

Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

**“Fabricación de materiales basados en silicatos de litio
(Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3) para captura de CO_2 ”**

Tesis

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias en Metalurgia y Materiales

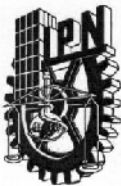
Presenta

M. en C. José Ortiz Landeros

Directores de Tesis

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Dr. Carlos Gómez Yáñez



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 15 del mes de Abril del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:
"FABRICACIÓN DE MATERIALES BASADOS EN SILICATOS DE LITIO (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3) PARA CAPTURA DE CO_2 "

Presentada por el alumno:

ORTIZ

Apellido paterno

LANDEROS

Apellido materno

JOSÉ

Nombre(s)

Con registro:

A	0	8	0	4	6	1
---	---	---	---	---	---	---


aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

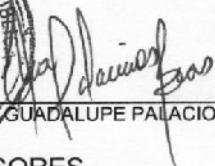

DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ


DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA


DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ


DRA. LUCÍA TELLEZ JURADO


DR. ISAIÁS HERNÁNDEZ PÉREZ


DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

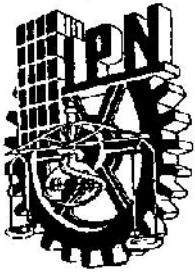
ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS

DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DR. JOSÉ JAVIER CASTAÑO





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 9 del mes de Mayo del año 2011, el (la) que suscribe José Ortiz Landeros alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro A080461, adscrito a la ESIQIE-IPN, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Carlos Gómez Yáñez y del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea y cede los derechos del trabajo intitulado "Fabricación de materiales basados en silicatos de litio (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3) para captura de CO_2 ", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección jolanderos@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



José Ortiz Landeros

Nombre y firma

Agradecimientos

Al **Dr. Heriberto Pfeiffer Perea** profesor investigador del IIM-UNAM y al

Dr. Carlos Gómez Yáñez profesor investigador de la ESIQIE-IPN por la dirección del presente trabajo.

Al **Dr. Isaías Hernández Pérez** profesor investigador de la UAM Unidad Azcapotzalco y a los profesores del Departamento de Metalurgia y Materiales de la ESIQIE-IPN por sus valiosas aportaciones para la terminación del trabajo

Dra. Lucia Téllez Jurado

Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez

Dra. Elia Palacios Beas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACYT** y a la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN que por medio del Programa Institucional de Formación de Investigadores **PIFI** y del Programa Institucional de Becas de Posgrado me otorgaron el apoyo económico que hizo posible la realización de esta tesis.

A mis padres:

Raúl Ortiz y Alicia Landeros

Resumen

Actualmente se realiza una gran cantidad de estudios enfocados al desarrollo de nuevas tecnologías para mitigar la emisión de bióxido de carbono a la atmósfera. El uso de membranas de separación y absorbentes cerámicos son dos ejemplos de lo anterior.

En el presente trabajo se muestra un estudio detallado acerca de la fabricación y evaluación de la velocidad y eficiencia de absorción de CO₂ de los silicatos de litio Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ y las soluciones sólidas con fórmula general Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ y Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O₄.

Con el fin de obtener características estructurales y microestructurales que favorezcan su desempeño como absorbentes en el proceso de captura de CO₂, los materiales fueron preparados por diferentes métodos de síntesis como reacción de estado sólido, cristalización hidrotérmica y molienda reactiva. Aunado a lo anterior, se estudió el efecto de la presencia de vapor de agua en el flujo gaseoso para las pruebas de absorción, estableciendo su impacto en la cinética del proceso.

La caracterización de los absorbentes se realizó por diferentes técnicas incluyendo difracción de rayos X, Resonancia Magnética Nuclear, Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, Espectroscopia de Infrarrojo y caracterización por Absorción de Nitrógeno. La velocidad y eficiencia de absorción de CO₂ se evaluó mediante la técnica de Análisis Termogravimétrico.

Se lograron establecer las condiciones de síntesis para la obtención a baja temperatura de la fase pura de Li₂SiO₃ vía cristalización hidrotérmica. Los polvos presentan morfologías de esferas huecas nanoestructuradas y características texturales que promueven la reactividad del material.

Al realizar las pruebas de absorción de CO₂ en Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄ se observó que tanto las características texturales del material como la presencia de vapor de agua en el flujo gaseoso favorecen la reacción de absorción debido a la formación de especies intermedias (Me-OH), las cuales reaccionan con mayor facilidad con el CO₂.

De igual manera se establecieron las condiciones de síntesis para la obtención de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ por reacción de estado sólido y molienda reactiva. Se discute el efecto de la incorporación de los metales Al y V en la estructura del Li_4SiO_4 . Mediante el cálculo de las constantes de velocidad de la reacción se observó que mientras la incorporación de Al incrementa la cinética de la reacción, la incorporación de vanadio la disminuye. En base a los resultados obtenidos se propone un modelo físico que describe el comportamiento de las partículas del absorbente durante la reacción con el CO_2 .

Abstract

Nowadays there is an intense research focused to the development of new technologies for carbon dioxide (CO₂) emissions control. The study of both solid sorbents and ceramic membranes are good examples of the above mentioned.

The present work shows a systematic study on the fabrication and CO₂ absorption properties of a series of lithium silicates including Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ and the solid solutions with general formula Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ and Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O₄.

In order to obtain structural and microstructural characteristics that promote the performance of solid sorbents on the CO₂ capture process, the different materials were prepared by several synthesis methods including the conventional solid state reaction, as well as hydrothermal crystallization and high energy milling. In addition, the effect of water vapor presence during the absorption reaction was studied.

The structural and microstructural characterizations of different materials were carried out by X-ray diffraction, Nuclear Magnetic Resonance, Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, Infrared Spectroscopy (FTIR) and N₂ Sorption measurements. Besides, CO₂ sorption properties of the different materials were determined by thermogravimetric analysis.

Diffraction analyses revealed the successful crystallization of pure Li₂SiO₃ single phase by hydrothermal technique, even without further heat-treatments. Electron microscopy analyses revealed that Li₂SiO₃ powders were composed of uniform micrometric particles with a hollow sphere morphology and nanostructured walls which enhance the chemical reactivity of absorbent.

CO₂ absorption evaluation revealed that both textural properties and water vapor presence promotes the capability of Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃ to absorb CO₂. In fact it was founded that as higher is the reactivity of the absorbent with water, as higher is its reactivity with CO₂ in presence of water. The above was attributed to the formation of intermediate species like MeOH which are more prone to react with CO₂ than the adsorbent itself, giving as a result a general increase of the kinetic of capture.

Finally, diffraction analyses revealed the successful formation of solid solutions $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ and $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ by both solid state reaction and high energy milling, in the last case even without further heat-treatments. Thermal analyses into a CO_2 flux showed that $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ solid solutions present a much better CO_2 absorption than that observed for $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ solid solutions as well as for pure Li_4SiO_4 . Isothermal analyses were performed to the samples in order to obtain additional kinetic information; base on the above a physical model to describe the behavior of absorbent particles during CO_2 capture process is proposed.

Contenido

Resumen	vi
Abstract	viii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tablas	xxi
Introducción	xxiii
Objetivos	xxv
I. Estado del Arte	1
1.1. Generalidades.	1
1.2. Alternativas para mitigar las emisiones de CO ₂ .	2
1.2.1. Captura y posterior uso o confinamiento de CO ₂ .	2
1.3. Materiales usados para la separación y/o absorción de dióxido de carbono.	5
1.4. Fundamentos de la captura de dióxido de carbono en materiales cerámicos.	6
1.4.1. Mecanismo de captura de CO ₂ en materiales cerámicos.	7
1.4.2. Modelos físicos de los mecanismos de reacción.	9
1.4.3. Ventajas de los absorbentes cerámicos de litio.	12
1.5. Diseño y fabricación de absorbentes cerámicos de litio.	13
1.5.1. Efecto de las características microestructurales.	13
1.5.2. Efecto de las características estructurales.	17
1.5.3. Otros factores que afectan la reacción.	18
1.5.4. Nuevos materiales cerámicos absorbentes para captura de CO ₂ .	19
II. Consideraciones Teóricas	20
2.1. Cristalización hidrotérmica de materiales cerámicos.	20
2.2. Química de defectos: Obtención de compuestos no estequiométricos.	22
2.2.1. Obtención de las soluciones sólidas sustitucionales con fórmula general: Li _{4+x} (Si _{1-x} M _x)O ₄ y Li _{4-x} (Si _{1-x} M _x)O ₄ .	22
2.2.2. Obtención de los compuestos no estequiométricos con fórmula general: Li _{4+x} (Si _{1-x} Al _x)O ₄ y Li _{4-x} (Si _{1-x} V _x)O ₄ por reacción de estado sólido	29
2.2.3. Obtención de las soluciones sólidas con fórmula general: Li _{4+x} (Si _{1-x} Al _x)O ₄ y Li _{4-x} (Si _{1-x} V _x)O ₄ por molienda reactiva.	30

2.3. Procesamiento de Materiales Cerámicos Porosos.	32
2.3.1. Fabricación de materiales porosos usando EP.	33
2.3.2. Síntesis de Esferas Poliméricas Submicrométricas.	33
2.4. Procesamiento de materiales vía secado por aspersión: <i>Spray Drying</i> .	34
III. Metodología Experimental	37
3.1. Síntesis de silicatos de litio Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 por reacción de estado sólido.	37
3.2. Síntesis de silicatos de litio Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 vía procesamiento hidrotérmico convencional y asistido por surfactantes.	37
3.3. Fabricación de Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas de aluminio y vanadio: ($\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$).	39
3.3.1. Fabricación de soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ por reacción de estado sólido.	40
3.3.2. Fabricación de sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ por molienda reactiva.	41
3.4. Fabricación de Li_4SiO_4 poroso.	42
3.4.1. Síntesis del Agente Estructurante (Microesferas de poliestireno).	42
3.4.2. Síntesis de Li_4SiO_4 poroso siguiendo el método de sol-gel y secado por aspersión.	43
3.5. Caracterización de los Materiales.	44
3.5.1. Caracterización Estructural y Microestructural.	44
3.5.2. Evaluación de la velocidad y eficiencia de absorción de CO_2 .	45
3.5.3. Evaluación de la velocidad y eficiencia de absorción de CO_2 en presencia de Vapor de agua.	46
IV. Resultados y Discusión	47
4.1. Síntesis de silicatos de litio Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 por reacción de estado sólido.	47
4.2. Síntesis hidrotérmica y caracterización de los silicatos de litio: Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 .	48
4.3. Evaluación de la absorción de CO_2 de los silicatos de litio: Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 .	70
4.3.1 Evaluación de la absorción de CO_2 de los silicatos de litio usando un flujo gaseoso seco.	72
4.3.2 Evaluación de la absorción de CO_2 de los silicatos de litio en presencia de Vapor de agua.	74

4.4. Formación de Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$.	95
4.4.1. Fabricación por reacción de estado sólido y caracterización estructural de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$.	96
4.4.2. Evaluación de la absorción de CO_2 en las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ preparadas por reacción de estado sólido.	112
4.4.3. Fabricación y caracterización de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ obtenidas por molienda reactiva.	128
4.4.4. Evaluación de la absorción de CO_2 en las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ preparadas por molienda reactiva.	133
4.5. Fabricación y caracterización de Li_4SiO_4 poroso vía secado por aspersión y el uso de EP como agentes templantes.	140
4.5.1. Fabricación y Caracterización de las esferas de poliestireno.	140
4.5.2. Fabricación y caracterización del Li_4SiO_4 poroso.	141
V. Conclusiones	144
Referencias	147
Apéndice A.	153
Apéndice B.	154
Apéndice C.	156

Lista de Figuras

Pie de figura	Página
Figura 1.1. Diagrama esquemático de los principales procesos y sistemas de captación de CO ₂ .	4
Figura 1. 2. Cambios en la Energía libre de Gibbs de la reacción de absorción de CO ₂ en Li ₄ SiO ₄ en función de la temperatura(a) y termogramas (ATG) obtenidos a 500 °C en atmósfera de 20% CO ₂ (b).	8
Figura 1.3. Difractogramas de rayos X correspondientes a: (a) El material original (Li ₄ SiO ₄) previo al proceso de absorción, (b) productos de la reacción con CO ₂ y (c) regeneración del material absorbente (Li ₄ SiO ₄).	9
Figura 1.4. Modelo de la absorción de CO ₂ en el Li ₂ ZrO ₃ .	10
Figura 1.5. Modelo de la absorción de CO ₂ en el Li ₄ SiO ₄ .	10
Figura 1.6. Modelo de la absorción de CO ₂ en el Li ₂ ZrO ₃ .	11
Figura 1.7. Valores de ΔG considerando ecuaciones 1 y 3.	12
Figura 1.8. Isotermas de absorción de CO ₂ en polvos de Li ₄ SiO ₄ de diferentes tamaños de partícula.	15
Figura 1.9. Representación esquemática de diferentes microestructuras porosas que podrían beneficiar el desempeño de los absorbentes: (a) absorbente poroso, (b) absorbente depositado en un soporte poroso y (c) compuesto absorbente poroso.	16
Figura 1.10. Modelo de las estructuras cristalinas correspondientes al Li ₂ ZrO ₃ y Na ₂ ZrO ₃ .	17
Figura 1.11. Conductividad iónica de diferentes compuestos de litio.	19
Figura 2.1 Conductividad de diferentes soluciones sólidas del sistema L ₄ SiO ₄ -Li ₃ VO ₄ .	23
Figura 2.2. Diagrama de fases del sistema Li ₄ SiO ₄ -Li ₃ VO ₄ .	24
Figura 2.3. Conductividad de diferentes soluciones sólidas del sistema Li ₂ O- SiO ₂ - Al ₂ O ₃ .	24

Figura 2.4. Diagrama de fases del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.	25
Figura 2.5. (a) Energía de formación (ΔG_f) de los óxidos simples M_2O_3 y (b) Conductividad iónica de Li^+ a 100 °C de los compuestos con fórmula general $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ donde $\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ y Cr .	28
Figura 2.6. Representación esquemática de la evolución de las partículas en un proceso mecanoquímico.	31
Figura 2.7. Representación esquemática de la formación de microestructuras porosas usando agentes estructurantes (AE) o templantes.	32
Figura 2.8. Etapas de la formación de polvos vía secado por aspersión (<i>spray drying</i>).	35
Figura 4.1. (a) Difractograma de rayos-X del Li_4SiO_4 obtenido por reacción de estado sólido. (b) Fotomicrografía de MEB de los polvos.	47
Figura 4.2. (a) Difractograma de rayos-X del Li_2SiO_3 obtenido por reacción de estado sólido. (b) Fotomicrografía de MEB de los polvos.	48
Figura 4.3. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema $\text{Li-Si-H}_2\text{O}$ considerando una relación molar de $0.2 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.333$ a temperatura de 25 °C.	49
Figura 4.4. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema $\text{Li-Si-H}_2\text{O}$ considerando una relación molar de $0.2 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.333$ a temperatura de 100 °C.	50
Figura 4.5. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema $\text{Li-Si-H}_2\text{O}$ considerando una relación molar de $0.2 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.333$ a temperatura de 175 °C.	50
Figura 4.6. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema $\text{Li-Si-H}_2\text{O}$ considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 25 °C.	51
Figura 4.7. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema $\text{Li-Si-H}_2\text{O}$ considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 220 °C.	52
Figura 4.8. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema $\text{Li-Si-H}_2\text{O}$ considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 250 °C.	52

