni, con las cuales también se realizó la evaluación de la captura de CO<sub>2</sub>.

### *3.2.2 Evaluación de la captura de CO<sub>2</sub> en las soluciones sólidas de níquel Na(Fe<sub>x-1</sub>Ni<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>*

#### *3.2.2.1 Análisis termogravimétricos dinámicos*

En la figura 3.17 se presentan los resultados de los análisis termogravimétricos dinámicos para las soluciones sólidas con 1.5, 2.5 y 3.5 % mol de Ni, nombradas como Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, respectivamente. Estos análisis se realizaron en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> (60 mL/min), en los cuales se empleó una rampa de calentamiento de 5 °C por min.

A diferencia de los termogramas dinámicos obtenidos con una rampa de calentamiento de 10 °C por min (figura 3.14) en este caso la NaFeO<sub>2</sub> no exhibe captura superficial. Al inicio del experimento esta muestra presenta una pérdida de masa mínima, de 0.4 %, atribuido a la deshidratación superficial. El proceso de captura volumétrica comienza alrededor de 350 °C, como ya se había observado. La captura máxima es de 12.7 % a 718.7 °C, una captura mayor a la obtenida con la rampa de 10 °C por min que fue

de 10.8 %. Posterior a esta temperatura se lleva a cabo la desorción del CO<sub>2</sub> hasta 895 °C con una pérdida de masa de 14 %, lo cual sugiere que el material presenta reactividad a temperatura ambiente.

Las soluciones sólidas de níquel presentan un comportamiento similar. Sin embargo, la solución sólida Ni2-5 presenta ganancia de masa desde el comienzo del experimento a 30 °C, asociada a un proceso de captura superficial. No obstante, como se observa en el recuadro izquierdo de la figura 3.17, en el que se muestran las gráficas normalizadas, después de 200 °C la captura volumétrica del Ni2-5 es la menor de las cuatro muestras. La ganancia total de masa para Ni2-5 es de 14.4 % a 724 °C y en el proceso de desorción la pérdida de masa, 14.7 %.

Para las muestras Ni1-5 y Ni3-5 el proceso de captura volumétrica comienza aproximadamente en 350 °C y continúa hasta 720 °C. Como se aprecia en el recuadro (figura 3.17), entre 650 y 720 °C las dos soluciones sólidas presentan una captura volumétrica ligeramente mayor a la de NaFeO<sub>2</sub>, de 0.1 y 0.3 % en masa para Ni1-5 y Ni3-5, respectivamente. Para estos materiales la ganancia total de masa fue de 13.6 % a 718 °C para el Ni1-5 y de 13.5 % a 724.5 °C para el Ni3-5. Finalmente, el proceso de desorción tiene lugar entre 730 °C y 895 °C para las cuatro muestras. Esta pérdida de masa se relaciona con la descarbonatación de los materiales. Las muestras Ni1-5 y Ni3-5 pierden 14.7 y 13.5 % en masa, respectivamente, por lo que los materiales desorben aproximadamente toda la masa ganada.

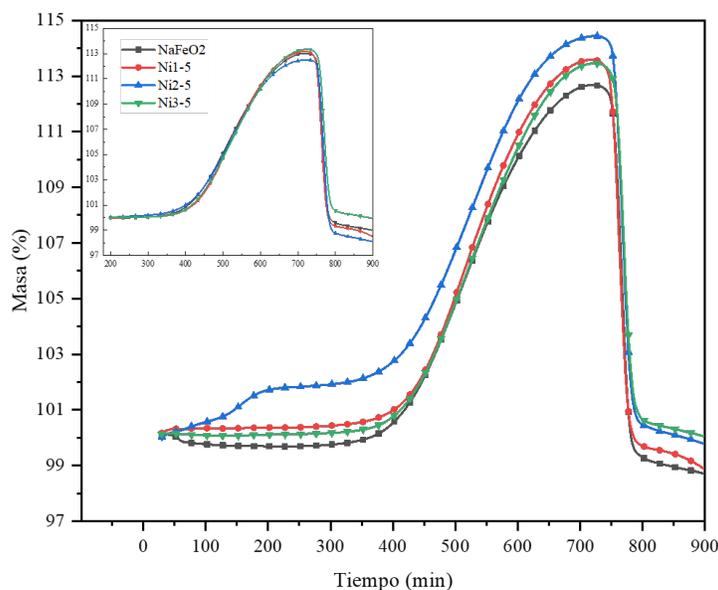


Figura 3.17 Termogramas dinámicos de la muestra  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y las soluciones sólidas Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, realizadas con una rampa de calentamiento de 5 °C por min en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

Estos resultados muestran que la adición de níquel a la  $\text{NaFeO}_2$  mejoró considerablemente la quimisorción superficial de  $\text{CO}_2$  en la muestra Ni2-5 y, en menor porcentaje, la quimisorción volumétrica de  $\text{CO}_2$  en las muestras Ni1-5 y Ni3-5. El primer caso puede asociarse a la movilidad de los átomos de oxígeno causada por la sustitución de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura cristalina, facilitando la formación de carbonatos superficiales, como se observó en la caracterización mediante XPS, IR y Raman. Así mismo, el aumento en la quimisorción volumétrica de las muestras Ni1-5 y Ni3-5 se relaciona con la generación de vacancias en la estructura de la  $\text{NaFeO}_2$ , mejorando la movilidad de los iones de sodio.

### *3.2.2.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos*

Considerando los resultados obtenidos en los análisis dinámicos, se realizaron análisis termogravimétricos isotérmicos para las cuatro muestras entre 450 y 650 °C por 180 min, los cuales se presentan en la figura 3.18. En la figura 3.18 a se muestran las isotermas de la  $\beta\text{-NaFeO}_2$ . La primer isoterma se realizó a 450 °C y al finalizar las 3 h la ganancia porcentual en masa es de 13.2 %. Al aumentar la temperatura a 500 °C la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  presenta su mayor captura, la cual incrementa a 13.7 % en masa y equivale a una eficiencia de reacción ( $\epsilon$ ) del 69.2 %. Posteriormente, a 550, 600 y 650 °C la captura disminuye a 13.1, 12.5 y 9 % en masa, respectivamente. No obstante, en los primeros 45 min del experimento, la rapidez de reacción es mayor conforme incrementa la temperatura de 450 a 550 °C. La disminución de la captura se puede atribuir a la sinterización superficial de la muestra y a la formación de carbonatos superficiales.

Las soluciones sólidas presentan un comportamiento de captura similar. En la muestra de Ni1-5, figura 3.18 b, la captura aumenta de 13.2 % a 450 °C a 14.7 % a 500 °C lo que representa una eficiencia del 74.2 %, siendo la mayor de las cuatro muestras. Al igual que en la  $\text{NaFeO}_2$ , a 550, 600 y 650 °C la captura disminuye a 13.7, 12.5 y 9.1 %, respectivamente. También, se distingue que durante los primeros 25 min del proceso de captura la rapidez de reacción incrementa de 450 a 550 °C.

Como se observa en la figura 3.18 c, la solución sólida Ni2-5 no presenta un aumento significativo en este intervalo de temperaturas. La captura es de 14 % a 450 °C e incrementa a 14.2 % en 500 °C. Sin embargo, la eficiencia de captura es de 71.7 %, mayor que para la  $\beta\text{-NaFeO}_2$ . En 550 °C la captura disminuye a 13.8 % y de nuevo se observa una disminución considerable de la captura a 600 y 650 °C. El

porcentaje en masa a 600 °C es de 12.8 % y a 650 °C de 9.4 %. En este caso la rapidez de captura a 550 °C es mayor respecto a la rapidez a 400 y 500 °C durante los primeros 60 min del experimento.

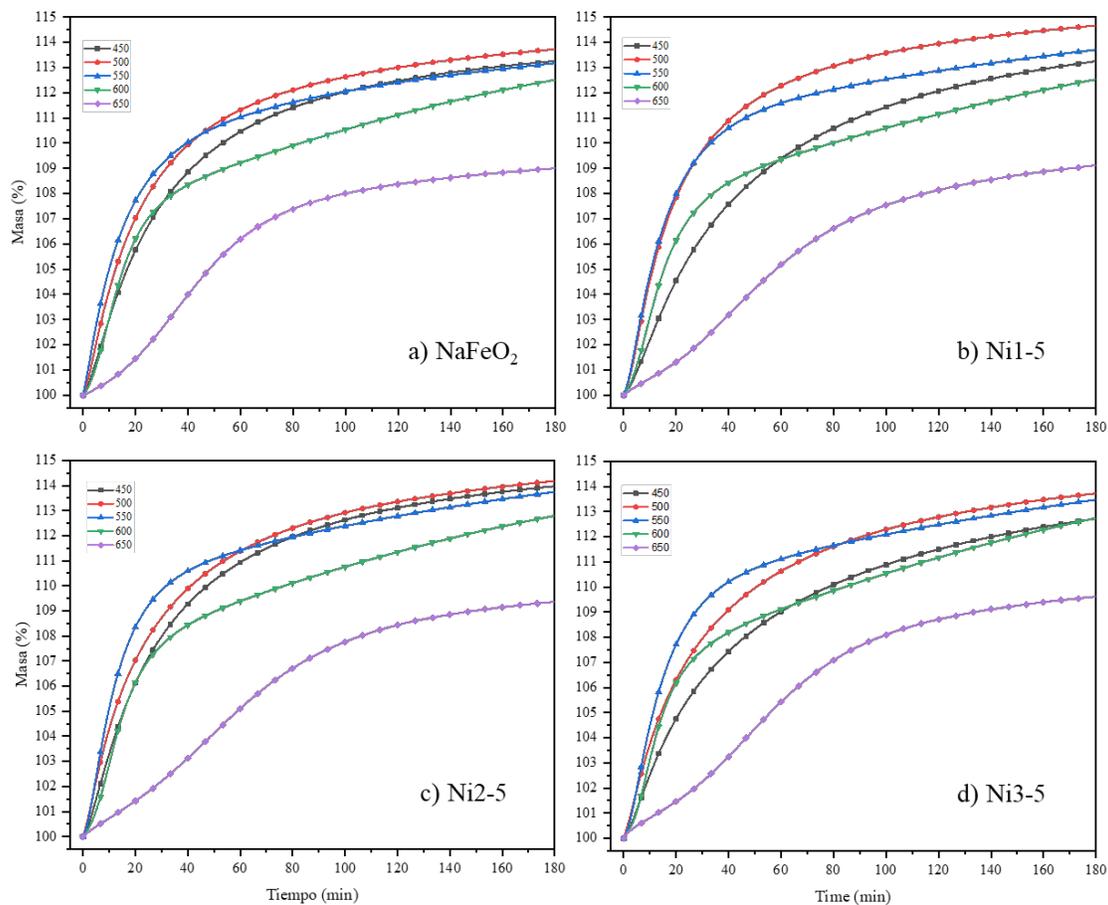


Figura 3.18. Termogramas isotérmicos de la muestra a)  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y las soluciones sólidas b) Ni1-5, c) Ni2-5 y d) Ni3-5, en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