Figura 4.9. Fases cristalinas obtenidas vía cristalización hidrotérmica usando diferentes condiciones de síntesis.	53
Figura 4.10. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras: (a) 100 (b) 100CTAB, (c) 100SDBS y (d) 100TRIT.	54
Figura 4.11. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras preparadas a Diferentes temperaturas. (A) Adicionando TRITON X-114 y (B) Adicionando CTAB.	56
Figura 4.12. Fotomicrografías de MEB correspondientes a las muestras: (a) 125 (b) 125CTAB, (c) 125TRIT, (d) 125SDBS, y (e) muestra preparada por reacción de estado sólido.	57
Figura 4.13. Fotomicrografía de MEB correspondiente a la muestra 100TRIT; (b) detalle la morfología de esfera hueca.	58
Figura 4.14. Termogramas (ATG) correspondientes a las muestras: (a) 100, (b) 100CTAB (c) 100SDBS y (d) 100TRIT.	59
Figura 4.15. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra 100TRITC. En el inserto (b) se muestra en detalle la morfología de esfera hueca.	59
Figura 4.16. Fotomicrografías de MET correspondientes a las muestra: (a) 175 (b) 175TRIT y (c) 175TRIT.	61
Figura 4.17. Fotomicrografía de MET. a) Imagen de campo claro 100TRIT y (b) patrón de difracción de electrones de la fase Li_2SiO_3 .	62
Figura 4.18. Imágenes de MET: (a) fotomicrografía de campo claro de la muestra 100TRITC, (b) fotomicrografía de campo claro de la pared de las esferas huecas y (c) imágenes de alta resolución.	63
Figura 4.19. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 . (A): (a) Muestra 100TRITC (b)100SDBSC, (c) 100CTABC, (d) 100C y (e) reacción de estado sólido. (B) Isotherma de la muestra preparada por reacción de estado sólido.	68
Figura 4.20. Curvas α_s correspondientes a las muestras: (a) 100C y (b) 100TRITC.	69
Figura 4.21. Valores de tamaño de partícula obtenidos en base al área específica y su comparación con los valores obtenidos por DRX.	70
Figura 4.22. Cambios en la Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las reacciones de absorción de CO_2 en Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 .	71
Figura 4.23 Evaluación de la eficiencia de absorción de CO_2 en Li_4SiO_4 .	72

Figura 4.24 Evaluación de la capacidad de absorción de CO ₂ : (a) Termograma (ATG) mostrando la ganancia en peso de la muestra 100TRITC por la formación de Li ₂ CO ₃ y (b) Efecto de la superficie específica.	73
Figura 4.25. Isotermas de sorción de vapor de agua en Li ₄ SiO ₄ obtenidas a diferentes temperaturas.	75
Figura 4.26. Incremento en peso por efecto de la captura de agua en función de la temperatura.	75
Figura 4.27. Espectros de FT-IR de las diferentes muestras después del proceso de absorción: (a) Li ₄ SiO ₄ sin tratamiento, (b) 35 °C, (c) 60 °C y (d) 70 °C.	77
Figura 4.28. Termogramas (ATG) de las muestras de Li ₄ SiO ₄ después del proceso de sorción: (a) Li ₄ SiO ₄ , (b) 35 °C y (c) 70 °C.	79
Figura 4.29. Curvas de absorción obtenidas a diferentes condiciones de humedad relativa.	80
Figura 4.30. Isotermas obtenidas a diferentes temperaturas: (a) 55 °C, (b) 60 °C, (c) 65 °C y (d) 75 °C.	81
Figura 4.31. Constantes de la velocidad del proceso de absorción en función de la HR y la temperatura.	82
Figura 4.32. Entalpías de activación del proceso de absorción calculadas aplicando el modelo de Eyring.	83
Figura 4.33. Isotermas de sorción de CO ₂ en presencia de vapor de agua en Li ₄ SiO ₄ obtenidas a 70 °C y diferentes humedades relativas: (a) Li ₄ SiO ₄ sin moler, (b) Li ₄ SiO ₄ molido.	84
Figura 4.34. Espectros de FT-IR de las de las muestras después del proceso de absorción de vapor de agua y CO ₂ : (a) Li ₄ SiO ₄ y (b) Li ₄ SiO ₄ molido.	85
Figura 4.35. Isotermas de adsorción-desorción de vapor de agua correspondientes a la muestra 100TRITC. Isotermas obtenidas a diferentes temperaturas: (a) 30 °C y (b) 70 °C.	86
Figura 4.36. Sorción de CO ₂ y vapor de agua en Li ₂ SiO ₃ . Experimento dinámico a diferentes humedades relativas (0-85%HR) y temperaturas.	88
Figura 4.37. Sorción de CO ₂ y vapor de agua en Li ₂ SiO ₃ . Experimento dinámico a diferentes humedades relativas (0-85%HR) y temperaturas de 70 °C. Muestras: (a) preparada por reacción de estado sólido, (b) muestra 100C y (c) muestra 100TRITC.	89

Figura 4.38. Espectros de FT-IR de las diferentes muestras de Li_2SiO_3 después del proceso de absorción de vapor de agua usando N_2 como gas de arrastre.	90
Figura 4.39. Espectros de FT-IR de las diferentes muestras de Li_2SiO_3 después del proceso de absorción de vapor de agua y CO_2 .	91
Figura 4.40. Termogramas (ATG) de las diferentes muestras de Li_2SiO_3 después del proceso de absorción de CO_2 y vapor de agua.	92
Figura 4.41. Cambios en la Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para algunas de las posibles reacciones de absorción de CO_2 y vapor de agua en el Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 .	94
Figura 4.42. Difractogramas de rayos X de diferentes muestras preparadas por reacción de estado sólido: (a) Li_4SiO_4 , (b) Li_5AlO_4 , (c) SS50Al y (d) SS20V.	96
Figura 4.43. (A) Difractogramas de rayos X de los compuestos $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$, con valores de $x=0$ (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.15 (d) y 0.20 (e). (B) Corrimiento del perfil de difracción por efecto de la incorporación de vanadio en la estructura.	97
Figura 4.44. (A) Difractogramas de rayos X de los compuestos $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$, con valores de $x=0$ (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.15 (d) y 0.20 (e). (B) Cambios en el perfil de difracción atribuidos a la incorporación de Al en la estructura.	98
Figura 4.45. Refinamiento de Rietveld del difractograma de rayos X correspondiente a la muestra SS5V.	99
Figura 4.46. Parámetros de red obtenidos por Refinamiento de Rietveld de las soluciones sólidas (a) $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ y (b) $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$.	101
Figura 4.47. Variación del volumen de celda en función del valor de x de las soluciones sólidas (a) $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ y (b) $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$.	101
Figura 4.48. Variación de la ocupación total de átomos de litio en la estructura del ortosilicato en función de los valores de x .	104
Figura 4.49. Espectros de RMN de ^{29}Si de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$.	105
Figura 4.50. Espectros de RMN de ^{29}Si de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$.	105
Figura 4.51. Espectros de RMN de ^{29}Si de la muestra OS.	106
Figura 4.52. Espectros de RMN de ^{27}Al de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$.	107

Figura 4.53. Espectros de RMN de ^{51}V de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$.	108
Figura 4.54. (A) Espectros de RMN de ^7Li de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$. (B) Gráfica comparativa de los espectros correspondientes a las muestras OS y SS20V.	109
Figura 4.55. (A) Espectros de RMN de ^7Li de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$. (B) Gráfica comparativa de los espectros correspondientes a las muestras OS y SS50Al.	110
Figura 4.56. Espectros de RMN de ^6Li de las soluciones sólidas SS5V y SS20V.	111
Figura 4.57. Espectros de RMN de ^6Li de las soluciones sólidas SS5Al y SS40Al.	112
Figura 4.58. Termogramas ATG los compuestos $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$: (a) OS, SS5V (b), SS10V (c), SS15V (d) y SS20V (e).	113
Figura 4.59. Termogramas ATG los compuestos $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$, (a) OS, (b) SS10Al, SS20 Al (c), SS30Al (d), SS40 Al (e) y SS50Al (f).	114
Figura 4.60. Isotermas de absorción de CO_2 a 525°C en el ortosilicato de litio y el compuesto $\text{Li}_{3.8}(\text{Si}_{0.8}\text{V}_{0.2})\text{O}_4$.	115
Figura 4.61. Isotermas de absorción de CO_2 a diferentes temperaturas ($450 - 550^\circ\text{C}$) en el Ortosilicato de litio puro.	116
Figura 4.62. Isotermas de absorción de CO_2 a diferentes temperaturas ($450 - 550^\circ\text{C}$) en el material SS5V.	117
Figura 4.63. Isotermas de absorción de CO_2 a diferentes temperaturas ($450 - 550^\circ\text{C}$) en el material SS20V.	118
Figura 4.64. Isotermas de absorción de CO_2 a diferentes temperaturas ($500 - 750^\circ\text{C}$) en el material SS30Al.	119
Figura 4.65. Isotermas de absorción de CO_2 a diferentes temperaturas ($500 - 750^\circ\text{C}$) en el material SS50Al.	120
Figura 4.66. Gráficas de $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$ correspondientes a la muestra OS para los procesos de absorción directa y absorción considerando procesos difusivos.	122
Figura 4.67. Gráfica de $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$ correspondientes a la muestra SS20V para el proceso de absorción controlada por la difusión de litio.	123

Figura 4.68. Gráficas de $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$ correspondientes a la muestra SS50Al para los procesos de absorción directa y absorción considerando procesos difusivos.	123
Figura 4.69. Modelo de la absorción de CO_2 en el Li_2ZrO_3 .	125
Figura 4.70. Modelo de la absorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 y sus diferentes soluciones sólidas.	126
Figura 4.71. Difractogramas de rayos X de los compuestos obtenidos por molienda reactiva a diferentes tiempos.	129
Figura 4.72. Fotomicrografías de MEB de los materiales obtenidos por molienda reactiva.	130
Figura 4.73. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales obtenidos por molienda reactiva.	132
Figura 4.74. Termogramas ATG los compuestos Li_4SiO_4 y las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$.	133
Figura 4.75. Isotermas de absorción de CO_2 de las soluciones sólidas fabricadas por molienda reactiva.	135
Figura 4.76. Termograma ATG del compuesto OS. Se muestra el estudio isotérmico cíclico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ del proceso de adsorción-desorción de CO_2 en el material.	136
Figura 4.77. Termograma ATG del compuesto SSA130. Se muestra el estudio isotérmico cíclico realizado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ del proceso de adsorción-desorción de CO_2 en el material.	137
Figura 4.78. Termograma ATG del compuesto SSA130. Se muestra el estudio isotérmico cíclico realizado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ del proceso de adsorción-desorción de CO_2 en el material.	138
Figura 4.79. Termograma ATG del compuesto SSA130m. Se muestra el estudio isotérmico cíclico realizado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ del proceso de adsorción-desorción de CO_2 en el material.	139
Figura 4.80. Termogramas ATG de los compuestos OS (línea punteada) y SSA130m (línea continua). Se muestra el estudio isotérmico cíclico realizado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ del proceso de adsorción-desorción de CO_2 en los materiales.	139

Figura 4.81 Fotomicrografías de MEB de las EP obtenidas vía polimerización por emulsión: EP de 430 nm (a) y 85 nm (b).	140
Figura 4.82. Difractogramas de rayos-X correspondientes a los materiales sintetizados adicionando diferentes contenidos de EP, muestras: OSSA (a), OSSA40EP (b), OSSA50EP (c), OSSA60EP (d).	141
Figura 4.83. Fotomicrografías de MEB de los polvos precursores del Li_4SiO_4 obtenidos por la técnica de secado por aspersion sin adición de EP: material sin calcinar (a) y material calcinado (b).	142
Figura 4.84. Fotomicrografías de MEB de los polvos precursores del Li_4SiO_4 correspondientes a la muestra OSSA50EP : material sin calcinar (a) y material calcinado (b).	143
Figura 4.85. Isotermas de adsorción desorción de N_2 de los materiales: (a) OSSA (b) OSSA50EP.	143

Lista de tablas

	Página
Tabla 1.1. Características de diversos materiales cerámicos de litio propuestos como absorbentes.	14
Tabla 2.1. Comparación de los diferentes métodos de síntesis.	36
Tabla 4.1. Parámetros de celda y tamaños de cristalita de las diferentes muestras de Li_2SiO_3 sintetizadas.	60
Tabla 4.2. Propiedades textuales de las diferentes muestras de Li_2SiO_3 calcinadas a 400 °C por 3 horas.	66
Tabla 4.3. Absorción de agua en Li_4SiO_4 a diferentes humedades relativas.	80
Tabla 4.4. Incremento en peso del Li_2SiO_3 durante la absorción de CO_2 y vapor de agua (%peso).	87
Tabla 4.5. Radios iónicos de los metales y energía de formación de sus respectivos óxidos simples.	95
Tabla 4.6. Parámetros de red y otros datos estructurales de los compuestos $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.	99
Tabla 4.7. Ocupación de los diferentes átomos en la estructura de los compuestos $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$, tomando como referencia la estructura monoclinica del Li_4SiO_4 con grupo espacial $\text{P2}_1/\text{m}(11)$.	103
Tabla 4.8. Ocupación de los diferentes átomos en la estructura de los compuestos $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ tomando como referencia la estructura monoclinica del Li_4SiO_4 con grupo espacial $\text{P2}_1/\text{m}(11)$.	103
Tabla 4.9. Parámetros cinéticos de Li_4SiO_4 obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de doble exponencial.	116
Tabla 4.10. Parámetros cinéticos de la muestra SS5V obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de doble.	117
Tabla 4.11. Parámetros cinéticos de la muestra SS20V obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de exponencial simple.	118
Tabla 4.12. Parámetros cinéticos de la muestra SS30Al obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de doble o triple exponencial.	120

Tabla 4.13. Parámetros cinéticos de la muestra SS50Al obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de doble o triple exponencial.	120
Tabla 4.14. Energías y entalpías de activación de las reacciones de absorción de CO ₂ .	124
Tabla 4.15. Conductividad iónica y coeficientes de difusión de Li ⁺ en Li ₂ SiO ₃ , Li ₂ CO ₃ , Li ₃ VO ₄ y LiAlO ₂ .	128
Tabla 4.16. Superficie específica de diferentes soluciones sólidas obtenidas por molienda reactiva.	131
Tabla 4.17. Absorción máxima de CO ₂ de los diferentes materiales en los experimentos dinámicos.	134
Tabla 4.18. Parámetros cinéticos de las soluciones sólidas conteniendo aluminio obtenidas por molienda reactiva.	135

Introducción

Actualmente, se ha llegado a un consenso general acerca del fenómeno del calentamiento global y su relación directa con el incremento en las emisiones de gases invernadero (GI) de origen antropogénico. Entre los GI, el dióxido de carbono (CO_2) es el gas que más contribuye a dicha problemática, lo anterior se debe a la gran cantidad de CO_2 generado por la quema de combustibles fósiles y a su largo tiempo de vida media en la atmósfera.

En este contexto, una de las alternativas más viables enfocadas a la reducción de las emisiones de CO_2 a la atmósfera, es su captación y/o posible separación selectiva en diferentes procesos industriales para su posterior uso o disposición final de manera controlada. Entre los diversos materiales que han sido estudiados como potenciales absorbentes de CO_2 , los cerámicos de elementos alcalinos y alcalinotérreos tales como Li_2ZrO_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_{(2+x)}\text{CuO}_{(2+x/2)}$, Li_5AlO_4 , Li_2SiO_3 , Na_2ZrO_3 , CaSiO_3 y el Ca_2SiO_4 , entre otros, han mostrado propiedades interesantes. Su capacidad para absorber CO_2 de manera selectiva en un intervalo amplio de temperaturas, presión y concentración de CO_2 , así como su factibilidad para ser reutilizados en procesos regenerativos son algunas de ellas. No obstante lo anterior, el uso a gran escala de este tipo de materiales aun se torna restringido, principalmente debido a su relativamente baja eficiencia y velocidad de reacción. En este sentido se hace imperativa la realización de investigación científica enfocada por un lado a la evaluación de diferentes rutas de síntesis y procesamiento para la obtención de materiales con características que mejoren su eficiencia y cinética de absorción de CO_2 , así como también la realización de estudios básicos que contribuyan a dilucidar los mecanismos involucrados en las diferentes etapas del proceso de absorción mismo.

En el presente trabajo de investigación se plantea la preparación de materiales cerámicos de litio; y de manera específica silicatos de litio, Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y las soluciones sólidas con fórmula general $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$. Se siguieron diferentes métodos de síntesis no convencionales a fin de obtener características estructurales y microestructurales que promuevan su desempeño como absorbentes en el proceso de captura de CO_2 . A lo largo del texto se presenta el estado del arte sobre el uso de los materiales cerámicos para la captura de dióxido de carbono; así como también, se hace una descripción fundamental de las metodologías de síntesis que se siguieron en este trabajo para la fabricación de los materiales en estudio.

Los diferentes métodos de síntesis no convencionales que fueron estudiados incluyen la cristalización hidrotérmica, sol- gel, secado por aspersion (*spray drying*) y molienda reactiva de alta energía. Estas rutas de síntesis fueron aplicadas con el fin de favorecer tanto las características texturales de los absorbentes; es decir, incrementar la superficie específica, así como también, incrementar la reactividad de los materiales en relación a las características obtenidas en materiales preparados por el método convencional de reacción al estado sólido.

Objetivo General

Desarrollar materiales cerámicos de litio para su uso como absorbentes de CO₂. Para ello, se plantea sintetizar silicatos de litio, y específicamente ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), metasilicato de litio (Li₂SiO₃) y algunas soluciones sólidas basadas en estos. Se aplicarán diferentes rutas de síntesis, incluyendo métodos de síntesis química y la adición de dopantes por molienda reactiva; estudiando el efecto de las características estructurales y microestructurales de los materiales obtenidos sobre el proceso de absorción química de CO₂.

Objetivos específicos

- 1) Obtención del Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄ vía cristalización hidrotérmica y sol-gel usando agentes formadores de poro respectivamente, estableciendo las condiciones de síntesis óptimas para la obtención de las fases puras y evaluando el efecto que tienen las diferentes rutas de síntesis en las características estructurales y morfológicas de los absorbentes y en la eficiencia y velocidad de absorción de CO₂.
- 2) Modificación estructural del ortosilicato de litio Li₄SiO₄ a través de la obtención de diferentes soluciones sólidas con fórmula general Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ y Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O₄ por reacción de estado sólido y molienda reactiva,
- 3) Estudiar el efecto de la incorporación de defectos estructurales puntuales en la velocidad y eficiencia de absorción de CO₂.
- 4) Obtención de la fase Li₄SiO₄ porosa utilizando la técnica de sol-gel y secado por aspersión, usando esferas poliméricas monodispersas con tamaños en un intervalo de 100 - 1000 nm como agentes formadores de poro.
- 5) Determinar la importancia de otras variables en la sorción química de CO₂, como son, la incorporación de vapor de agua en el flujo gaseoso para las pruebas de absorción, estableciendo su efecto en la cinética del proceso.

I. Estado del Arte

1.1. Generalidades

En términos generales, el calentamiento global es referido a un aumento en la temperatura del globo terrestre, que ha dado lugar a la problemática actual del cambio climático. El calentamiento global es un fenómeno multifactorial, sin embargo es fuertemente influenciado por actividades de origen antropogénico, específicamente, la emisión de gases invernadero a la atmósfera [1].

La concentración de estos contaminantes en la atmósfera se ha incrementado como resultado de la actividad industrial humana. Los principales gases de efecto invernadero son dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y diferentes compuestos halogenados. Entre estos gases, el CO_2 es el contaminante que contribuye directamente y en mayor medida a los problemas antes mencionados, pues es producido en cualquier proceso que involucre la quema de combustibles fósiles; tales como la producción de electricidad y la industria del transporte. De hecho, se estima que en el periodo comprendido del año 1995 a 2005 las emisiones globales de CO_2 se han incrementado en aproximadamente 1.4% anual [1], lo cual equivale a un aumento en la concentración de CO_2 atmosférico de alrededor de 1.9 ppm por año [2].

Un ejemplo más claro de la magnitud del problema es que la concentración de CO_2 atmosférico en 2005 (379 ppm) fue estimada como un 35% mayor a la concentración de este gas hace 150 años. Estos cambios en la química de la atmósfera, han dado como resultado un incremento en la temperatura promedio de la superficie terrestre de alrededor de 0.7 °C en los últimos 100 años [3].

Aunado a lo anterior, y dado que en las próximas décadas los combustibles fósiles continuarán siendo la principal fuente de energía, se cree que para el año 2050 la concentración de CO_2 en la atmósfera podría alcanzar concentraciones alarmantes del orden de 550 ppm [4]. Por ello, se hace imperativo el tomar acciones para controlar la emisión de gases invernadero a la atmósfera y prevenir de este modo una desestabilización peligrosa del sistema climático.

1.2. Alternativas para mitigar las emisiones de CO₂

Entre las diferentes alternativas para la reducción de la concentración de CO₂ atmosférico, se pueden mencionar las siguientes [1,5]:

- Hacer más eficiente la producción energética y consumo de energía.
- Desarrollo y uso de fuentes energéticas limpias (celdas de combustible, celdas solares, energía nuclear, etcétera).
- Reducción de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera por medios naturales (programas de reforestación y/o reducción de la deforestación).
- Separación y uso del CO₂ en la fabricación de combustibles y otros compuestos químicos.
- Captura y posterior uso o confinamiento de CO₂.

No obstante cabe mencionar, que las primeras dos alternativas involucran no solo fuertes aspectos tecnológicos, sino que también aspectos económicos y sociales. Por otra parte, las alternativas restantes, pueden considerarse como alternativas viables, especialmente a corto y mediano plazo mientras se lleva a cabo la transición hacia el desarrollo y uso de fuentes energéticas ambientalmente más amigables.

1.2.1. Captura y posterior uso o confinamiento de CO₂

Como se menciona anteriormente, la captación y posterior uso o almacenamiento de dióxido de carbono constituyen una medida viable para la mitigación de emisiones y estabilización de las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero. El proceso consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y su posterior uso como reactivo en diversos procesos industriales como por ejemplo en la síntesis de metanol, dimetil-carbonato y ácido fórmico [1,5]; o bien su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo. En este último caso, el CO₂ sería comprimido y transportado para ser confinado en formaciones geológicas o en el océano.

Es importante mencionar que los procesos de captura de CO₂ basados en el uso de absorbentes sólidos son especialmente factibles para el tratamiento en fuentes emisoras fijas y de grandes dimensiones como es el caso de las plantas generadoras de energía eléctrica, la industria de la producción de cemento, refinerías, industria siderúrgica e industria petroquímica, entre otras [1-8]. Actualmente, ya se están llevando a la práctica aplicaciones de captura y/o separación de CO₂ en plantas industriales de gran magnitud, en particular en centrales de refinamiento de gas natural e instalaciones de producción de amoníaco; sin embargo, hasta la fecha, la captación de CO₂ no se ha aplicado en grandes centrales eléctricas (por ejemplo, de 500 MW).

Dependiendo del proceso industrial en particular o de las características de la central eléctrica de que se trate, hay tres métodos principales para captar el CO₂ generado:

- a) Los sistemas de captación posterior a la combustión o *postcombustión*, en donde se separa el CO₂ de los gases de combustión producidos por la quema del combustible fósil primario (carbón, gas natural, petróleo) en el aire, por lo que normalmente, estos flujos de gas de combustión tienen como componente principal nitrógeno (del aire).
- b) Los sistemas de captación previa a la combustión o *precombustión*. En este caso se procesa el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla gaseosa que consiste principalmente en monóxido de carbono e hidrógeno (llamado gas de síntesis). Posteriormente, se produce hidrógeno y CO₂ mediante la reacción del monóxido de carbono con el vapor en un segundo reactor (reactor de conversión). Entonces, la mezcla resultante de hidrógeno y CO₂ puede separarse en un flujo de gas de CO₂ y un flujo de hidrógeno. Si el CO₂ es almacenado, el hidrógeno será un producto energético sin carbono que podrá ser usado para la generación de energía eléctrica.
- c) Los sistemas de combustión de oxígeno-gas u *oxicombustión*. En este caso, se utiliza oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario, obteniéndose como producto, un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO₂ (más del 80% en volumen). Entonces, el vapor de agua es sustraído mediante el enfriamiento y la compresión del flujo gaseoso.

En algunos casos es necesario un tratamiento ulterior del gas de combustión para extraer los contaminantes atmosféricos y los gases no condensados (como el nitrógeno) del gas de combustión antes de transportar el CO₂ a su lugar de almacenamiento. El uso de los sistemas de combustión de oxígeno-gas como un método de captación de CO₂ en calderas, está en estudio.

En la figura 1.1 se muestra un diagrama esquemático de los principales procesos y sistemas de captación. Todos ellos requieren una fase de separación del CO₂, H₂ u O₂ de una mezcla de gases (como el gas de combustión, el gas de síntesis, el aire o el gas natural sin refinar). Estas fases de separación pueden llevarse a término por medio de membranas, absorbentes sólidos o mediante separación criogénica. La elección de una tecnología de captación específica es determinada, en gran parte, por las condiciones del proceso en que deba aplicarse.

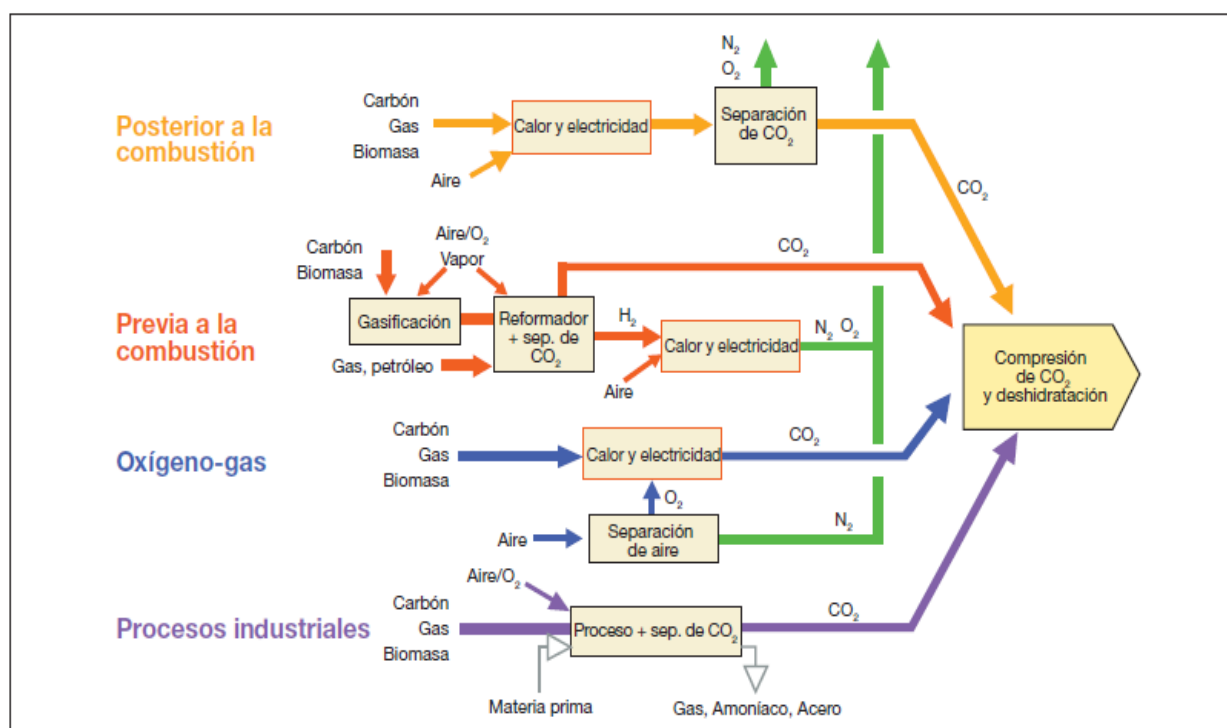


Figura 1.1. Diagrama esquemático de los principales procesos y sistemas de captación de CO₂.

1.3. Materiales usados para la separación y/o absorción de dióxido de carbono

Las diferentes tecnologías para la captura de CO₂, principalmente en sistemas de precombustión y postcombustión, usan absorbentes en fase líquida, membranas poliméricas, sistemas biológicos mediante el uso de enzimas, materiales híbridos (*metal organic frameworks* o MOFs), membranas y absorbentes sólidos [6]. Entre estos últimos, los materiales cerámicos han sido utilizados satisfactoriamente en sistemas de precombustión, tal es el caso de las membranas de separación (zeolitas y SiO₂ mesoestructurado) y en sistemas de postcombustión como materiales absorbentes (CaO, MgCO₃-CaCO₃) [1-22].