En la figura 3.18 d se muestran las isotermas de la solución sólida Ni3-5. Este material exhibe una captura de 12.7 % a 450 °C y aumenta a 13.7 % en 500 °C con una eficiencia del 69.2 %, igual a la de  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>. Sin embargo, la cinética de captura es mejor para la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> durante la mayor parte del proceso a 500 °C. Al igual que en las muestras anteriores la captura disminuye a 13.5 % a 550 °C, 12.7 % a 600 y 9.6 % a 650 °C. Además, la rapidez de captura también presenta una tendencia similar a los casos anteriores, ya que, durante los primeros 80 min del proceso la captura es mayor a 550 °C.

En las isotermas de 450 a 600 °C de los cuatro materiales se observa un comportamiento exponencial que no alcanza el equilibrio después de 3 h. Sin embargo, es evidente que la cinética de captura después

de este tiempo disminuye y, por lo tanto, el porcentaje de masa ganado. Además, de 550 a 650 °C la cinética de captura y la ganancia de masa disminuyen a valores muy similares para los cuatro materiales. Finalmente, a 650 °C las isothermas de todos los materiales muestran un perfil cinético distinto, en el que la captura de CO<sub>2</sub> ocurre de forma más lenta. Esta disminución en la captura se debe a la sinterización de los materiales que comienza a partir de 550 °C, dificultando la difusión del CO<sub>2</sub> al volumen de las muestras. A estas temperaturas, de 550 a 650 °C, la quimisorción debe estar controlada por los procesos difusivos a través de la estructura cristalina de las muestras, en donde la adición de níquel no muestra cambios significativos durante los procesos de captura. Sin embargo, la adición de níquel modifica el intervalo de tiempo en que los materiales muestran la mayor rapidez de captura.

En la figura 3.19 se presentan las eficiencias de captura en función de la temperatura para las cuatro muestras. Como ya se mencionó, la mayor eficiencia se observa a 500 °C para la muestra Ni1-5 ( $\epsilon = 74.2$  %). Sin embargo, a 450 °C la eficiencia es considerablemente mayor para Ni2-5 ( $\epsilon = 71.7$  %), lo cual se relaciona con una mayor quimisorción superficial debido a la presencia del Ni. Además, a pesar de que a partir de 550 °C la eficiencia disminuye para los cuatro materiales, se observa que la adición de Ni mejora los porcentajes de eficiencia para Ni2-5 y Ni3-5 respecto a la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>.

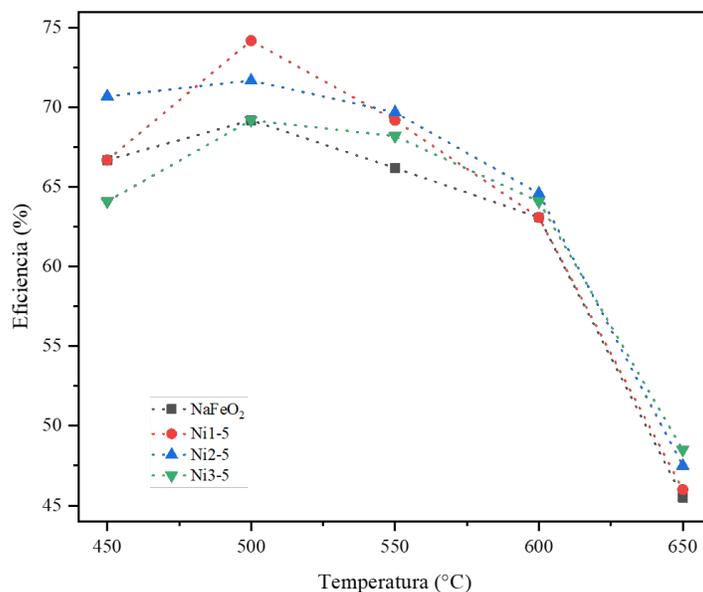


Figura 3.19 Eficiencias (%) de captura de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y las soluciones sólidas Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, en función de la temperatura.

Para evaluar la captura superficial en las soluciones sólidas se realizaron isoterma a 350 °C por 180 min (figura 3.20). Se observa que para las tres muestras el proceso de captura presenta un comportamiento casi lineal sin diferencias significativas para las capturas máximas, que fueron de 4.3, 4.4 y 4.6% para Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, respectivamente.

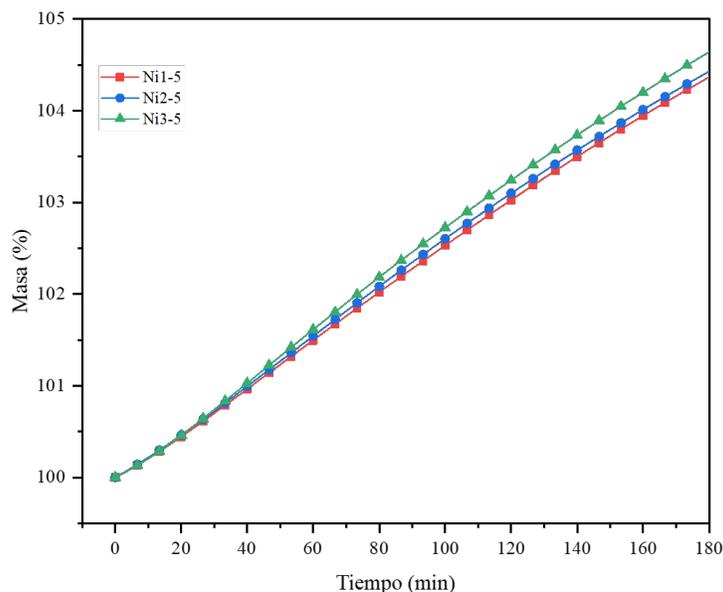


Figura 3.20 Termogramas isotérmicos de las soluciones sólidas Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, a 350 °C por 180 min en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

### 3.2.2.3 Caracterización de los productos de los análisis isotérmicos

Para comprender los procesos de captura en la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y las soluciones sólidas de níquel se realizó la caracterización mediante espectroscopía infrarroja de todos los productos de los análisis isotérmicos. Los productos de las isoterma realizadas a 500 °C se caracterizaron mediante DRX y MEB, ya que, a esta temperatura los cuatro materiales presentaron la mayor captura de dióxido de carbono. Adicionalmente, los productos de las isoterma realizadas a 500 °C.

### 3.2.2.3.1 Espectroscopía infrarroja

En la figura 3.21 se presentan los espectros de infrarrojo de los productos de las cuatro muestras junto con el espectro de las muestras iniciales con fines comparativos. En todos los espectros de 450 a 650 °C para los cuatro materiales aparecen las bandas asociadas al  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , las cuales se encuentran alrededor de 707, 880 y 1417  $\text{cm}^{-1}$  y se indican en los espectros con un símbolo naranja. Las bandas principales correspondientes a los enlaces Fe-O de la  $\text{NaFeO}_2$  se presentan en 440, 600 y 730  $\text{cm}^{-1}$ , y la intensidad de estas señales es considerablemente menor que en las muestras originales. Además, se observa que la banda en 600  $\text{cm}^{-1}$  se desplaza a números de onda menores, alrededor de 540  $\text{cm}^{-1}$ . En trabajos previos las bandas en 440 y 540  $\text{cm}^{-1}$  se han asignado al enlace Fe-O del óxido de hierro (III),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (77).

### 3.2.2.3.2 Difracción de rayos X

Los difractogramas de los productos isotérmicos realizados a 500 °C se presentan en la figura 3.22. En los cuatro difractogramas se distinguen las fases de óxido de hierro (III),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , los cuales son los productos de la reacción entre la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  y el  $\text{CO}_2$  (ver reacción 3.5). Además, se distinguen algunas reflexiones correspondientes a la fase de la  $\beta\text{-NaFeO}_2$ , indicando un proceso incompleto de carbonatación. También se detectaron señales correspondientes a la fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Los resultados de ambas caracterizaciones, IR y DRX, concuerdan y se observa que en todos los productos de los análisis isotérmicos se generan principalmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cabe mencionar que, al igual que en la caracterización de las muestras iniciales, no se distinguen bandas o señales asociadas a compuestos de níquel.

Como se ha discutido previamente en la sección de caracterización, la incorporación de níquel en la estructura de las soluciones sólidas modifica el entorno químico de los átomos de O y Fe, generando vacancias y favoreciendo la formación superficial de los cationes  $\text{Fe}^{2+}$ , de acuerdo con XPS. De esta forma, la presencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puede atribuirse a la reducción previa de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  en la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  debido a la adición de níquel.

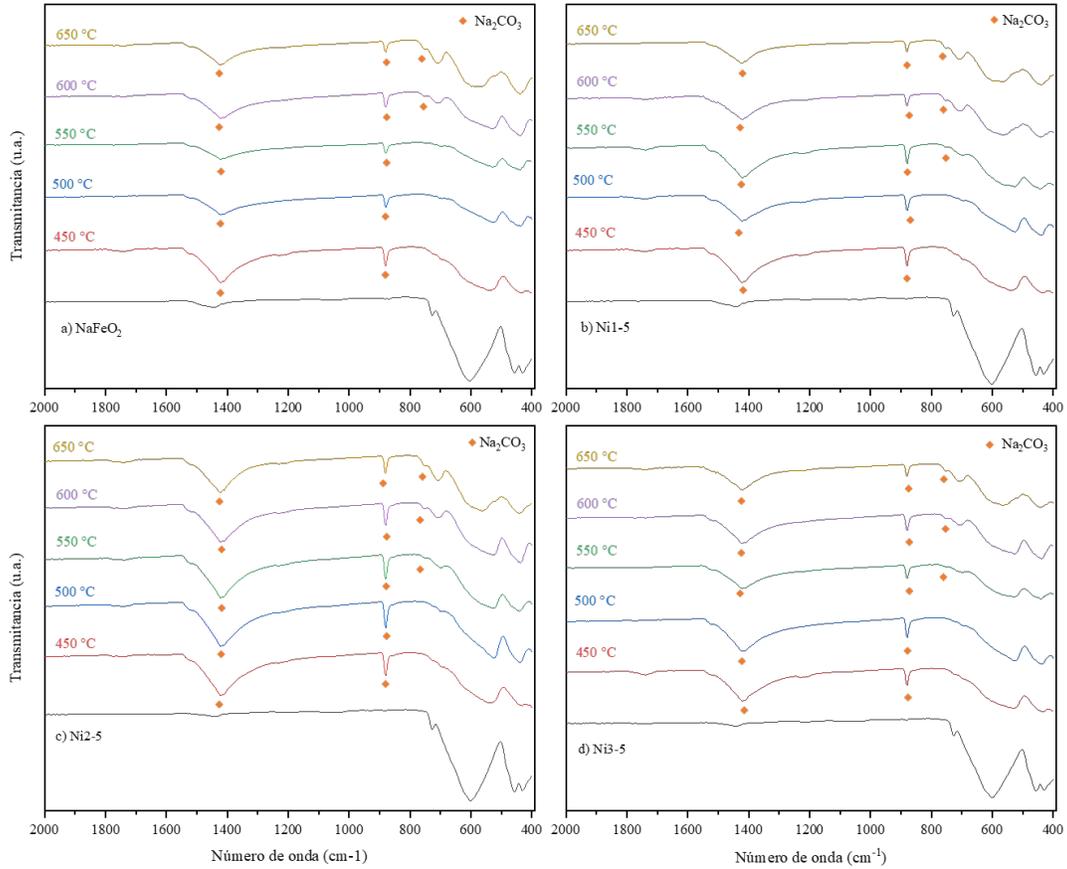


Figura 3.21 Espectros de infrarrojo de los productos de los análisis isotérmicos en flujo saturado de CO<sub>2</sub> para a) NaFeO<sub>2</sub>, b) Ni1-5, c) Ni2-5 y d) Ni3-5.

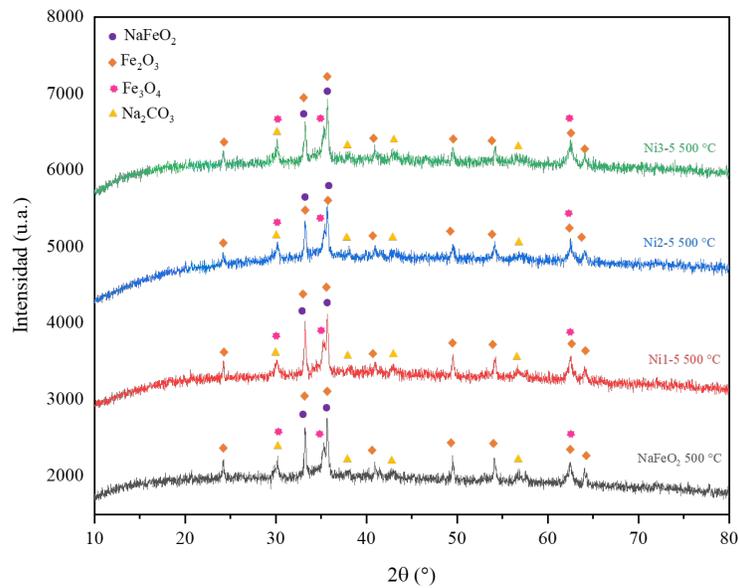


Figura 3.22. Difractogramas de rayos X de los productos obtenidos en los análisis isotérmicos realizados a 500 °C durante 180 min para las muestras Na(Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>.

No obstante, la formación de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al inicio de los procesos de captura y el aumento en la temperatura también podrían considerarse como una causa de acuerdo con la reacción 3.8 (123,124):



Más adelante se discute con mayor detalle el efecto de la presencia de Ni en el proceso de captura, así como, el mecanismo de reacción que da lugar a los productos.

### 3.2.2.3.3 *Microscopía electrónica de barrido*

Para analizar cambios en la morfología de las partículas y complementar la caracterización de los productos se obtuvieron micrografías de los productos de las isoterma realizadas a 500 °C mediante electrones secundarios y retrodispersados (figuras 3.23 b, d, f y h). En las micrografías obtenidas mediante electrones secundarios (figuras 3.23 a, c, e y g) se observan cambios significativos en la morfología de las cuatro muestras. En comparación con las imágenes MEB de las muestras iniciales (figura 3.6), en las que se aprecian partículas con geometrías poliédricas a esféricas, los productos obtenidos a 500 °C presentan formas aplanadas como hojuelas, las cuales forman capas dando lugar a aglomerados más densos que los observados en la figura 3.6, lo cual puede atribuirse a la sinterización de los materiales y la formación de otras fases.

Asimismo, se distingue una ligera variación en el tamaño de las partículas conforme aumenta el contenido de níquel. En la figura 3.23 a, correspondiente a la β-NaFeO<sub>2</sub>, las partículas presentan tamaños promedio de 2 a 3 μm. En las muestras Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, figuras 3.23 c, e y g, se observa la formación de partículas con tamaños menores a 1 μm. Adicionalmente, en las micrografías de la β-NaFeO<sub>2</sub> también es posible observar la presencia de partículas con forma de aguja y tamaños aproximados de 2 μm, forma normalmente asociada a carbonatos.

Las micrografías obtenidas mediante electrones retrodispersados se muestran en figuras 3.23 b, d, f y h para β-NaFeO<sub>2</sub>, Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, respectivamente. En estas imágenes es evidente la presencia de distintas fases, debido a la reacción de carbonatación; por lo cual se calcularon los coeficientes de electrones retrodispersados para las fases observadas en los difractogramas de la figura 3.22.