No obstante lo anterior, este tipo de tecnologías aún presenta ciertas limitantes para su aplicación a gran escala, entre las cuales se pueden mencionar su baja capacidad de absorción, la necesidad de utilizar sistemas a alta presión para llevar a cabo el proceso de absorción, cambios dimensionales considerables del material absorbente o la degradación térmica y química de los materiales.

En lo que respecta a las investigaciones existentes enfocadas al estudio de la separación selectiva del CO₂ mediante el empleo de cerámicos (espinelas) o poliméricos en forma de membranas; el punto clave para realizar el control de CO₂ emitido, es su extracción de la mezcla de gases producido durante el proceso de combustión. En este sentido, hay básicamente dos problemas a resolver. Primero, el CO₂ y el nitrógeno (N₂) son dos de los principales gases producidos en muchos procesos de combustión y estos dos gases tienen tamaños cinéticos similares, lo que dificulta su separación. El segundo problema a resolver es que los gases producidos durante la combustión se generan a temperaturas muy altas, por lo cual, hay que enfriar los gases antes de poder usar cualquier proceso de separación [6,11].

1.4. Fundamentos de la captura de dióxido de carbono en materiales cerámicos

Según la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), el término **adsorción** ha sido definido como el enriquecimiento de uno o más componentes en la región comprendida entre el volumen de dos fases; es decir, una interfase que por lo general es sólido-líquido o sólido-gas. En este mismo contexto si el fenómeno implica la penetración del fluido en el volumen del sólido el término correcto es **absorción**. En otras palabras, la adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen [23].

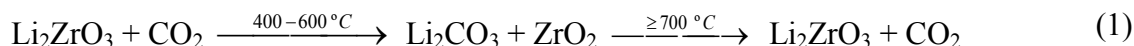
Otros términos relacionados son la adsorción física o **fisisorción** y la adsorción química o **quimisorción**. El primero de ellos se refiere a la adsorción que no involucra enlace químico, o bien que es debida a fuerzas atractivas débiles, generalmente fuerzas de Van der Waals. Por su parte, la quimisorción involucra enlaces químicos o reacciones que dan lugar a la formación de un compuesto distinto sobre la superficie del adsorbente.

Todos estos términos son bien conocidos en diferentes campos de estudio de la química como es el caso de la catálisis. Sin embargo, su uso puede discrepar sutilmente en otros contextos. Por ejemplo en ingeniería ambiental el término absorción suele implicar reacciones preferentemente en sistemas líquido-líquido y líquido-gas.

Dado que la captura de dióxido de carbono en cerámicos involucra la reacción química entre el CO_2 y el absorbente sólido, en el presente texto se hará referencia a los términos quimisorción, absorción y sorción química para describir el proceso.

1.4.1. Mecanismo de captura de CO₂ en materiales cerámicos

En 1998 Nakagawa y Ohashi publicaron un artículo en el cual presentaron un nuevo método de captura de CO₂ [12]. En este trabajo se demostró la utilidad del metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) como un material absorbente de CO₂. Nakagawa y Ohashi encontraron que el Li₂ZrO₃ puede reaccionar reversiblemente con el CO₂, tal y como se muestra en la reacción (1):



Primeramente se presenta la sorción química del CO₂ en el cerámico mediante la producción de carbonato de litio (Li₂CO₃); el proceso ocurre en un intervalo de temperaturas entre 400°C y 600°C. Posteriormente, el CO₂ puede extraerse mediante calentamiento a temperaturas más elevadas, con la subsecuente regeneración del cerámico de litio. A partir de la publicación de este trabajo, se han reportado diversos artículos con otros cerámicos de litio como el Li₆Zr₂O₇ y el Li₄SiO₄ [8-11,22].

En el caso del Li₄SiO₄, la reacción química que se lleva a cabo es la siguiente:



El Li₄SiO₄ presenta una capacidad teórica de absorción química mayor (36.7 % en peso) en comparación con el Li₂ZrO₃ (28.7%) [7,17]; así como también, una cinética de reacción que permite la posibilidad de llevar a cabo el proceso de absorción desde temperatura ambiente y hasta 550 °C, con concentraciones de CO₂ entre 2 y 100% y presiones de $0 < P_{\text{CO}_2} < 20$ atm [6].

En la figura 1.2a, se muestra el cambio en los valores de la energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura y una presión parcial de CO₂ de 1 atm, para las reacciones (1) y (2). Los valores negativos de energía indican que las reacciones se llevan a cabo de izquierda a derecha; es decir, se realiza el proceso de absorción de CO₂.

De igual manera en la figura 1.2a se muestra la temperatura de equilibrio ($\Delta G=0$) para ambas reacciones, la cual es menor para la reacción de CO_2 con Li_4SiO_4 (710 °C), indicando que el proceso regenerativo de este material (desorción) se efectuará a menor temperatura que en el caso del metazirconato de litio.

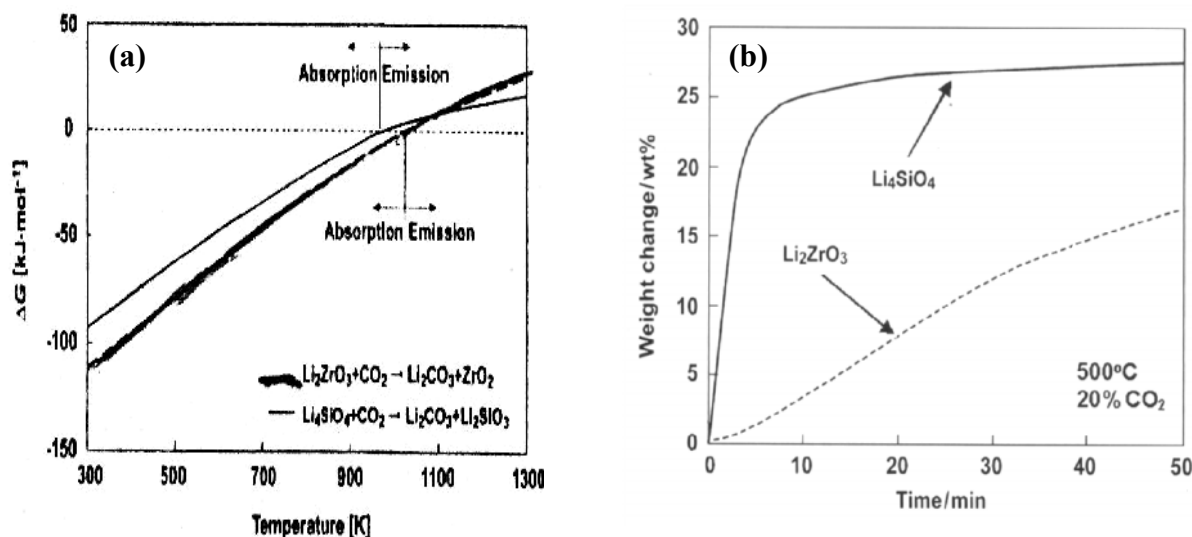


Figura 1. 2. (a) Cambios en la Energía libre de Gibbs de la reacción de absorción de CO_2 en Li_4SiO_4 en función de la temperatura y (b) termogramas (ATG) obtenidos a 500 °C en atmósfera de 20% CO_2 [17,24].

Por otra parte, en la figura 1.2b se muestran los resultados de la evaluación de la captura de CO_2 mediante análisis termogravimétrico isotérmico a 500°C para ambos materiales, donde los incrementos en el peso corresponden a la absorción de CO_2 . Como puede observarse, la velocidad de absorción es mayor en el caso del ortosilicato de litio.

Finalmente, la reversibilidad de la reacción puede corroborarse analizando los productos de la reacción en las diferentes etapas del proceso [25]. En la figura 1.3, se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a: (a) El material original (Li_4SiO_4). En este caso, también están presentes ciertas cantidades de las fases de metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y carbonato de litio (Li_2CO_3), que pueden ser atribuidas a la absorción incipiente de CO_2 , posiblemente atmosférico, (b) Las fases Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 , obtenidas al completarse la reacción del absorbente con el CO_2 y finalmente (c) nuevamente la fase de Li_4SiO_4 , después de la regeneración del absorbente mediante calcinación a 1000 °C.

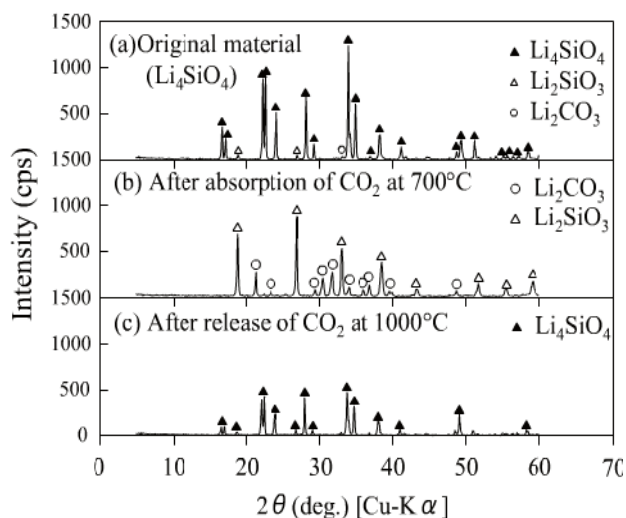


Figura 1.3. Difractogramas de rayos X correspondientes a: (a) El material original (Li_4SiO_4) previo al proceso de absorción, (b) productos de la reacción con CO_2 y (c) regeneración del material absorbente (Li_4SiO_4) [25].

1.4.2. Modelos físicos de los mecanismos de reacción

En lo que respecta al mecanismo de reacción por el cual se presenta el fenómeno de absorción en este tipo de materiales cerámicos se han propuesto varios modelos [12,17, 20, 26]. Uno de ellos, el correspondiente al Li_2ZrO_3 , se representa esquemáticamente en la figura 1.4, J. Ida [20,27] propone un modelo de formación de doble capa de productos y núcleo no reaccionado que se encoge.

En resumen, en la primera etapa del proceso, a temperaturas de $\sim 400\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ las moléculas de CO_2 reaccionan con la superficie del metazirconato de litio para formar la capa más externa de carbonato de litio (Li_2CO_3) (figura 1.4a y 1.4b), y paulatinamente una capa intermedia de zirconia (ZrO_2) por efecto de la difusión del litio y formación y crecimiento de la capa de carbonato (figura 1.4b). Posteriormente el proceso de absorción continúa por la difusión de las moléculas de CO_2 a través de la capa de Li_2CO_3 hacia el interior de la partícula y la difusión de iones Li^+ y O^{2-} a través de la capa de ZrO_2 hacia el exterior.

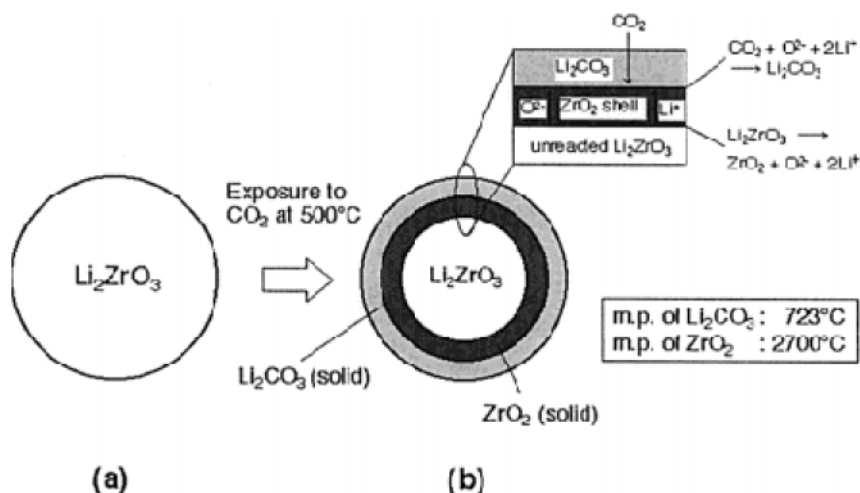


Figura 1.4. Modelo de la absorción de CO₂ en el Li₂ZrO₃. [20,27].

Otros mecanismos de reacción similares han sido propuestos para el Li₂ZrO₃ y en general para otros absorbentes de litio tales como el Li₄SiO₄ [17,22] y el Li₆Zr₂O₇ [13]. De manera similar al zirconato de litio, el modelo físico que describe la absorción de CO₂ en Li₄SiO₄ consta de dos etapas [17,22]. En la primera de ellas tiene lugar la quimisorción de CO₂ en la superficie de las partículas, dando lugar a la formación de una capa de la fase Li₂CO₃ a partir del litio presente en el material. Posteriormente, una vez que la capa de carbonato está completamente formada, el elemento alcalino difunde hasta la superficie para seguir reaccionando con el CO₂ presente en la atmósfera. Generándose así, al completarse la reacción, estructuras tipo núcleo-coraza o *core-shell*, con un núcleo constituido de Li₂SiO₃ (ver figura 1.5 y ecuación 2).

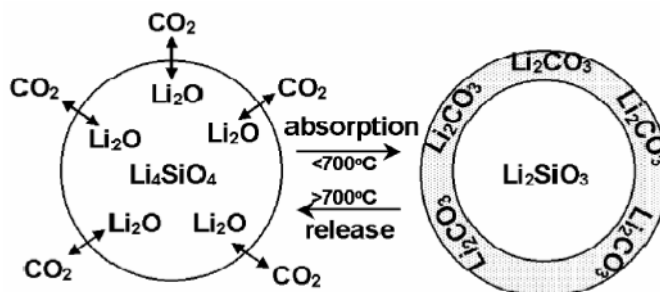


Figura 1.5. Modelo de la absorción de CO₂ en el Li₄SiO₄ [17].

Tomando como ejemplo el caso del Li_2ZrO_3 , H. Pfeiffer [26] propone un modelo de formación de solo una capa de productos y núcleo no reaccionado que se encoge; a diferencia del modelo propuesto por J. Ida, H. Pfeiffer considera que la capa de exterior de productos se compone precisamente de una mezcla de ambos productos, ZrO_2 y Li_2CO_3 considerando la reacción (1). Paso a paso el proceso se describe como sigue. En la primer etapa, (figura 1.6a), tiene lugar la quimisorción de la fase gaseosa en la superficie del sólido, en esta etapa inicial, la cinética se ve influenciada por las características de la interfase sólido-gas; es decir, se ve influenciada por las características microestructurales del sólido. Las moléculas de CO_2 quimisorbidas reaccionan con el litio disponible en la superficie formando una capa externa constituida por una mezcla del carbonato de litio y zirconia (o el óxido residual considerando un sistema diferente).