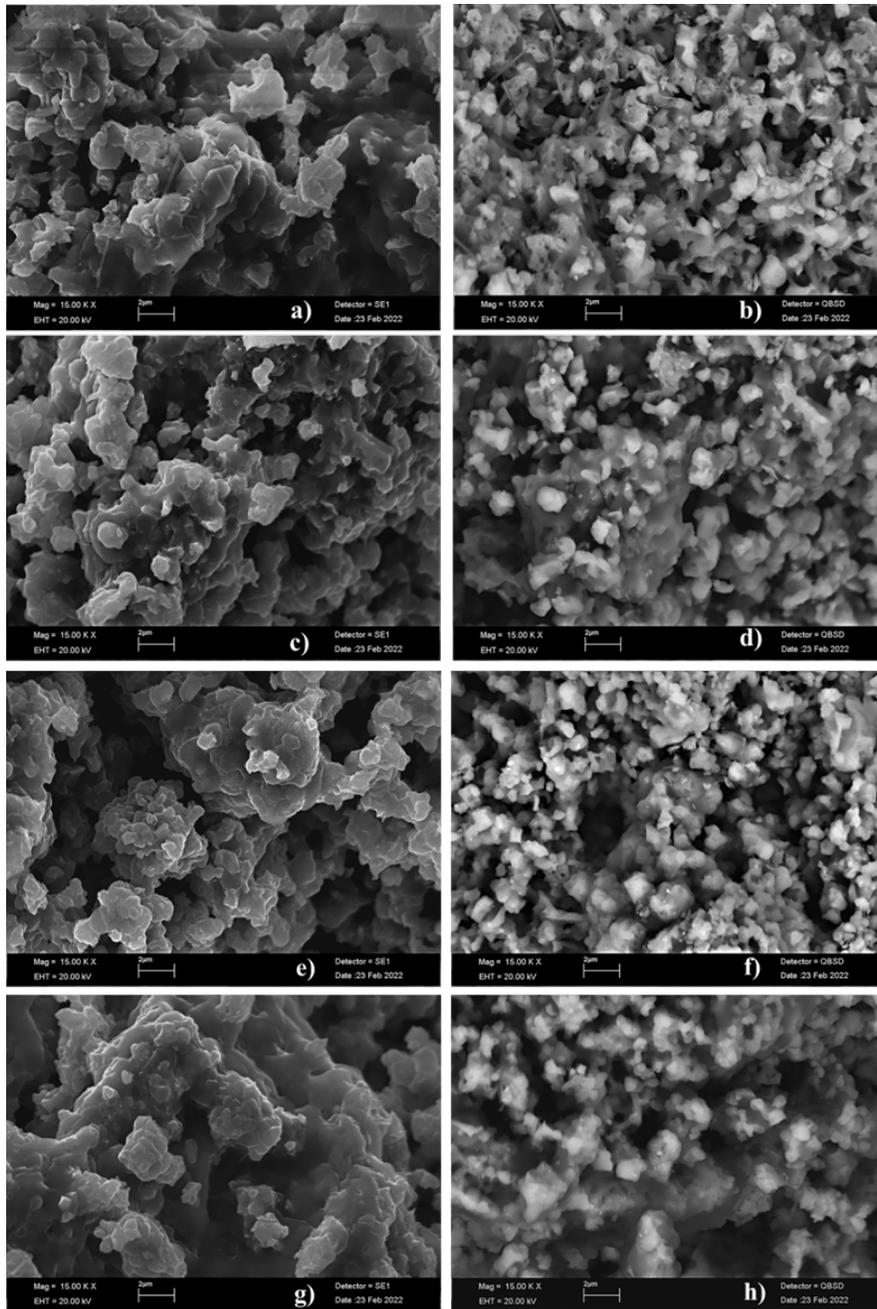


Figura 3.23. Micrografías de los productos obtenidos en los análisis isotérmicos realizados a 500 °C durante 180 min para las muestras a) y b) NaFeO<sub>2</sub>, c) y d) Ni1-5, e) y f) Ni2-5, g) y h) Ni3-5. Escala: 2 μm.

Con el número atómico promedio ( $\bar{Z}$ ) de cada compuesto se determinó el coeficiente de electrones retrodispersados ( $\eta$ ) para cada fase, empleando la ecuación 3.1 (125):

$$\eta = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4} \bar{Z}^2 + 8.3 \times 10^{-7} \bar{Z}^3 \quad (3.1)$$

Para la  $\text{NaFeO}_2$  el valor de  $\bar{Z}$  es de 13.25, para el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es de 9.67, así como para los óxidos de hierro de 15.20 y 15.71 para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. Al realizar la sustitución de  $\bar{Z}$  en la ecuación se obtienen los coeficientes  $\eta = 0.156$ ,  $\eta = 0.113$ ,  $\eta = 0.178$  y  $\eta = 0.183$  para  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. La fase con el menor coeficiente de electrones retrodispersados es el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la cual se distingue como la fase más oscura en las micrografías, mientras que las áreas más claras corresponden a los óxidos de hierro.

#### 3.2.2.4 Análisis cinéticos de las isotermas de captura de $\text{CO}_2$

Para complementar los análisis isotérmicos de las muestras  $\text{Na}(\text{Fe}_{x-1}\text{Ni}_x)\text{O}_2$  los datos obtenidos se analizaron con un modelo de doble exponencial. Este modelo ya ha sido empleado en el análisis cinético de la captura de  $\text{CO}_2$  con la  $\beta\text{-NaFeO}_2$  en donde el aumento porcentual en peso del  $\text{CO}_2$  quimisorbido ( $y$ ) en función del tiempo ( $x$ ) es descrito adecuadamente de acuerdo con la siguiente ecuación (35,43):

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \quad (3.2)$$

A y B son factores pre-exponenciales que corresponden a la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  (en porcentaje en masa) para cada proceso. En la ecuación,  $k_1$  es la constante cinética asociada al proceso de quimisorción superficial y  $k_2$  es la constante cinética para el proceso de quimisorción volumétrica, el cual es controlado por procesos difusivos. El factor C es la cantidad total de  $\text{CO}_2$  capturado por el material más el peso de la muestra inicial. En este caso se considera que  $C = A + B + 100 \%$ , en donde 100 % es el porcentaje de peso inicial de la muestra. Con este modelo se propone que la captura de  $\text{CO}_2$  se lleva a cabo mediante dos procesos distintos consecutivos. Primero ocurre la quimisorción sobre la superficie del material y después tienen lugar procesos difusivos que generan la quimisorción volumétrica.

Como se observa en la tabla 3.6, los coeficientes R obtenidos para las cuatro muestras indican que el modelo de doble exponencial ajusta de forma adecuada para las isotermas entre 450 y 600 °C. En cambio, al ajuste ya no es adecuado para los valores obtenidos a 650 °C, debido a que en esta temperatura la desorción de  $\text{CO}_2$  ya está activa y el modelo no lo considera. Todos los valores obtenidos entre 450 y 600 °C para las constantes  $k_1$  son considerablemente mayores que los valores para  $k_2$ . Esto concuerda con lo observado en los procesos de captura de  $\text{CO}_2$  para otros cerámicos alcalinos a altas temperatura, incluida

la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> (35,43,67,126), e indica que la etapa de captura de CO<sub>2</sub> controlado por procesos de difusión ( $k_2$ ) es el paso limitante de la reacción. Además, la adición de Ni a la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> aumenta el valor de la constante  $k_1$  para Ni1-5 a 450 °C y para Ni2-5 y Ni3-5 de 450 a 550 °C. Estos resultados concuerdan con las gráficas de TPD, en donde se observó un incremento en los sitios de desorción, mayormente para Ni2-5 por debajo de 550 °C, y con los termogramas dinámicos en los cuales es evidente que la presencia de Ni mejora el proceso de captura superficial.

**Tabla 3.6 Parámetros cinéticos de los análisis isotérmicos de la captura de CO<sub>2</sub>.**

T (°C)	NaFeO <sub>2</sub>			Ni1-5			Ni2-5			Ni3-5		
	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	R	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	R	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	R	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	R
450	0.06019	0.02126	0.9992	0.07724	0.02020	0.9986	0.06881	0.02110	0.9992	0.09316	0.01887	0.9980
500	0.07301	0.02034	0.9994	0.07190	0.01975	0.9991	0.08853	0.02072	0.9994	0.09568	0.02030	0.9991
550	0.09110	0.01767	0.9989	0.07721	0.01587	0.9981	0.09232	0.01501	0.9963	0.08116	0.01497	0.9965
600	0.09119	0.01483	0.9905	0.08528	0.01438	0.9921	0.08607	0.01452	0.9907	0.09994	0.01420	0.9891

Los valores de las constantes obtenidas se analizaron con el modelo de Eyring para obtener la entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ). Sin embargo, debido a la similitud, tendencia y cantidad de los resultados experimentales, no se obtuvieron valores de  $\Delta H^\ddagger$  adecuados que coincidieran con valores previamente informados para este tipo de materiales (21.6 – 30.6 kJ/mol) (43).

### 3.2.2.5 Ciclabilidad

En la figura 3.24 a se presentan los experimentos de ciclabilidad realizados con la muestra  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> y en la muestra Ni1-5, ya que fue el material que presentó la mayor captura a 500 °C. Al comienzo del primer ciclo se observa una pérdida de masa en ambos materiales debida a la deshidratación superficial. Asimismo, en el primer ciclo la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> capturó 12.03 % ( $\epsilon = 60.76$  %) y la muestra Ni1-5 capturó 13.62 % ( $\epsilon = 68.79$  %) en masa. En los dos materiales se observa que la captura disminuye en cada ciclo. En el segundo ciclo los dos materiales presentan una disminución en la captura considerable de 1.8 % en masa, sin embargo, esta disminución en el porcentaje de captura es menor en cada ciclo hasta ser de 0.2 % del ciclo 9 al 10. En el décimo ciclo la captura fue de 7.17 % en masa para  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> ( $\epsilon = 36.21$  %) y

para Ni1-5 la captura fue de 8.97 % en masa ( $\epsilon = 45.30$  %). Este comportamiento en la ciclabilidad en la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> se ha informado previamente (43).

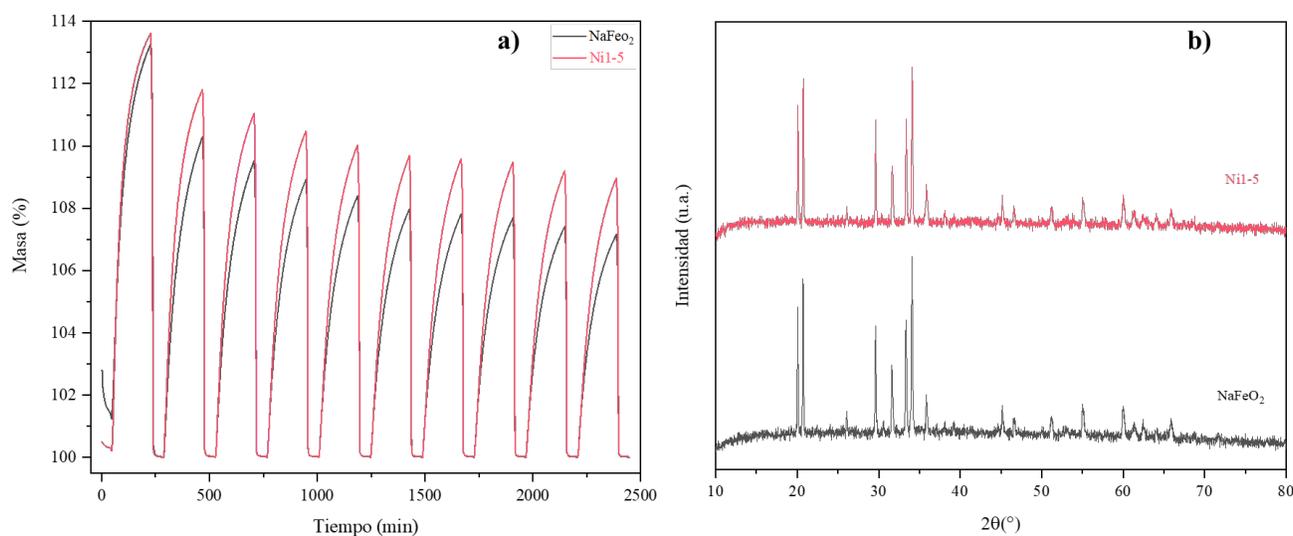


Figura 3.24. a) Pruebas de ciclabilidad de las muestras NaFeO<sub>2</sub> y Ni1-5, b) difractogramas de los productos de las pruebas de ciclabilidad.

La disminución de la captura en cada ciclo puede atribuirse a la formación de carbonatos superficiales, así como a la sinterización de las muestras. Sin embargo, es evidente que la presencia de níquel en la muestra Ni1-5 mejora el proceso de captura considerablemente dando estabilidad a la muestra conforme aumenta el número de ciclos. Como se ha mencionado en apartados anteriores, esta mejora en la captura se asocia a que la incorporación parcial de los iones Ni<sup>2+</sup> en la estructura de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> genera vacancias, lo cual mejora la difusión de los iones de sodio. También, modifica la movilidad de los iones de oxígeno, afectando el entrono químico del hierro. Estas alteraciones estructurales y superficiales en la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> cambian el proceso de captura de CO<sub>2</sub>, como se explica en el mecanismo de la sección 3.3. Cabe mencionar que el proceso de desorción es muy similar para ambos materiales y se mantiene constante durante los diez ciclos, sin presentar diferencias significativas debidas a la adición de níquel.

Considerando que la capacidad de regeneración después de los procesos de sorción-desorción es una de las características más importantes con la que deben cumplir los materiales destinados a capturar CO<sub>2</sub>, se realizaron análisis de rayos X a las dos muestras para evaluar si después de los diez ciclos se presentaban cambios estructurales. Estos difractogramas también se realizaron con el equipo Bruker D8 Advanced

mencionado en la sección 3.2.2.3.2, bajo las mismas condiciones de operación. Como se observa en los difractogramas de la figura 3.24 b ambos materiales exhiben la misma estructura cristalina que la  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  prístina, lo cual es evidencia de una buena regeneración aún después de varios ciclos de captura y desorción de  $\text{CO}_2$ . No se detectaron fases secundarias.

### ***3.3 Mecanismo de captura de $\text{CO}_2$ en las soluciones sólidas***

De acuerdo con los resultados obtenidos la adición de níquel,  $\text{Ni}^{2+}$ , a la ferrita de sodio,  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  forma soluciones sólidas en donde los cationes de  $\text{Ni}^{2+}$  sustituyen parcialmente a los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  originando la contracción de la celda cristalina (figura 3.24). Así mismo, como se observó en los resultados de DRX para la muestra Ni3-5, también es posible que ocurra la oxidación parcial de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{3+}$  o la reducción parcial de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , dando lugar a la sustitución parcial de cationes  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ . Esta sustitución explica la expansión de la celda cristalina. En consecuencia, para compensar la carga neta de la estructura cristalina debe haber pérdida de iones  $\text{O}^{2-}$ , lo cual genera vacancias de oxígeno. Los procesos anteriores se representan en las ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4 de la sección 3.1.1. Estos cambios en la estructura cristalina de la  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  modifican el entorno químico de los oxígenos superficiales, como se observó mediante XPS, en donde los cambios más significativos se presentan en los espectros del oxígeno, O 1s. Los cambios estructurales y superficiales originados por la incorporación del  $\text{Ni}^{2+}$ , principalmente la pérdida de iones  $\text{O}^{2-}$  y la formación de vacancias, también se relacionan con la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , debido a cambios en los tetraedros de coordinación del hierro y a la presencia de  $\text{O}^{2-}$  adsorbido en la superficie de los materiales. Es importante considerar que este proceso ocurre antes de realizar los experimentos termogravimétricos.

Como se observa en los análisis dinámicos e isotérmicos la captura de  $\text{CO}_2$ , así como la cinética de la reacción es modificada por el Ni. Durante el proceso de captura, entre 450 y 500 °C, la presencia de oxígenos superficiales facilita la reacción del  $\text{CO}_2$  con  $\text{O}^{2-}$  formando  $\text{CO}_3^{2-}$ . Así mismo, las vacancias generadas mejoran la difusión de los iones  $\text{Na}^+$ , los cuales reaccionan con el  $\text{CO}_3^{2-}$  dando lugar a la producción de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . También como producto de esta reacción se obtiene el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (reacción 3.5).

Adicionalmente, como se observó en la caracterización de los productos de las isoterma, la formación del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se asocia a la reducción parcial del hierro previa al proceso de captura debido a la

incorporación de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$ , así como al aumento de la temperatura durante el proceso de captura (reacción 3.7). A partir de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  la captura disminuye debido a que la difusión de los iones,  $\text{Na}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ , en el volumen de las partículas se ve obstruida por la formación de la capa superficial de carbonato y óxidos. Después de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  la sinterización de los materiales también contribuye a la disminución en la captura. Finalmente, la disminución en la captura a partir de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  también se ve reflejada en el análisis cinético, en donde los valores de las constantes cinéticas  $k_2$ , asociadas a los procesos de difusión, disminuyen al aumentar la temperatura.

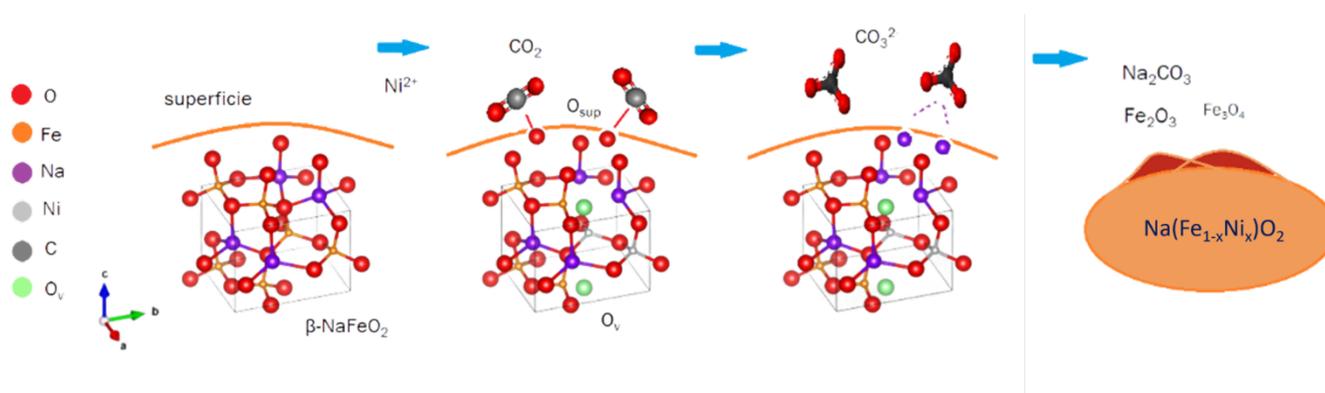


Figura 3.24. Diagrama representativo del proceso de quimisorción en las soluciones sólidas  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ .

## CONCLUSIONES

---

La ferrita de sodio,  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, y las muestras Na(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>, en donde M es Mn, Ni o Cu, se sintetizaron mediante el método de descomposición térmica de nitratos, con valores de x entre 1.5 y 15 % en mol. De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización mediante DRX el Ni y Cu se incorporan a la estructura cristalina de la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> formando soluciones sólidas cuando  $x \leq 5$  % mol. Por otro lado, al agregar Mn a la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> se genera la fase Na<sub>0.62</sub>(Fe<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.33</sub>)O<sub>2</sub>.

Los experimentos termogravimétricos dinámicos previos mostraron que en un flujo saturado de CO<sub>2</sub> la muestra Ni2-5 exhibe el mayor porcentaje de captura, de 12.7 % en masa a 716.8 °C, con una mejora considerable en la captura superficial. El resto de las muestras no presentó mejoras en la captura de CO<sub>2</sub> en comparación con la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>. En la evaluación del proceso de oxidación-captura de CO los termogramas obtenidos mostraron que en ausencia de O<sub>2</sub> ninguna de las soluciones sólidas alcanza una captura superior a la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, que fue de 7.5 % en masa a 590.84 °C. Al agregar O<sub>2</sub> al flujo de gases se observó que la presencia de este gas inhibe el proceso de captura en todas las muestras. Considerando estos resultados se seleccionó la solución sólida Ni2-5 y además se sintetizaron muestras con 1.5 y 3.5 % en mol de Ni, nombradas como Ni1-5 y Ni3-5, para continuar con la caracterización de las muestras y los experimentos de captura.

La caracterización mediante DRX y los parámetros de red calculados para las muestras Ni1-5 y Ni2-5 mostró que el volumen de la celda cristalina disminuye, lo cual se atribuyó a la sustitución parcial de los cationes Fe<sup>3+</sup> por Ni<sup>2+</sup>. En el caso de la muestra Ni3-5 se observó un aumento en los parámetros de red provocando la expansión de la celda, que se asoció a la sustitución parcial de Fe<sup>3+</sup> por Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>3+</sup> o Fe<sup>2+</sup>. En ambos casos debe ocurrir la pérdida de iones O<sup>2-</sup> para compensar la carga de la estructura, generando vacancias de oxígeno. Adicionalmente, los valores de área superficial no mostraron cambios significativos debidos a la adición de Ni. Mediante MEB se observó que la adición de Ni a la  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> modifica ligeramente la morfología de las muestras, debido a la formación de carbonato u óxidos superficiales. Los resultados de las espectroscopías IR y Raman corroboraron la presencia de carbonatos y de forma cualitativa la presencia de las especies de Ni<sup>2+</sup> y Ni<sup>3+</sup>, así como de la generación de vacancias. En XPS se observaron cambios significativos en los espectros O 1s y Fe 2p, los cuales se atribuyeron a la modificación en el entorno químico de estos elementos debidos a la adición de Ni. Finalmente, las señales

de TPD mostraron un incremento en los sitios de desorción entre 450 y 550 °C asociados al Ni, principalmente en Ni2-5, ya que los cambios que el Ni genera en la superficie del material favorecen la quimisorción superficial.