El crecimiento de la capa externa de Li_2CO_3 continúa por la difusión del Li^+ hacia la superficie. La difusión ocurre por movimiento de defectos a través del cristal, principalmente vacancias. La difusión ocurre en ambas fases, es decir, el límite del núcleo sin reaccionar (Li_2ZrO_3) y la capa de productos (figura 1.6b). En este modelo también se toman en consideración la presencia de cambios microestructurales, tales como la formación de superficie de fractura por efecto de los cambios dimensionales que experimenta el material al transcurrir la reacción.

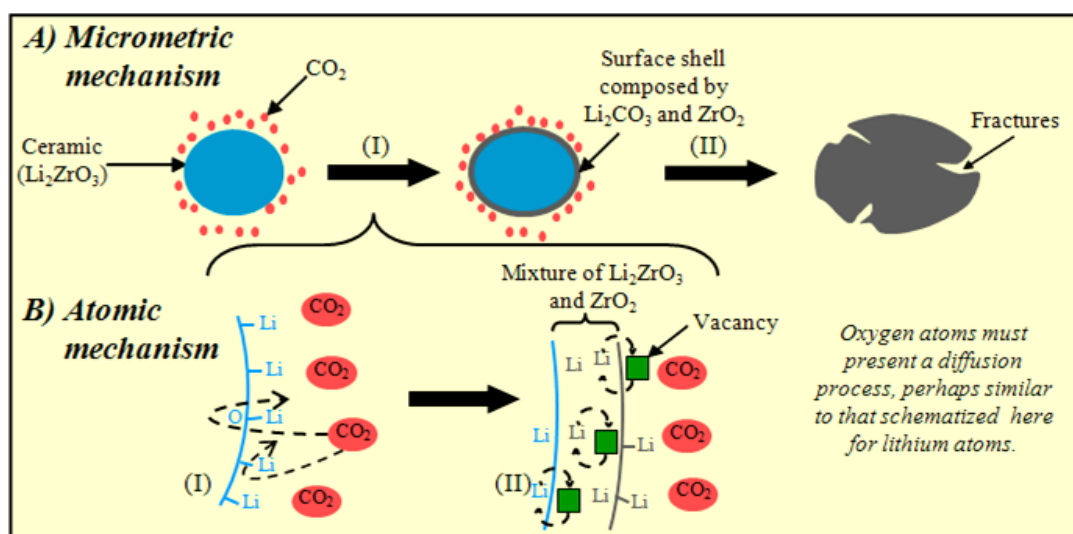


Figura 1.6. Modelo de la absorción de CO_2 en el Li_2ZrO_3 . [26].

1.4.3. Ventajas de los absorbentes cerámicos de litio

Además de su potencial aplicación en procesos de captura de CO₂ a alta temperatura, otra de las principales ventajas que presenta este tipo de materiales es la posibilidad de ser utilizado en procesos regenerativos.

K. Nakagawa y T. Ohashi [12] realizaron cálculos termodinámicos del cambio en la energía libre de Gibbs para la reacción de absorción de CO₂ por el Li₂ZrO₃ (ecuación 3).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - RT \ln (p_{CO_2}) \quad (3)$$

Donde:

ΔH es el cambio en entalpia, T temperatura absoluta, ΔS cambio en entropía y (p_{CO_2}) es la presión parcial de CO₂.

En la figura 1.7, se muestran los valores graficados de ΔG en función de la temperatura y p_{CO_2} . Los valores negativos indican la formación del Li₂CO₃, y los valores positivos indican la reversibilidad de la reacción dependiendo de la temperatura y p_{CO_2} , ambos procesos corresponden a las zonas oscuras en la gráfica.

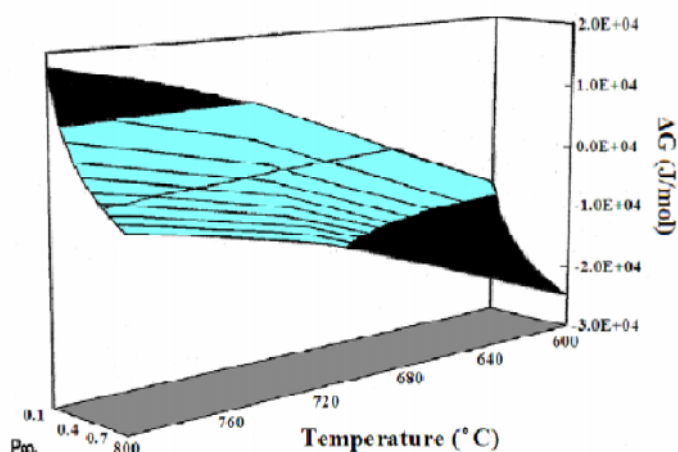


Figura 1.7. Valores de ΔG considerando ecuaciones 1 y 3 [12].

Este mismo comportamiento fue estudiado en el Li_4SiO_4 . M. Kato y colaboradores [17] realizaron estudios del proceso de absorción-desorción en pruebas multiciclo utilizando como absorbente Li_4SiO_4 con adiciones del 2 al 5% en peso de Li_2ZrO_3 en una atmósfera de 20 % CO_2 a 600 °C. Los resultados obtenidos mostraron que el material conserva alrededor del 90% de su capacidad de absorción máxima aún después de 50 ciclos.

Otras de las ventajas que en principio presenta este tipo de sistemas se basan en el hecho de que la reacción de absorción del CO_2 se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas, por lo cual, el proceso de enfriamiento de los gases de chimenea, en el caso de un sistema de postcombustión, no es necesario o se ve reducido de manera significativa.

En base a lo mencionado anteriormente, el empleo de diferentes cerámicos de elementos alcalinos como materiales absorbentes puede presentar una nueva y mejor opción para la captura de CO_2 . Sus características sugieren su potencial aplicación para el control de emisiones de CO_2 en plantas generadoras de energía eléctrica.

1.5. Diseño y fabricación de absorbentes cerámicos de litio

Entre las diferentes investigaciones realizadas hasta el momento, son pocas las enfocadas al estudio de nuevas rutas de síntesis que permitan la obtención de absorbentes con características tales, que mejoren el desempeño de dichos materiales en cuanto a capacidad, velocidad y eficiencia de absorción se refiere [8, 19, 28]. Algunos de los reportes se revisan a continuación.

1.5.1. Efecto de las características microestructurales: porosidad y tamaño de partícula

En la tabla 1.1 se muestran las características de diferentes cerámicos de litio reportados como potenciales absorbentes. En el caso de los silicatos, se ha obtenido la fase pura de Li_4SiO_4 por reacción de estado sólido, constituida por polvos con tamaños de partícula $\geq 5 \mu\text{m}$. Sin embargo, de manera general las características morfológicas y texturales obtenidas en estos materiales poco favorecen el proceso de absorción; ejemplo de lo anterior, son los valores de superficie específica pequeños ($\leq 2 \text{ m}^2/\text{g}$) que se obtienen por métodos de síntesis convencionales de reacción de estado sólido.

Tabla.1.1. Características de diversos materiales cerámicos de litio propuestos como absorbentes.

Autor	Método de síntesis por reacción al estado sólido	Fases Obtenidas	Características Morfológicas y texturales	
			S_{BET} m^2g^{-1}	Tamaño partícula (μm)
M. Escobedo ^[8]	$SiO_2 + Li_2CO_3$	Li_4SiO_4 $Li_4Si_2O_5$	< 1	5-20
C.C. Chang ^[21]	$SiO_2 + LiOH$ $SiO_2 + LiNO_3$	Li_4SiO_4	< 2	1-5 5-50
H. Pfeiffer ^[13]	$ZrO_2 + LiCO_3$	Li_6ZrO_7	---	5-20
J. Ida ^[10]	$ZrO_2 + LiCO_3$	Li_2ZrO_3 Li_6ZrO_7	0.5	1-10
R. Xiong ^[20]	$ZrO_2 + LiCO_3 + KCO_3$	$Li_{2-x}K_xZrO_3$	0.42-0.69	10-45

En un reporte reciente, realizado por J. Venegas y colaboradores [22] acerca de la cinética y los fenómenos involucrados en las diferentes etapas del proceso de absorción de CO_2 por Li_4SiO_4 (sorción química y difusión de litio), se demostró cualitativa y cuantitativamente que la etapa limitante de proceso es la difusión de litio (ver apartado 1.4.2.). En su estudio, Venegas preparó materiales de ortosilicato de litio por diferentes rutas de síntesis, incluyendo, reacción al estado sólido y vía síntesis química por coprecipitación, obteniendo polvos puros de Li_4SiO_4 con diferentes tamaños de partícula de 3 y 36 μm . Posteriormente, se llevo a cabo un análisis isotérmico de la absorción de CO_2 en estos materiales (figura 1.8), y el correspondiente estudio cinético del proceso, ajustando los datos experimentales a un modelo de doble exponencial, ecuación 4:

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \quad (4)$$

Donde, y representa el porcentaje en peso de CO_2 absorbido, x es el tiempo, k_1 (quimisorción directa en superficie) y k_2 (quimisorción controlada por procesos difusivos) son las constantes exponenciales; A y B son los factores preexponenciales, y C es la ordenada al origen.

Venegas observó que existían cambios en los requerimientos energéticos para las diferentes etapas involucradas en el proceso.

Las energías de activación calculadas para las partículas de 36 μm fueron de 61.4 y de 36.4 kJ/mol para los procesos de quimisorción directa y quimisorción controlada por procesos difusivos respectivamente. Por otro lado, las mismas energías de activación calculadas para las partículas finas (3 μm) fueron de 20.9 y 12.2 kJ/mol, respectivamente.

La disminución en los requerimientos energéticos fue explicada en términos de una mayor reactividad de las partículas más finas. Esto es, al existir una mayor cantidad de litio en superficie y una variación en la presión de vapor como resultado del incremento en los límites de grano y puntos triples entre granos.

En la figura 1.8, se presentan los valores extrapolados a tiempos mayores de 80 horas, observándose que en el caso de las partículas finas teóricamente se supera el valor de la capacidad máxima de absorción del ortosilicato de litio. Lo anterior sugiere que el proceso de absorción continúa mediante la reacción del metasilicato de litio Li_2SiO_3 , mostrada a continuación en la reacción 6.

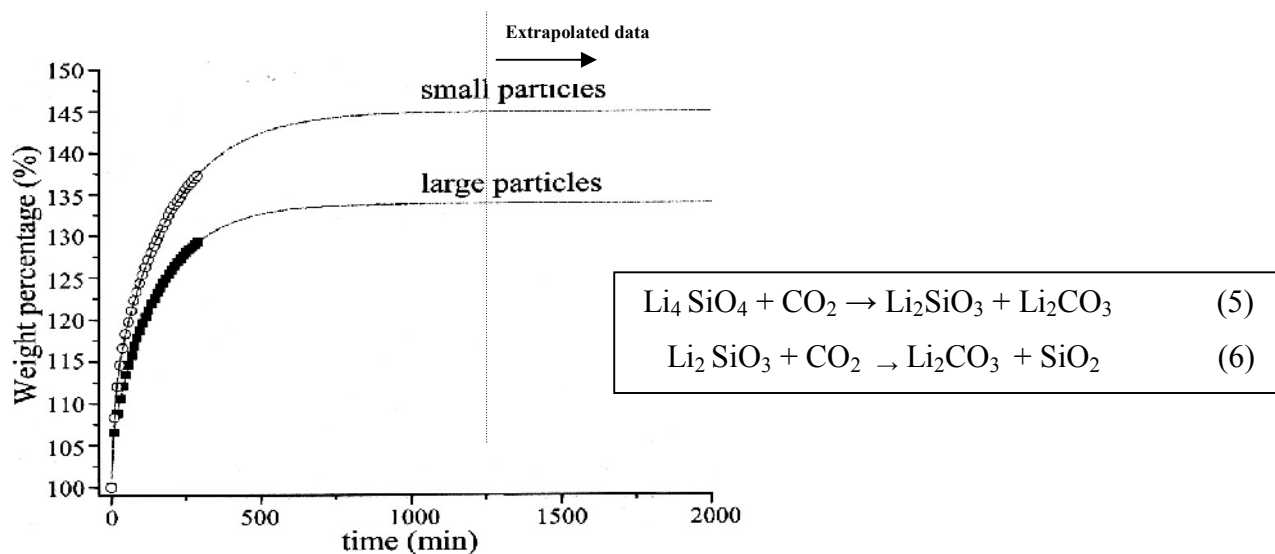


Figura 1.8. Isotermas de absorción de CO_2 en polvos de Li_4SiO_4 de diferentes tamaños de partícula [22].

Con base en lo anterior, queda claro que la eficiencia del proceso de absorción puede incrementarse, por una parte, favoreciendo el proceso de difusión o bien, fabricando materiales con microestructuras y características texturales que promuevan el proceso de quimisorción.

Desde este punto de vista, la porosidad del sólido absorbente es un factor muy importante en lo que respecta a su reactividad e interacciones físicas en el sistema heterogéneo sólido-gas.

Actualmente existe un gran número de publicaciones que plantean novedosas rutas de síntesis para la obtención de materiales con tamaño, distribución y morfología de poros controlada. De hecho, el diseño de materiales porosos ha emergido como un área de interés científico y tecnológico en donde los cerámicos tienen un excelente potencial en diversas aplicaciones tales como absorbentes y membranas para la separación de gases [29-35].

La fabricación de absorbentes cerámicos con microestructura porosa podría en teoría presentar ciertas ventajas como el incremento del área específica del absorbente, la reducción de problemas difusionales de la fase gaseosa a través del sólido, la fabricación de componentes más ligeros y la disminución de los cambios dimensionales inherentes a la reacción; esto último considerando que los productos de la reacción de absorción podrían ocupar el volumen de poro.

En la figura 1.9 se esquematizan tres opciones; (a) la fabricación de un absorbente poroso, (b) la fabricación de un sustrato poroso térmica y químicamente estable donde el material absorbente (fase activa) puede ser depositado en la superficie y (c) la fabricación de un sólido compuesto poroso en donde se tenga una fase activa (absorbente) disperso en una matriz de material sustrato.

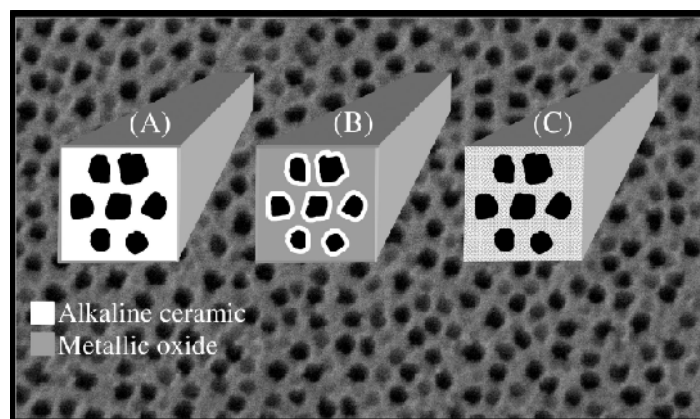


Figura 1.9. Representación esquemática de diferentes microestructuras porosas que podrían beneficiar el desempeño de los absorbentes: (a) absorbente poroso, (b) absorbente depositado en un soporte poroso y (c) compuesto absorbente poroso [26].