Los experimentos termogravimétricos mostraron que todas las muestras capturan CO<sub>2</sub> de 450 a 650 °C. Sin embargo, la muestra Ni2-5 presenta una reactividad considerable desde temperatura ambiente. Los análisis dinámicos mostraron que la presencia del Ni en la muestra Ni2-5 mejora notablemente la quimisorción superficial, con una ganancia total de masa de 14.4 % a 724 °C. Esta mejora se relacionó con la movilidad de los iones O<sup>2-</sup> causada por la adición de Ni, facilitando la formación de carbonatos superficiales. En las soluciones sólidas Ni1-5 y Ni3-5 se observó una mejora en la quimisorción volumétrica, con capturas de 13.6 % a 718 °C y 13.5 % a 724.5 °C, respectivamente. Este aumento se relacionó con la generación de vacancias en la estructura de la β-NaFeO<sub>2</sub>, mejorando la movilidad de los cationes Na<sup>+</sup>. Por último, la β-NaFeO<sub>2</sub> presentó una captura máxima de 12.7 % en masa a 718.7 °C. En los análisis isotérmicos se observó que todas las muestras presentan la mayor captura a 500 °C después de 3 h. La β-NaFeO<sub>2</sub> capturó 13.7 % en masa ( $\epsilon = 69.3 \%$ ), las soluciones sólidas presentaron capturas de 14.7 % ( $\epsilon = 74.2 \%$ ), 14.2 % ( $\epsilon = 71.2 \%$ ) y 13.7 % ( $\epsilon = 69.3 \%$ ) para Ni1-5, Ni2-5 y Ni3-5, respectivamente. Posteriormente, la caracterización de los productos de las isothermas mostró que se generan principalmente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, además de la fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Al igual que en la caracterización de las muestras iniciales, no se distingue la formación de compuestos de Ni. Adicionalmente, el modelo de doble exponencial empleado ajustó de forma adecuada para las isothermas entre 450 y 600 °C y se observó que la adición de Ni modifica los valores de las constantes  $k_I$  entre 450 y 550 °C.

Finalmente, los experimentos de ciclabilidad realizados con la β-NaFeO<sub>2</sub> y la muestra Ni1-5 mostraron que la captura disminuye en cada ciclo. En el primer ciclo la β-NaFeO<sub>2</sub> capturó 12.03 % ( $\epsilon = 60.76 \%$ ) y la muestra Ni1-5 capturó 13.62 % ( $\epsilon = 68.79 \%$ ) en masa, y en el décimo ciclo la captura fue de 7.17 % para β-NaFeO<sub>2</sub> ( $\epsilon = 36.21 \%$ ) y para Ni1-5 la captura fue de 8.97 % ( $\epsilon = 45.30 \%$ ). Ambas muestras se caracterizaron median DRX después de 10 ciclos, presentando la misma estructura cristalina que la β-NaFeO<sub>2</sub> prístina, lo cual es evidencia de una buena regeneración. A pesar de la disminución en la captura, la presencia de Ni en la muestra Ni1-5 mejora el proceso de captura considerablemente dando estabilidad térmica a la muestra conforme aumenta el número de ciclos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. IPCC, 2021: *Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. In Press.
2. IPCC, 2018: *Resumen para responsables de políticas. En: Calentamiento global de 1,5 °C, Informe especial del IPCC sobre los impactos del calentamiento global de 1,5 °C con respecto a los niveles preindustriales y las trayectorias correspondientes que deberían seguir las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero, en el contexto del reforzamiento de la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático, el desarrollo sostenible y los esfuerzos por erradicar la pobreza* [Masson-Delmotte V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor y T. Waterfield (eds.)].
3. IPCC, 2001: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp.
4. Trenberth K.E., Fasullo J.T., Kiehl J. *Earth's global energy budget*. Bull Am Meteorol Soc. 2009;90(3):311–23.
5. Science AC. *Greenhouse Gases* [Internet, consultado el 02/04/2022]. Disponible: <https://www.acs.org/content/acs/en/climatescience/greenhousegases.html>
6. Houghton J. *Global warming*. Cambridge University Press. 2015.
7. Olivier J.G.J, Peters J.A.H.W. *Trends in Global CO2 and Total Greenhouse Gas Emissions:2019 Report*. PBL Netherlands Environ Assess Agency. 2020;(Diciembre):1–70. Disponible: [www.pbl.nl/en](http://www.pbl.nl/en).

8. IEA. *Global Energy Review 2019*. Glob Energy Rev 2019. 2020.
9. UNEP. *The Heat Is On A world of climate promises not yet delivered*. Emissions Gap Report 2021. 2021. 2768 p.
10. Monitoring NLG. Monthly Average Mauna Loa CO<sub>2</sub> [Internet, consultado el 02/04/2022]. Disponible: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>
11. IPCC. *Climate-Resilient Pathways: Adaptation, Mitigation, and Sustainable Development*. 2014;659–708.
12. Cuéllar-Franca R.M., Azapagic A. *Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts*. J CO<sub>2</sub> Util. 2015;9:82–102.
13. de Falco M., Iaquaniello G., Centi G. *CO<sub>2</sub>: A valuable source of carbon*. Vol. 137, Green Energy and Technology. 2013.
14. Ho H.J., Iizuka A., Shibata E. *Carbon Capture and Utilization Technology without Carbon Dioxide Purification and Pressurization: A Review on Its Necessity and Available Technologies*. Ind Eng Chem Res. 2019;58(21):8941–54.
15. Nocito F., Dibenedetto A. *Atmospheric CO<sub>2</sub> mitigation technologies: carbon capture utilization and storage*. Curr Opin Green Sustain Chem 2020;21:34–43.
16. Khosroabadi F., Aslani A., Bekhrad K., Zolfaghari Z. *Analysis of Carbon Dioxide Capturing Technologies and their technology developments*. Clean Eng Technol. 2021;5(March):100279.
17. Maniarasu R., Rathore S.K., Murugan S. *A review on materials and processes for carbon dioxide separation and capture*. Energy Environ. 2021.
18. Samanta A., Zhao A., Shimizu G.K.H., Sarkar P., Gupta R. *Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: A review*. Ind Eng Chem Res. 2012;51(4):1438–63.
19. Al-Mamoori A., Krishnamurthy A., Rownaghi A.A., Rezaei F. *Carbon Capture and Utilization Update*. Energy Technol. 2017;5(6):834–49.
20. Patel H.A., Byun J., Yavuz C.T. *Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods*. ChemSusChem. 2017;10(7):1303–17.

21. Osman A.I., Hefny M., Abdel Maksoud M.I.A., Elgarahy A.M., Rooney D.W. *Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review*. Vol. 19, Environmental Chemistry Letters. Springer International Publishing; 2021. 797–849 p.
22. Lee S.Y., Park S.J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *J Ind Eng Chem*. 2015;23:1–11. .
23. Sifat N.S., Haseli Y. *A critical review of CO<sub>2</sub> capture technologies and prospects for clean power generation*. *Energies*. 2019;12(21).
24. Madejski P., Chmiel K., Subramanian N., Kus T. *Methods and Techniques for CO<sub>2</sub> Capture : Review of Potential*. *Energies*. 2022;15:887.
25. Wang Q., Luo J., Zhong Z., Borgna A. *CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends*. *Energy Environ Sci*. 2011;4(1):42–55.
26. Choi S., Drese J.H., Jones C.W. *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. *ChemSusChem*. 2009;2(9):796–854.
27. Bhatta L.K.G., Subramanyam S., Chengala M.D., Olivera S., Venkatesh K. *Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO<sub>2</sub> capture: A review*. *J Clean Prod*. 2015;103:171–96.
28. Pardakhti M., Jafari T., Tobin Z., Dutta B., Moharreri E., Shemshaki N.S., et al. *Trends in Solid Adsorbent Materials Development for CO<sub>2</sub> Capture*. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(38):34533–59.
29. Wang J., Huang L., Yang R., Zhang Z., Wu J., Gao Y., et al. *Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends*. *Energy Environ Sci*. 2014;7(11):3478–518.
30. Buckingham J., Reina T.R., Duyar MS. *Recent advances in carbon dioxide capture for process intensification*. *Carbon Capture Sci Technol*. 2022;2(January):100031.
31. Cruz-Hernández A., Alcántar-Vázquez B., Arenas J., Pfeiffer H. Structural and microstructural analysis of different CaO–NiO composites and their application as CO<sub>2</sub> or CO–O<sub>2</sub> captors. *React Kinet Mech Catal*. 2016;119(2):445–55.
32. Nakagawa K., Ohashi T. *A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases*. *J*