El presente trabajo de investigación plantea el uso de las metodologías de síntesis química por sol-gel y cristalización hidrotérmica de Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 , y aunado a esto, el uso de agentes formadores de poro para la generación de estructuras porosas.

De esta manera, y en contraste con los métodos convencionales de reacción al estado sólido, se tiene la posibilidad de obtener materiales cristalinos constituidos por polvos ultrafinos, homogéneos en composición [35-44] y área específicas grandes que presenten una mayor eficiencia y velocidad de absorción CO_2 .

1.5.2. Efecto de las características estructurales

Las investigaciones realizadas por K. Nakagawa y T. Ohashi [12] acerca del metazirconato de litio, (ver sección 1.4) corresponden al estudio de la fase monoclinica del Li_2ZrO_3 . Posteriormente, Ochoa-Fernández y colaboradores, publicaron sus estudios sobre la capacidad de captura de CO_2 de la fase tetragonal del Li_2ZrO_3 [45-49], la cual resultó ser una fase más reactiva al bióxido de carbono. De hecho, la fase tetragonal del zirconato presentó una eficiencia del 76.6 % contra un 22-35% de la fase monoclinica.

Otro zirconato alcalino que ha sido propuesto como posible absorbente de CO_2 es el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) [14, 50, 51]. En términos generales, el Na_2ZrO_3 presenta una eficiencia y velocidad de absorción mayores que el Li_2ZrO_3 . Las diferencias observadas en ambos materiales son atribuidas a sus respectivas estructuras cristalinas y entonces, a la movilidad de los átomos de litio o sodio en dichas estructuras. A diferencia del Li_2ZrO_3 que presenta una estructura más densa, el zirconato de sodio posee una estructura tipo laminar a través de la cual se facilita el movimiento de los átomos de Na (figura 1.10).

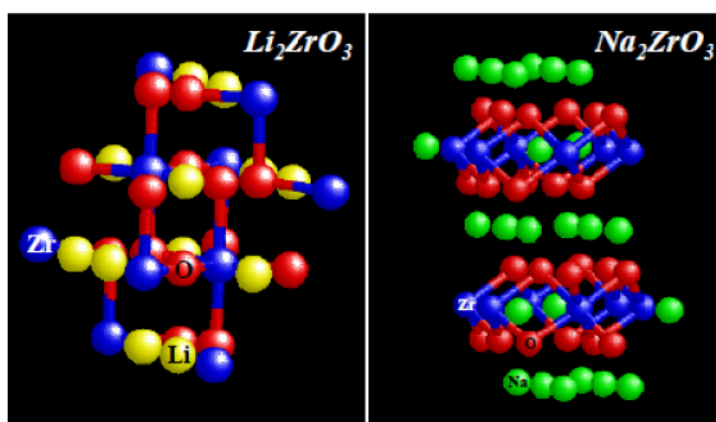


Figura 1.10. Modelo de las estructuras cristalinas correspondientes al Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 . Los átomos se representan como esferas rígidas: zirconio (azul), oxígeno (rojo) litio (amarillo) y sodio (verde).

Por su parte, Palacios-Romero y colaboradores [52], sintetizaron una serie de compuestos no estequiométricos con base en el cuprato de litio con fórmula general $\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$.

Este tipo de cerámicos poseen una estructura tipo laminar que le confiere la capacidad de aceptar una cantidad considerable de exceso de litio ($0 \leq x \leq 0.5$), el cual permanece estable en la estructura. Así, a través de su modificación química, se logró mejorar la capacidad de absorción del material.

En este mismo sentido, L. Mejía [53] y colaboradores, proponen la modificación estructural del Li_4SiO_4 por medio de la incorporación de Na como dopante, y entonces la formación de las soluciones sólidas con fórmula general $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$ con valores $0.0 \leq x \leq 0.2$. Mejía observó un incremento importante en la eficiencia y velocidad de absorción de CO_2 . Al aplicar el modelo de doble exponencial en el cálculo de los parámetros cinéticos (ver sección 3.5.a.), los valores de las constantes de velocidad de los procesos de quimisorción directa en superficie (k_1) y quimisorción controlada por procesos difusivos (k_2) fueron estimados como 3.3×10^{-4} y $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para el caso del Li_4SiO_4 y 2.23×10^{-3} y $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para el caso del $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$ respectivamente.

En otras palabras, las constantes de velocidad para ambos procesos (k_1 y k_2) se vieron modificados en un orden de magnitud por efecto del dopaje.

En conclusión, dado que en los diferentes modelos los procesos difusivos han sido claramente identificados como la etapa limitante de la reacción de absorción, es imperativo el realizar estudios detallados acerca del efecto de modificaciones estructurales que promuevan la difusión del elemento activo en el material y de esta manera incrementar la cinética del proceso de absorción.

1.5.3. Otros factores que afectan la reacción

Hasta este momento, se han mencionado las diferentes vertientes que se han seguido para el desarrollo de materiales absorbentes de CO_2 a altas temperaturas; en su mayoría, estos estudios se basan en los diferentes modelos físicos y mecanismos de reacción propuestos para la absorción del CO_2 en materiales cerámicos. Sin embargo, además de las características estructurales y microestructurales de los absorbentes, otras consideraciones importantes de mencionar son las variables que se tendrán durante el proceso de captura; es decir, el efecto de la temperatura y presión parcial de CO_2 , así como la presencia de otros compuestos en el efluente gaseoso. Por ejemplo, la composición típica de los gases de chimenea en una central eléctrica es de cerca del 13% de bióxido de carbono, 73% de nitrógeno, 10% de vapor de agua, 3% de oxígeno y 1% de otros contaminantes [6,10,11]. Por lo tanto, el estudio de la presencia de estas especies también debe ser tomado en consideración.

1.5.4. Nuevos materiales cerámicos absorbentes para captura de CO₂

Como se explicó en la sección 1.4.2 y 1.5.2, la difusión de litio ha sido identificada como la etapa limitante en el proceso de captura CO₂ en absorbentes cerámicos de litio. Es por ello que la difusión constituye un factor determinante para el diseño y fabricación de absorbentes cerámicos de litio que presenten una cinética de absorción que permita su uso a gran escala. En este sentido, dado que las propiedades de conductividad de este tipo de materiales han sido ampliamente estudiadas para el diseño y fabricación de conductores iónicos [54-55], lo anterior se puede tomar como una excelente referencia para la identificación y diseño de nuevos materiales que pueden ser aplicados en la captura y/o separación eficiente de CO₂.

En la figura 1.11 se muestra la conductividad iónica de diferentes compuestos de litio en función de la temperatura [56]. Tomando como referencia el caso del Li₄SiO₄ (figura 1.11(4)) que de hecho es un cerámico cuya capacidad de absorber CO₂ ha sido verificada, esta información sugiere el potencial de una variedad de materiales para ser usados como absorbentes en un intervalo amplio de temperaturas.

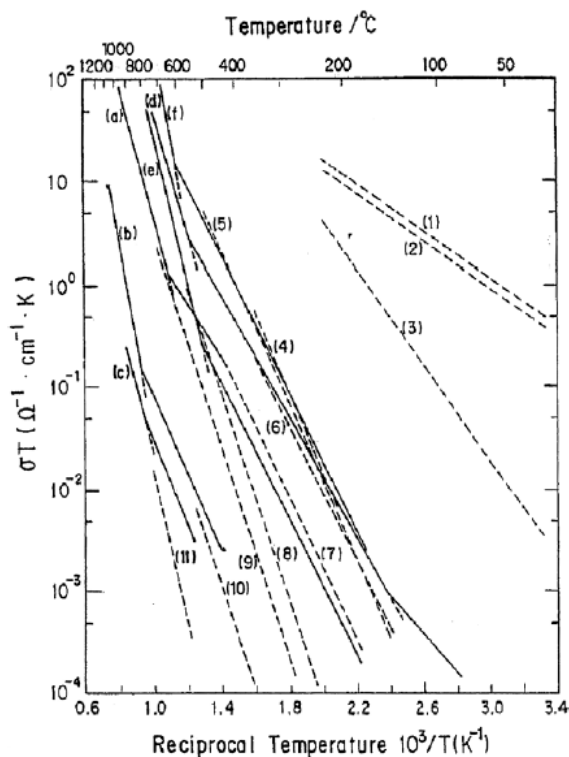


Figura 1.11. Conductividad de diferentes compuestos de litio: (a) Li₂O; (b) Li₂SiO₃; (c) c-LiAlO₂; (d) Li₈ZrO₆; (e) Li₄ZrO₄; (f) Li₈PbO₆; (1) Li₃N; (2) Li₃N; (3) Li₃N; (4) Li₄SiO₄; (5) LiAlSiO₄; (6) Li₂O; (7) Li₅AlO₄; (8) LiAlSiO₄; (9) LiAlSi₂O₆; (10) Li₂SiO₃ and (11) Li₂Si₂O₅ [56].

II. Consideraciones Teóricas

La preparación de materiales cerámicos siguiendo rutas de síntesis no convencionales constituye un campo de estudio en el que se desarrolla investigación de manera cada vez más intensa. Lo anterior se debe al hecho de que dichos métodos de síntesis no convencionales constituyen una excelente alternativa a la ruta de síntesis clásica por reacción de estado sólido, especialmente en la fabricación de los denominados cerámicos avanzados, en cuyo caso se hace imperativa la obtención de materiales con características estructurales y microestructurales muy específicas para sus aplicaciones particulares [57-59].

Los fundamentos de los diferentes métodos de síntesis que fueron usados en el presente trabajo para la fabricación de los materiales de estudio son revisados a continuación.

2.1. Cristalización hidrotérmica de materiales cerámicos

La cristalización hidrotérmica se clasifica dentro de los métodos de síntesis química y puede definirse como un proceso en donde las reacciones químicas y la cristalización del material tienen lugar a presiones superiores a la atmosférica en un sistema cerrado. Las fases precursora pueden ser soluciones acuosas, geles o suspensiones [60, 61].

La síntesis hidrotérmica es un proceso heterogéneo donde el sistema se mantiene a temperaturas mayores a 25 °C y presiones mayores a 100 KPa, dando lugar a la cristalización de compuestos anhidros directamente de la fase líquida. Considerando un sistema cerrado, la síntesis se lleva a cabo generalmente a presiones autógenas que corresponden a las presiones de vapor según las temperaturas y volúmenes de trabajo (volumen del reactor o autoclave). Además de los reactivos precursores, se utilizan los llamados agentes mineralizadores, los cuales son aditivos orgánicos o inorgánicos utilizados para el control del pH y la solubilidad de las especies en el sistema.

Un gran número de materiales en forma de polvos o películas pueden ser obtenidos a temperaturas y presiones menores de 200 °C y 1.5 MPa respectivamente, haciendo de este método de síntesis factible para su escalamiento a nivel industrial. Algunos de los materiales cerámicos que han sido preparados por este método incluyen los siguientes: BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, zirconia parcialmente estabilizada, hidroxiapatita, SiO_2 , zeolitas, vanadatos y fosfatos, entre muchos otros [60, 61].

Durante la síntesis hidrotérmica convencional, el proceso de cristalización puede ser dividido en dos etapas, la correspondiente a la disolución y supersaturación del sistema y la subsecuente etapa de cristalización del material [62]. En la primera etapa la disolución del precursor es promovida por las condiciones de temperatura y presión en el sistema, lo cual da lugar a la formación de especies en solución, que son más propensas a reaccionar para dar lugar a la formación de los productos deseados, y que por supuesto, se asume que son fases estables en las condiciones de reacción seleccionadas una vez que la nucleación tiene lugar.

Por ejemplo, la síntesis hidrotérmica de un óxido metálico usando agua como solvente, y sales de los metales como precursores, puede visualizarse como sigue [59]. Al principio del proceso y conforme se incrementa la temperatura del sistema, las sales precursoras reaccionan con el agua para formar hidróxidos metálicos. Posteriormente, cuando se han alcanzado temperaturas más elevadas, los hidróxidos se deshidroxilan formando los correspondientes óxidos metálicos. Esta última reacción se debe a la disminución de la constante dieléctrica del agua y al incremento de la solubilidad del oxígeno en el agua como resultado de las condiciones críticas de la reacción.

Posteriormente, durante la etapa de cristalización, se observa el crecimiento de las partículas formadas por mecanismos de redisolución y reprecipitación. De esta manera se presenta un crecimiento de las partículas de mayor tamaño a partir de aquellas más pequeñas, las cuales son más solubles. Este fenómeno es conocido como *Oswald ripening* [63] y sucede durante la segunda etapa del proceso hidrotérmico. Sin embargo, es importante mencionar la posible nucleación y crecimiento de fases amorfas u otras fases intermedias cinéticamente más favorables previo a la obtención de la fase deseada.

Con base en lo anterior, es claro que en los procesos hidrotérmicos convencionales, la composición de las soluciones precursoras, la temperatura (incluyendo las rampas de calentamiento), la presión, y el tiempo de reacción son las variables de control.

En general, la técnica de cristalización hidrotérmica presenta ciertas ventajas sobre técnicas de síntesis y procesamiento cerámico convencionales y no convencionales, entre ellas pueden mencionarse el buen control de la composición química y morfología, el que representa un método de baja temperatura, pueden obtenerse diversas morfologías tales como polvos, fibras, monocristales, monolitos y recubrimientos.

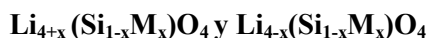
Aunado a lo anterior, los procesos hidrotérmicos son más amigables con el ambiente y demandan consumos energéticos menores al compararlos con aquellos que incluyen operaciones de molienda y procesos de calcinación.

En nuestro, la cristalización hidrotérmica de los silicatos de litio (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3) da la posibilidad de obtener partículas submicrométricas con áreas específicas mayores a las obtenidas por reacción al estado sólido; lo anterior como resultado de eliminar las etapas de calcinación a temperaturas del orden de 800-1000 °C a las cuales se obtienen los compuestos en cuestión.

2.2. Química de defectos: obtención de compuestos no estequiométricos

En el campo de la ciencia de materiales así como en el de otras disciplinas afines, es bien sabido que muchas de las propiedades de los sólidos están relacionadas no solo con la microestructura y la estructura del material, sino también con la presencia de defectos en dicha estructura. Ejemplos de lo anterior son el efecto de la presencia de dislocaciones en el comportamiento mecánico de los metales o bien, la presencia de los límites de grano que modifica las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales. De hecho, de manera general se puede afirmar que la presencia de defectos en la estructura cristalina juega un papel importante en las propiedades físicas y químicas que expone un sólido. Es por ello que la llamada *química de defectos*, constituye una poderosa herramienta para el diseño y fabricación de materiales avanzados con características y propiedades específicas.