- Electrochem Soc. 1998;145(4):1344–6.
33. Alcántar-Vázquez B., Duan Y., Pfeiffer H. *CO Oxidation and Subsequent CO<sub>2</sub> Chemisorption on Alkaline Zirconates: Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>*. Ind Eng Chem Res. 2016;55(37):9880–6.
  34. Wang K., Yin Z., Zhao P., Zhou Z., Su Z., Sun J. *Development of metallic element-stabilized Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbents for cyclic CO<sub>2</sub> capture*. Int J Hydrogen Energy. 2017;42(7):4224–32.
  35. Lara-García H.A., Ovalle-Encinia O., Ortiz-Landeros J., Lima E, Pfeiffer H. *Synthesis of Li<sub>4+x</sub> Si<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> solid solution by dry ball milling and its highly efficient CO<sub>2</sub> chemisorption in a wide temperature range and low CO<sub>2</sub> concentrations*. J Mater Chem A. 2019;7(8):4153–64.
  36. Ávalos-Rendón T., Casa-Madrid J., Pfeiffer H. *Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO<sub>2</sub> and Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>): A New Option for the CO<sub>2</sub> Absorption*. J Phys Chem A. 2009 Jun 25;113(25):6919–23.
  37. Olavarria P., Vera E., Lima E.J., Pfeiffer H. *Synthesis and evaluation as CO<sub>2</sub> chemisorbent of the Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> solid solution materials: Effect of oxygen addition*. J Energy Chem. 2017;26(5):948–55.
  38. Togashi N., Okumura T., Oh-ishi K. *Synthesis and CO<sub>2</sub> absorption property of Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> as a novel CO<sub>2</sub> absorbent*. J Ceram Soc Japan. 2007;115(1341):324–8.
  39. Lara-García H., Alcántar-Vázquez B., Duan Y., Pfeiffer H. *CO Chemical Capture on Lithium Cuprate, Through a Consecutive CO Oxidation and Chemisorption Bifunctional Process*. J Phys Chem C. 2016;120(7):3798–806.
  40. Yañez-Aulestia A., Gómez-García J.F., Mendoza-Nieto J.A., Duan Y., Pfeiffer H. *Thermocatalytic analysis of CO<sub>2</sub>-CO selective chemisorption mechanism on lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) and oxygen addition effect*. Thermochem Acta. 2018;660(September 2017):144–51.
  41. Lara-García H.A., Sanchez-Camacho P., Duan Y., Ortiz-Landeros J., Pfeiffer H. *Analysis of the CO<sub>2</sub> Chemisorption in Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>, a New High Temperature CO<sub>2</sub> Captor Material. Effect of the CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Partial Pressures*. J Phys Chem C. 2017;121(6):3455–62.
  42. Lara-García H.A., Vera E., Mendoza-Nieto J.A., Gómez-García J.F., Duan Y., Pfeiffer H. *Bifunctional application of lithium ferrites (Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> and LiFeO<sub>2</sub>) during carbon monoxide (CO)*

- oxidation and chemisorption processes. A catalytic, thermogravimetric and theoretical analysis.* Chem Eng J. 2017;327:783–91.
43. Gómez-García J.F., Pfeiffer H. *Effect of Chemical Composition and Crystal Phase of (Li,Na)FeO<sub>2</sub> Ferrites on CO<sub>2</sub> Capture Properties at High Temperatures.* J Phys Chem C. 2018;122(37):21162–71.
  44. López-Ortiz A., Rivera N.G.P., Rojas A.R., Gutierrez D.L. *Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides.* Sep Sci Technol. 2004;39(15):3559–72.
  45. Kato M., Nakagawa K., Essaki K., Maezawa Y., Takeda S., Kogo R., et al. *Novel CO<sub>2</sub> absorbents using lithium-containing oxide.* Int J Appl Ceram Technol. 2005;2(6):467–75.
  46. Zhang Y., Gao Y., Pfeiffer H., Louis B., Sun L., O'Hare D, et al. *Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO<sub>2</sub> capture.* J Mater Chem A. 2019;7(14):7962–8005.
  47. Santiago-Torres N., Romero-Ibarra I.C., Pfeiffer H. *Sodium zirconate (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production.* Fuel Process Technol. 2014;120:34–9.
  48. Bashir M.A., Wu S., Zhu J., Krosuri A., Khan M.U., Ndeddy Aka R.J. *Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review.* Fuel Process Technol. 2022;227(October 2021):107120.
  49. Mendoza-Nieto J.A., Vera E., Pfeiffer H. *Methane reforming process by means of a carbonated Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> catalyst.* Chem Lett. 2016;45(6):685–7.
  50. Mendoza-Nieto J.A., Tehuacanero-Cuapa S., Arenas-Alatorre J., Pfeiffer H. *Nickel-doped sodium zirconate catalysts for carbon dioxide storage and hydrogen production through dry methane reforming process.* Appl Catal B Environ. 2018;224(July 2017):80–7.
  51. Vera E., Alcántar-Vázquez B., Duan Y., Pfeiffer H. *Bifunctional application of sodium cobaltate as a catalyst and captor through CO oxidation and subsequent CO<sub>2</sub> chemisorption processes.* RSC Adv. 2016;6(3):2162–70.
  52. Yañez-Aulestia A., Pfeiffer H. *First discernments for NO storage and reduction (NSR) on lithium*

- cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) at moderate temperatures (100 ≤ T ≤ 400 °C). Appl Catal B Environ.* 2020;275(04).
53. Hernández-Rivas O., Martínez A., Pfeiffer H., Mendoza-Nieto J.A. First insights for hydrogen production using an alkaline ceramic through the water-gas shift reaction. *Chem Eng J.* 2020;392:123740.
  54. Omodolor I.S., Otor H.O., Andonegui J.A., Allen B.J., Alba-Rubio A.C. *Dual-Function Materials for CO<sub>2</sub> Capture and Conversion: A Review.* *Ind Eng Chem Res.* 2020 Oct 7;59(40):17612–31.
  55. Flood H., Forland T. *The acidic and basic properties of oxides.* Vol. 1, Acta chemica Scandinavica. 1947. p. 592–604.
  56. Wypych G. *Acid-Base and Other Interactions.* *Handb Solvents.* 2019;511–690.
  57. Ida J., Lin Y.S. *Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate.* *Environ Sci Technol.* 2003 May 1;37(9):1999–2004.
  58. Ávalos-Rendón, T. L., Flores-Martínez, M. T., Martínez-dlCruz, L., Ortiz-Landeros, J., Rodríguez-Mosqueda, R., & Pfeiffer, H. (2013). *Lithium ceramics as an alternative for the CO<sub>2</sub> capture. Analysis of different physicochemical factors controlling this process.* En *Lithium: Technology, Performance and Safety* (pp. 171-192). Nova Science Publishers, Inc.
  59. Pfeiffer H. *Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors.* *ACS Symp Ser.* 2010;1056:233–53.
  60. Nair B.N., Yamaguchi T., Kawamura H., Nakao S.I., Nakagawa K. *Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: Structure and properties of the powders.* *J Am Ceram Soc.* 2004;87(1):68–74.
  61. Ochoa-Fernández E, Rønning M, Grande T, Chen D. *Synthesis and CO<sub>2</sub> capture properties of nanocrystalline lithium zirconate.* *Chem Mater.* 2006;18(25):6037–46.
  62. Sai Bhargava Reddy M., Ponnamma D., Sadasivuni K.K., Kumar B., Abdullah A.M. *Carbon dioxide adsorption based on porous materials.* *RSC Adv.* 2021;11(21):12658–81.
  63. Yañez-Aulestia A., Pfeiffer H. *The role of nickel addition on the CO<sub>2</sub> chemisorption enhancement in Ni-containing Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>: Analysis of the cyclability and different CO<sub>2</sub> partial pressure*

- performance. *Fuel*. 2020;277:2–11.
64. Romero-Ibarra I.C., Durán-Muñoz F., Pfeiffer H. *Influence of the K-, Na- and K-Na-carbonate additions during the CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>)*. *Greenh Gases Sci Technol*. 2014 Feb;4(1):145–54.
  65. Liu J., Wang Z., Wang Z., Song J., Li G., Xu Q., et al. *Alkali carbonates promote CO<sub>2</sub> capture by sodium orthosilicate*. *Phys Chem Chem Phys*. 2019;21(24):13135–43.
  66. Yañez-Aulestia A., Martínez-Cruz M.A., Pfeiffer H. *Evaluation of Me-Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> Solid Solutions (Where Me = Ni, Fe, and Mn) during CO<sub>2</sub> and CO Chemisorption*. *J Phys Chem C*. 2020;124(29):16019–31.
  67. Gómez-García J.F., Mendoza-Nieto J.A., Yañez-Aulestia A., Plascencia-Hernández F., Pfeiffer H. *New evidences in CO oxidation and selective chemisorption of carbon oxides on different alkaline ferrite crystal phases (NaFeO<sub>2</sub> and LiFeO<sub>2</sub>)*. *Fuel Process Technol*. 2020;204.
  68. Somorjai G.A. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. Wiley. 2010.
  69. Takeda Y., Akagi J., Edagawa A., Inagaki M, Naka S. *A preparation and polymorphic relations of sodium iron oxide (NaFeO<sub>2</sub>)*. *Mater Res Bull*. 1980;15(8):1167–72.
  70. Viret M., Rubi D., Colson D., Lebeugle D., Forget A., Bonville P., et al. *β-NaFeO<sub>2</sub>, a new room-temperature multiferroic material*. *Mater Res Bull*. 2012;47(9):2294–8.
  71. Singh S., Tovstolytkin A., Lotey G.S. *Magnetic properties of superparamagnetic β-NaFeO<sub>2</sub> nanoparticles*. *J Magn Magn Mater*. 2018;458:62–5.
  72. Singh S., Tangra A.K., Lotey G.S. *Optical and Luminescence Properties of β-NaFeO<sub>2</sub> Nanoparticles*. *Electron Mater Lett*. 2018;14(5):594–8.
  73. Kuganathan N., Kelaidis N., Chroneos A. *Defect chemistry, sodium diffusion and doping behaviour in NaFeO<sub>2</sub> polymorphs as cathode materials for Na-ion batteries: A computational study*. *Materials (Basel)*. 2019;12(19).
  74. Proskurnina N. V., Voronin V.I., Shekhtman G.S., Kabanova N.A. *Crystal structure of NaFeO<sub>2</sub> and NaAlO<sub>2</sub> and their correlation with ionic conductivity*. *Ionics (Kiel)*. 2020;26(6):2917–26.