2.2.1. Obtención de las soluciones sólidas sustitucionales con fórmula general:



Diferentes soluciones sólidas basadas en la estructura del ortosilicato de litio han sido estudiadas para la fabricación de conductores iónicos con aplicaciones potenciales como electrolitos sólidos para baterías de litio. Los diversos reportes incluyen principalmente la formación de soluciones sólidas base Li_4SiO_4 por la sustitución parcial de Si por diferentes cationes divalentes y trivalentes (B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), o pentavalentes (P^{+5} , As^{+5} , V^{+5}). De manera general los diversos estudios fueron enfocados a la obtención de materiales con mejores propiedades de conductividad iónica de Li^+ [54, 55, 64, 65]. Dos ejemplos de lo anterior son la fabricación de soluciones sólidas base Li_4SiO_4 en los sistemas $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A. Khorassani y colaboradores [66] prepararon dos series de soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$, con fórmula general $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ y valores de $0 < x \leq 0.37$ y las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{3+y}\text{V}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ y valores de $0.18 \leq y \leq 0.53$, encontrando en ambos casos un aumento en la conductividad iónica en relación a la conductividad de la fase pura del ortosilicato de litio. En la figura 2.1 se muestran las curvas de Arrhenius de los valores de conductividad en función de la temperatura de las diferentes soluciones sólidas estudiadas por Khorassani. Como puede observarse los mayores valores de conductividad corresponden a las soluciones sólidas. La mayor conductividad se obtuvo en los materiales con composición 40% Li_4SiO_4 - 60% Li_3VO_4 y estructura de la fase γ . De hecho, de acuerdo al diagrama de fases (figura 2.2) las soluciones sólidas con estructura del Li_4SiO_4 pueden obtenerse con composiciones $< 47\%$ Li_3VO_4 .

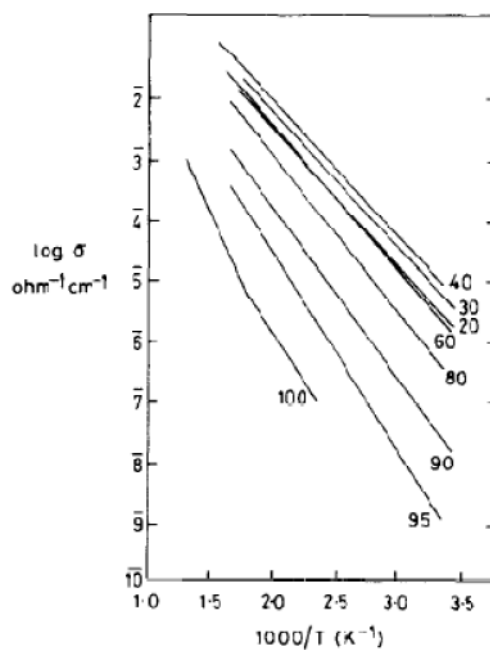


Figura 2.1 Conductividad de diferentes soluciones sólidas del sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$. Los números indican el contenido de Li_4SiO_4 en %mol [66].

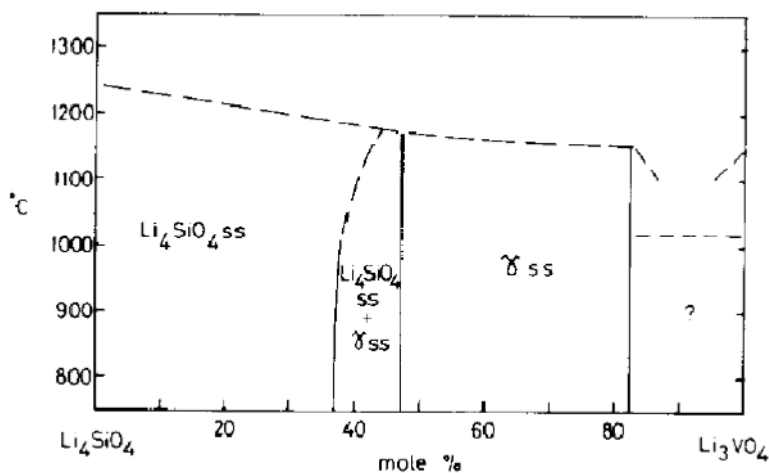


Figura 2.2. Diagrama de fases del sistema Li_4SiO_4 - Li_3VO_4 [66].

De manera similar la sustitución parcial de Si^{4+} por Al^{3+} en la estructura del Li_4SiO_4 modifica las propiedades de conducción de Li^+ en las soluciones sólidas formadas [67-69]. En la figura 2.3 se muestran los valores de conductividad en función de la temperatura de las diferentes soluciones sólidas del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ estudiadas por R.D. Shannon [67]. Como puede observarse los valores de conductividad aumentan por la incorporación de Al^{3+} en la estructura.

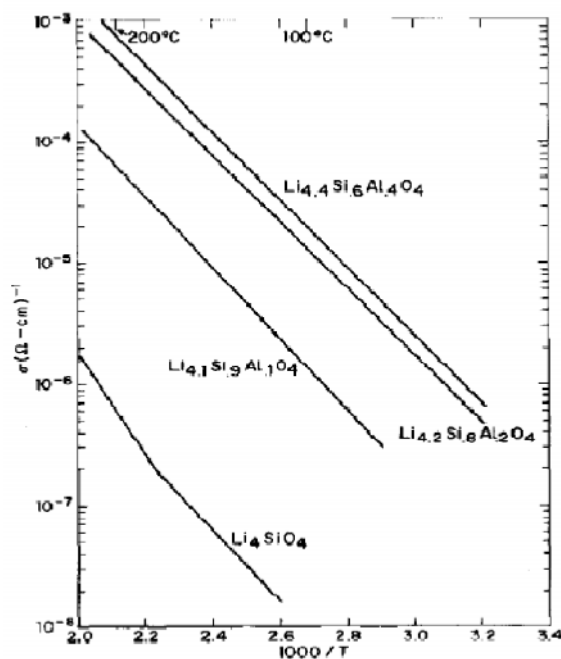


Figura 2.3. Conductividad de diferentes soluciones sólidas del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [67].

Posteriormente K. Jackowska [68] también estudio la conductividad iónica en soluciones sólidas base Li_4SiO_4 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ encontrando dos tipos diferentes de soluciones sólidas; los compuestos con fórmula $\text{Li}_{4+x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ y valores de $0 < x \leq 0.4$ en donde se observó la formación de átomos intersticiales y los compuestos con fórmula $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$ y valores de $0 \leq y \leq 0.06$ con vacancias de Li^+ . En ambos casos se observó un incremento de la conductividad en relación a la conductividad del Li_4SiO_4 . En la figura 2.4 se muestra el diagrama de fases del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

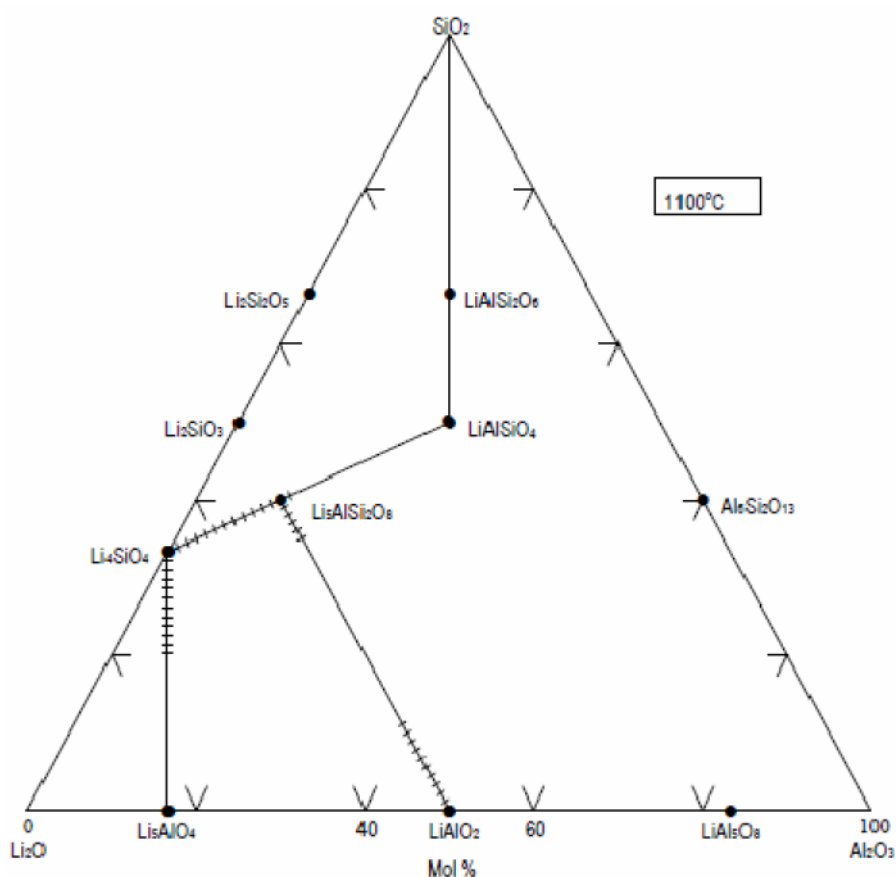


Figura 2.4 Diagrama de fases del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Como se mencionó en el capítulo anterior (sección 1.5.4), las propiedades de conductividad iónica de Li^+ en este tipo de materiales pueden ser tomadas como referencia para la identificación de nuevos materiales que aplicados en la captura de CO_2 , pues poseen características estructurales que promueven el proceso de difusión de litio. De hecho, la conducción iónica y la difusión se pueden relacionar como se muestra a continuación [70].

Como es bien sabido la difusión varía considerablemente en función de la temperatura; es decir, es un fenómeno térmicamente activado; por ello, la variación del coeficiente de difusión puede expresarse en términos de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (7)$$

Donde: R es la constante de los gases, T es la temperatura (K), D_0 es un término constante referido como el factor de frecuencia o factor pre-exponencial y el término E es la energía de activación del proceso de difusión.

Por supuesto habrá que mencionar que la expresión anterior es la expresión más general y que al tratarse de un cristal real es necesario considerar la naturaleza tridimensional del proceso de difusión, las características del movimiento de los átomos durante la difusión; es decir, la distancia de separación entre las posiciones estables que ocupa el átomo al moverse y la barrera energética del movimiento. Estas consideraciones dan lugar a la siguiente expresión:

$$D = g a^2 \nu \exp(-E/kT) \quad (8)$$

Donde: g es un factor geométrico, ν es la frecuencia de vibración de los átomos, a es la separación entre las posiciones estables y k es la constante de Boltzmann.

De manera similar, la conductividad iónica puede visualizarse como un proceso durante el cual los iones saltan desde un sitio estable hasta otro de manera sucesiva, y entonces el proceso puede describirse por ecuaciones similares a aquellas que describen la difusión.

Sin embargo en este caso, el movimiento de los iones no ocurre al azar debido a que está influenciado por la presencia de un campo eléctrico (V) y entonces los iones positivos y negativos se mueven en direcciones opuestas y el campo eléctrico cambia la barrera energética, que será menor si la difusión iónica es en dirección del campo.

Las expresiones que describen la conductividad iónica son las siguientes:

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp (-E/kT) \quad (9)$$

Donde:

$$\sigma_0 = (n \nu a^2 e^2)/k \quad (10)$$

Donde : a es la distancia de separación entre las posiciones estables o distancia de salto, e es la carga del ión, ν es la frecuencia de vibración o frecuencia de salto, k es la constante de Boltzmann y n es el número de especies móviles en el cristal.

Como n depende de la concentración de impurezas, entonces cuando la migración de iones tiene lugar a través del mecanismo de difusión por vacancias se tiene la expresión siguiente:

$$\sigma_v = [(n_v \nu a^2 e)/kT] \exp (-E_v/kT) \quad (11)$$

Cuando la migración de iones tiene lugar a través del mecanismo de difusión por intersticiales se tiene la expresión siguiente:

$$\sigma_i = [(n_i \nu a^2 e)/kT] \exp (-E_i/kT) \quad (12)$$

Combinando las ecuaciones (8) y (9) es posible obtener una expresión que relacione el coeficiente de difusión y la conductividad iónica. Dicha ecuación constituye una forma simplificada de la ecuación de Nerst-Einstein:

$$D = \sigma / [(nz^2 e^2)/(kT)] \quad (13)$$

Donde: $+z$ es la carga del ión.

De igual manera se pueden hacer aproximaciones más exactas considerando factores de correlación para los mecanismos de difusión por vacancias o intersticiales.

Esta expresión indica la posibilidad de estimar los coeficientes de difusión en base a mediciones sencillas de conductividad y por supuesto en el contexto de los absorbentes de CO_2 indica que aquellos materiales que presentan buena conducción iónica en teoría presentarán una buena difusión de Li^+ durante el proceso de absorción.

En este mismo contexto respecto a las propiedades de conductividad iónica de Li^+ que se han estudiado ampliamente, algunas consideraciones termodinámicas relacionadas con la formación de diversas soluciones sólidas y que se han usado para el diseño de conductores iónicos, también se pueden aplicar para la fabricación de nuevos materiales para captura de CO_2 .

V. Thangadurai y W. Weppner [71] proponen la fabricación de conductores iónicos de litio en base a ciertas consideraciones termodinámicas. En su trabajo describen el diseño de soluciones sólidas sustitucionales, intersticiales o bien el dopaje de materiales (incluyendo Li_4SiO_4) con metales cuyo óxido simple presente una energía de formación (ΔG_f) altamente negativa en relación al óxido simple del metal al que sustituye en la estructura. Lo anterior tiene como resultado el incremento de la conductividad iónica de Li^+ . La explicación a este comportamiento es el hecho de que al generarse un enlace más fuerte con el metal dopante las fuerzas de atracción entre los iones de litio y los aniones disminuyen lo cual facilita el movimiento del Li^+ a través de la red cristalina.

En la figura 2.5 se muestran los valores de conductividad iónica de Li^+ de diferentes soluciones sólidas base Li_4SiO_4 con fórmula general $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ donde $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ y Cr . De igual manera la figura 2.5a muestra las energías de formación de los óxidos simples (M_2O_3), por ejemplo Al_2O_3 .

Como puede observarse, el Al_2O_3 tiene una ΔG_f mucho menor (más negativa) que la ΔG_f correspondiente al SiO_2 y efectivamente las soluciones sólidas formadas por sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} presentaron una mayor conductividad iónica.

Como se discutió anteriormente, los materiales que presentan buena conducción iónica de Li^+ en teoría presentarán una buena difusión de Li durante el proceso de absorción.