75. Yanase I., Kuwada N., Kuribara K., Kodama S., Takeda H. *Na-ion conductivity of  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> synthesized from an EDTA chelate complex*. Inorg Chem Commun. 2021;134(3):1–8.
76. Durai L., Gopalakrishnan A., Badhulika S. *One-step solid-state reaction synthesis of  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> nanoparticle as high capacity cathode material for sodium ion batteries*. Mater Lett. 2020;270:127739.
77. Rahmawati F., Kusumaningtyas A.A., Saraswati T.E., Prasetyo A., Suendo V. *Mn-doped NaFeO<sub>2</sub> from a low purity-Fe precursor and its performance as cathode for Sodium-Ion Battery*. Inorg Nano-Metal Chem. 2020;51(3):1–8.
78. Yanase I., Onozawa S., Ogasawara K., Kobayashi H. *A novel application of  $\alpha$ - and  $\beta$ -sodium ferrite as a CO<sub>2</sub>-capturing solid in air with water vapor*. J CO<sub>2</sub> Util. 2018;24:200–9.
79. Yanase I., Onozawa S., Ohashi Y., Takeuchi T. *CO<sub>2</sub> capture from ambient air by  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> in the presence of water vapor at 25–100 °C*. Powder Technol. 2019 Apr 15;348:43–50.
80. Omata T., Nagatani H., Suzuki I., Kita M. *Wurtzite-derived ternary I-III-O<sub>2</sub> semiconductors*. Sci Technol Adv Mater. 2015;16(2).
81. Akbar M.Y.P., Ishii R., Nugroho A.A. *Stability of high-spin state of iron in  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>*. Key Eng Mater. 2020;855 KEM:177–82.
82. West A. *Solid State Chemistry and its Applications*. Pure and Applied Chemistry. 2014.
83. Callister W. *Materials science and engineering: an introduction*. 2009.
84. Mos Y.M., Vermeulen A.C., Buisman C.J.N., Weijma J. *X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration*. Geomicrobiol J. 2018 Jul 3;35(6):511–7.
85. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl Chem. 2015;87(9–10):1051–69.
86. Sing K.S.W. *Reporting physisorption data for gas/solid systems*. Pure Appl Chem. 1982;54(11):2201–18.
87. Fagerlund G. *Determination of specific surface by the BET method*. Matériaux Constr.

- 1973;6(3):239–45.
88. Canadian Center for Welding and Joining. CCWJ. *Microscopy* [Internet, consultado 02/04/2022]. Disponible: <https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>
  89. Inkson B.J. *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization*. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. Elsevier Ltd; 2016. 17–43 p.
  90. Peter Larkin. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier. 2011.
  91. van der Heide P. *X-ray photoelectron spectroscopy : an introduction to principles and practices*. Wiley. 2012.
  92. Moulder J.F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chastain J, editor. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division. United States of America: Perkin-Elmer Corporation; 1992.
  93. CasaXPS. *CasaXPS: Processing Software*. Disponible: <http://www.casaxps.com/>
  94. Rakić V., Damjanović L. *Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods*. Vol. 154, Springer Series in Materials Science. 2013. 131–174 p.
  95. Gorte R.J. *Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts*. Catal Today. 1996;28(4):405–14.
  96. Shannon B.Y.R.D, H M., Baur N.H., Gibbs O.H., Eu M., Cu V. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Central Research and Development Department , Experimental Station. Acta . 1976.
  97. Holland T.J. *UnitCell : least squares cell refinement program with regression diagnostics*
  98. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. *Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics*. Mineral Mag. 1997;61(404):65–77.
  99. Durai L., Badhulika S. *Facile synthesis of large area pebble-like  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> perovskite for simultaneous sensing of dopamine, uric acid, xanthine and hypoxanthine in human blood*. Mater

Sci Eng C. 2020;109.

100. Adhikary J., Chakraborty P., Das B., Datta A., Dash S.K., Roy S., et al. *Preparation and characterization of ferromagnetic nickel oxide nanoparticles from three different precursors: Application in drug delivery*. RSC Adv. 2015;5(45):35917–28.
101. Dubey P., Kaurav N., Devan R.S., Okram G.S., Kuo Y.K. *The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide*. RSC Adv. 2018;8(11):5882–90.
102. Klopogge J.T. *Infrared and raman spectroscopy of minerals and inorganic materials*. 3rd ed. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Elsevier Ltd.; 2016. 267–281 p.
103. Frost R.L., Bahfenne S., Graham J. *Raman spectroscopic study of the magnesium-carbonate minerals-artinite and dypingite*. J Raman Spectrosc. 2009 Aug;40(8):855–60.
104. Xu X., Li L., Huang J., Jin H., Fang X., Liu W., et al. *Engineering Ni<sup>3+</sup> Cations in NiO Lattice at the Atomic Level by Li<sup>+</sup> Doping: The Roles of Ni<sup>3+</sup> and Oxygen Species for CO Oxidation*. ACS Catal. 2018;8(9):8033–45.
105. Xu X., Zhang H., Tong Y., Sun Y., Fang X., Xu J., et al. *Tuning Ni<sup>3+</sup> quantity of NiO via doping of cations with varied valence states: The key role of Ni<sup>3+</sup> on the reactivity*. Appl Surf Sci. 2021;550.
106. Radinger H., Connor P., Tengeler S., Stark R.W., Jaegermann W., Kaiser B. *Importance of Nickel Oxide Lattice Defects for Efficient Oxygen Evolution Reaction*. Chem Mater. 2021;33(21):8259–66.
107. Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M., Gerson A., Smart RSC. *X-ray photoelectron spectroscopic chemical state Quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems*. Surf Interface Anal. 2009;41(4):324–32.
108. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C. *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*. Appl Surf Sci. 2011;257(7):2717–30.
109. Biesinger M.C. *Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra*. Surf Interface Anal. 2017;49(13):1325–34.

110. Grosvenor A.P., Biesinger M.C, Smart R.S.C., McIntyre N.S. *New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides*. Surf Sci. 2006;600(9):1771–9.
111. Shard A.G. *Detection limits in XPS for more than 6000 binary systems using Al and Mg K $\alpha$  X-rays*. Surf Interface Anal. 2014;46(3):175–85.
112. Scientific T. *XPS Reference* [Internet]. Disponible: <https://www.jp.xpssimplified.com/periodictable.php>
113. Shchukarev A.V., Korolkov D. V. *XPS study of group IA carbonates*. Cent Eur J Chem. 2004;2(2):347–62.
114. Fu Z., Hu J., Hu W., Yang S., Luo Y. *Quantitative analysis of Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> in Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> cathode materials: Non-linear least-squares fitting of XPS spectra*. Appl Surf Sci. 2018;441:1048–56.
115. Yamashita T., Hayes P. *Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials*. Appl Surf Sci. 2008;254(8):2441–9.
116. Lesiak B., Rangam N., Jiricek P., Gordeev I., Tóth J., Kövér L., et al. *Surface Study of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Functionalized With Biocompatible Adsorbed Molecules*. Front Chem. 2019;7(10).
117. Fu C., Zhao G., Zhang H., Li S. *A facile route to controllable synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites and their application in lithium-ion batteries*. Int J Electrochem Sci. 2014;9(1):46–60.
118. Tholkappian R., Vishista K. *N-N-methylene bis acrylamide: A novel fuel for combustion synthesis of zinc ferrite nanoparticles and studied by X-ray photoelectron spectroscopy*. Int J ChemTech Res. 2014;6(5):2834–42.
119. Hou Y., Li X.Y., Zhao Q.D., Quan X., Chen G.H. *Electrochemical method for synthesis of a ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanotube array modified electrode with enhanced photoelectrochemical activity*. Adv Funct Mater. 2010;20(13):2165–74.
120. Lu X., Zeng Y., Yu M., Zhai T., Liang C., Xie S., et al. *Oxygen-deficient hematite nanorods as high-performance and novel negative electrodes for flexible asymmetric supercapacitors*. Adv Mater. 2014;26(19):3148–55.
121. Jain S., Shah J., Negi N.S., Sharma C., Kotnala R.K. *Significance of interface barrier at electrode*

- of hematite hydroelectric cell for generating ecopower by water splitting. Int J Energy Res.* 2019;43(9):4743–55.
122. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. *Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds.* Surf Interface Anal. 2004;36(12):1564–74.
123. Hakim A., Marliza T.S., Abu Tahari N.M., Wan Isahak R.W.N., Yusop R.M., Mohamed Hisham WM, et al. *Studies on CO<sub>2</sub> Adsorption and Desorption Properties from Various Types of Iron Oxides (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).* Ind Eng Chem Res. 2016;55(29):7888–97.
124. Swalin R. *Thermodynamics of Solids.* John Wiley & Sons. 1972. 61–67 p.
125. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. *Backscattered Electrons. In: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* New York, NY: Springer New York; 2018. p. 15–28.
126. Alcántar-Vázquez B., Diaz C., Romero-Ibarra I.C, Lima E., Pfeiffer H. Structural and CO<sub>2</sub> Chemisorption Analyses on Na<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solutions. J Phys Chem C. 2013 Aug 15;117(32):16483–91.