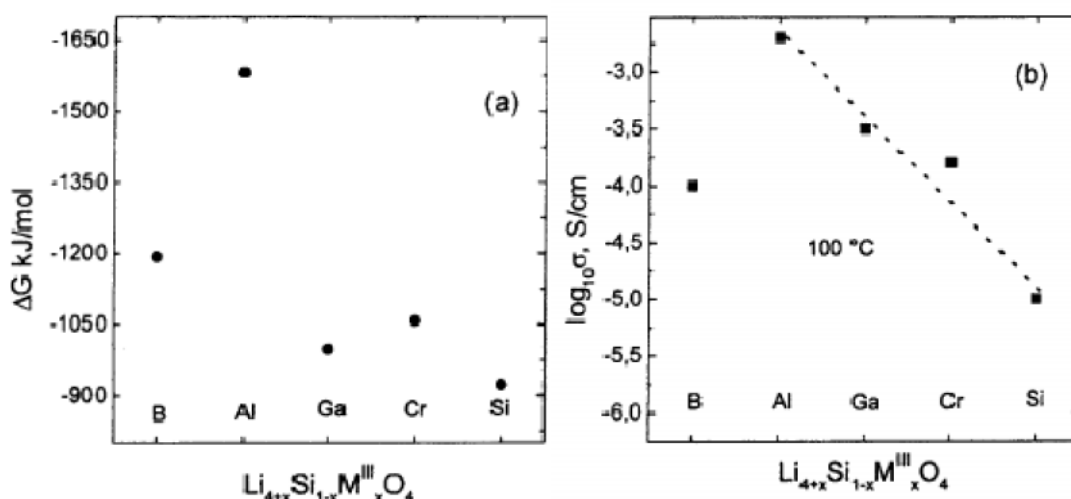
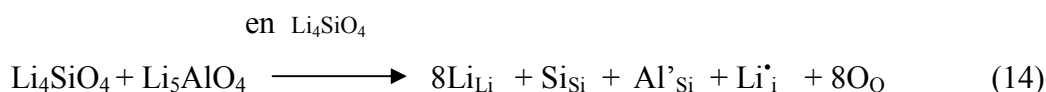


Figura 2.5.(a) Energía de formación (ΔG_f) de los óxidos simples M_2O_3 y (b) Conductividad iónica de Li^+ a $100\text{ }^\circ\text{C}$ de los compuestos con fórmula general $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ donde $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ y Cr [71].

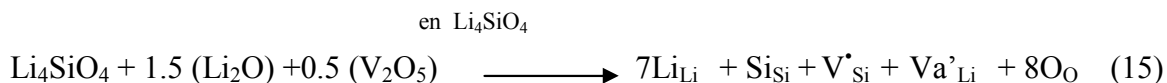
2.2.2. Obtención de los compuestos no estequiométricos con fórmula general: $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ por reacción de estado sólido

En lo que al presente estudio atañe, se ha hecho hincapié en que los procesos difusivos son la etapa limitante de la reacción de absorción de CO_2 en materiales cerámicos y que la generación de modificaciones estructurales que promuevan tanto la reactividad como la difusión del elemento activo en el material absorbente puede incrementar la cinética y eficiencia del proceso de absorción.

Con base en lo anterior, y con la finalidad de promover la absorción de CO_2 en los silicatos de litio, se plantea la generación de diferentes defectos puntuales en la estructura del absorbente. Primeramente, se propone la formación de átomos intersticiales de litio en el ortosilicato de litio mediante la fabricación de una serie de soluciones sólidas de aluminato de litio (Li_5AlO_4) y Li_4SiO_4 , donde el Li_4SiO_4 es el solvente. La ecuación de defectos (ec.14) sugiere la formación de los defectos puntuales, específicamente Li^+ en posiciones intersticiales. Las reacciones de formación de defectos considerando una celda unitaria ($2 \times \text{Li}_4\text{SiO}_4$) son las siguientes:



Por otra parte, se propone la fabricación de una serie de soluciones sólidas de vanadato de litio (LiVO_3) y ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), donde el Li_4SiO_4 nuevamente es el solvente. En este caso, se desea promover la difusión de Li durante el proceso de absorción de CO_2 mediante la generación de vacancias en la estructura del Li_4SiO_4 . La ecuación de defectos (ec.15) sugiere la formación de los defectos puntuales, en este caso, se obtiene una vacancia de Li^{1+} por cada átomo sustitucional de V^{5+} en posiciones de Si^{4+} .



En ambos casos los compuestos no estequiométricos pueden ser preparados por reacción en estado sólido de los óxidos cerámicos correspondientes; por ejemplo, Li_4SiO_4 , Li_5AlO_4 y $(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$.

Las fórmulas generales de los compuestos propuestos son: $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$.

La incorporación de los elementos dopantes en la estructura del ortosilicato de litio y la correspondiente formación de las soluciones sólidas puede ser verificada mediante un análisis estructural detallado. En el apéndice I se presentan algunos conceptos básicos sobre la nomenclatura y ecuaciones de reacción de defectos.

2.2.3. Obtención de las soluciones sólidas con fórmula general: $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ por molienda reactiva

En el presente trabajo se plantea la obtención de las soluciones sólidas con fórmula general: $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ por molienda reactiva o mecano-síntesis, como una ruta alternativa al proceso convencional de reacción de estado sólido.

La *mecanoquímica* se ha definido como un área de estudio acerca de los procesos químicos y transformaciones fisicoquímicas que tienen lugar por la aplicación de energía mecánica [72].

En síntesis y procesamiento de materiales, los términos de: molienda reactiva, mecano-síntesis, activación mecánica y aleado mecánico se usan de igual manera para hacer alusión a la preparación de materiales mediante el uso de energía mecánica, generalmente en procesos de molienda.

A diferencia del proceso convencional de reacción en estado sólido en donde las reacciones involucran tiempos largos y temperaturas elevadas, los procesos de molienda reactiva (especialmente en aquellos considerados de alta energía) pueden acelerar las reacciones químicas haciendo posible la obtención de los productos a temperaturas considerablemente menores. Esto se debe al hecho de que, mientras que las reacciones de estado sólido involucran la formación del producto en las interfases de los reactivos y la subsecuente difusión de reactivos en el seno de las partículas; los procesos mecanoquímicos no involucran la difusión a través de distancias grandes, sino que las transformaciones químicas ocurren a lo largo de todo el proceso en diferentes puntos de las partículas de los reactivos. El tamaño de estos sitios de interacción se ha estimado que es del orden de 10^{-5} a 10^{-6} m [73]. En otras palabras, los procesos de molienda reactiva generalmente involucran la molienda de materiales en polvo donde la reducción de tamaño de partícula y el contacto íntimo entre los reactivos promueven los procesos de difusión y la reactividad química de los sólidos.

El proceso de molienda reactiva puede describirse como sigue: en un sistema compuesto por una mezcla de polvos, las partículas son impactadas por las bolas de molienda o bien por el medio de molienda y las paredes del molino, sufriendo de esta manera deformación plástica (en el caso de partículas dúctiles) e incremento de temperatura. Dado que este proceso sucede de manera repetida las partículas son deformadas, fracturadas y soldadas por la energía de los impactos continuos; de hecho estos son los eventos básicos que permiten un intercambio permanente de materia entre las partículas de diferente especie.

En la figura 2.6 se esquematizan los eventos presentes durante el procesamiento mecanoquímico de una mezcla de partículas dúctiles A y B; a través del proceso se da lugar a la obtención de una mezcla homogénea de ambos componentes (figura 2.6a-2.6e). En el caso de un sistema compuesto de partículas dúctiles y frágiles, las partículas frágiles son fragmentadas en mayor medida quedando finalmente incrustadas en las partículas dúctiles. Finalmente en el caso de un sistema constituido por partículas frágiles, se cree que las partículas alcanzan un límite de conminución; es decir, se obtienen tamaños de partícula muy pequeños que impiden la subsecuente fragmentación del material. En este punto, se promueve la microdeformación de las partículas, el incremento localizado de la temperatura y la formación de agregados finos. Si se trata de un proceso de molienda reactiva o mecano-síntesis, las reacciones químicas y transformaciones de fase tienen lugar y dan como resultado la formación de un nuevo compuesto (figura 2.6f).

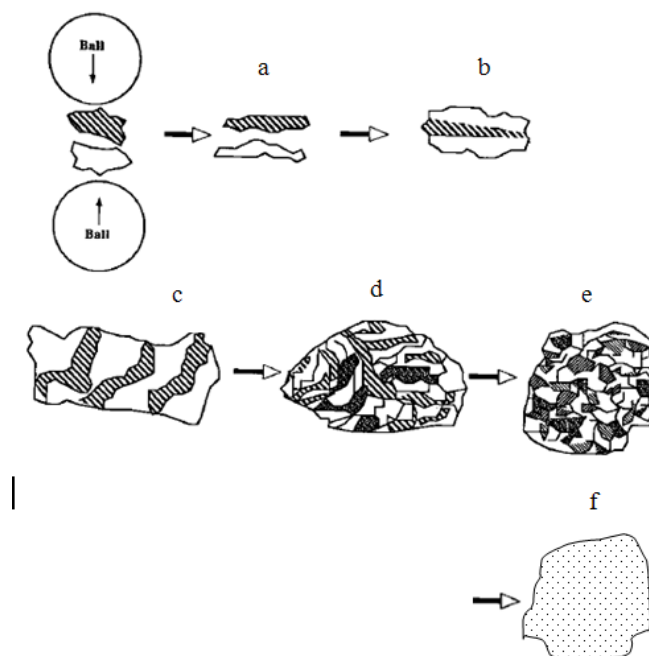


Figura 2.6. Representación esquemática de la evolución de las partículas en un proceso mecanoquímico.

Los aparatos más comúnmente utilizados para la molienda reactiva son los molinos vibratorios, molinos planetarios, molinos de atrición y los molinos convencionales de bolas [74]. Cabe mencionar que la preparación de materiales vía molienda reactiva no es exclusivo de partículas metálicas y cerámicas, esta técnica también ha sido usada satisfactoriamente en la fabricación de composites, compuestos intermetálicos [75], polímeros y otros compuestos orgánicos [76].

2.3. Procesamiento de materiales cerámicos porosos

Las rutas de síntesis propuestas en el presente trabajo para la fabricación de estructuras porosas, se basan en el uso de agentes formadores de poro, también llamados agentes estructurantes o templantes. El término *templante* hace alusión al término en inglés *template*, y puede definirse como una estructura central en torno a la cual, se formará una segunda estructura que se consolida formando una matriz metálica, cerámica o polimérica, de tal manera que al remover dicho templante ya sea por calcinación o por el uso de un disolvente se creará en la matriz una cavidad con la configuración que el templante imprimió [30-34]. Con base en lo anterior, se puede establecer que el tamaño de poro obtenido está en función de tamaño del templante, y que la estructura porosa constituye una réplica negativa de la morfología y configuración del mismo (Figura 2.7).

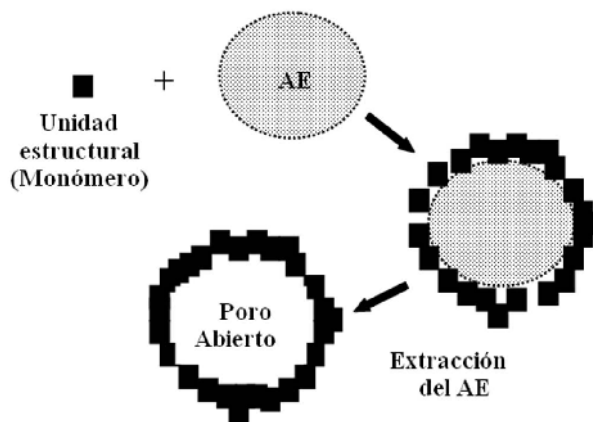


Figura 2.7. Representación esquemática de la formación de microestructuras porosas usando agentes estructurantes (AE) o templantes.

Esta técnica de síntesis presenta diversas variantes en relación a las características y naturaleza del formador de poro. Los formadores de poro que aquí utilizaremos serán: esferas poliméricas (EP) las cuales se incorporarán en el proceso de secado por aspersión y de la síntesis química por sol-gel.

2.3.1. Fabricación de materiales porosos usando esferas poliméricas

Actualmente existen cientos de reportes relacionados con el uso de EP como agentes formadores de poro. Los variados sistemas de estudio y los diversos campos de aplicación incluyen la fabricación de biomateriales, catalizadores y fotocatalizadores, electrodos en baterías de litio, sensores y otros [77]. La técnica se basa en la incorporación de EP submicrométricas en alguna etapa de la síntesis o del procesamiento cerámico, para su posterior eliminación y la consecuente formación de la estructura porosa.

Las suspensiones poliméricas (látex) pueden ser sintetizadas por procesos de polimerización por emulsión; diversos estudios reportan la obtención de látex monodispersos con tamaños de partícula del orden de entre 100 nm y 1.6 μm [78]. Esto da la posibilidad de diseñar materiales macroporosos multifuncionales con tamaños de poro en un intervalo relativamente amplio, cuyas propiedades y desempeño están directamente relacionados con las características de la porosidad obtenida.

De hecho, el uso de EP ha sido incorporado a diferentes rutas de procesamiento cerámico como son el secado por aspersion (*spray drying*) [79], *spray pirolisis* [80], vaciado de suspensiones [81] y fabricación de películas por inmersión (*dip coating*) [82, 83], lo cual ofrece la posibilidad de obtener productos cerámicos porosos a mayor escala con diferentes configuraciones y, por lo tanto, nuevas aplicaciones para los mismos.

2.3.2. Síntesis de esferas poliméricas submicrométricas

La síntesis de las EP se lleva a cabo por el proceso de polimerización por emulsión, también llamado “*polimerización por radicales en emulsión*”, el cual constituye un tipo especial de polimerización por radicales libres en la cual, un monómero o mezcla de monómeros es polimerizado en presencia de una solución acuosa de surfactante y donde el producto es comúnmente conocido como látex; es decir, una dispersión coloidal de partículas poliméricas en un medio acuoso, donde las partículas de la fase dispersa tienen un diámetro menor o cercano a un micrómetro [78]. Este límite suele utilizarse para diferenciarlo de los procesos de dispersión o suspensión, donde el monómero se dispersa en un medio acuoso, en partículas relativamente más gruesas, del orden de hasta milímetros utilizando agentes estabilizadores.

Una formulación básica para llevar a cabo una polimerización por emulsión incluye la mezcla de un monómero y agua, un agente emulsificante (surfactante), un iniciador y un agente de transferencia. El agua es el componente mayoritario y es la fase continua en el proceso que además actúa como agente de transferencia de los reactivos y el calor. El surfactante cumple la doble función de proveer sitios de nucleación (mecanismo de nucleación micelar) y estabilidad coloidal para el crecimiento de las partículas como resultado de su absorción en la interfase partícula-agua.

Un iniciador de polimerización es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de temperatura, que darán lugar a la fijación de los monómeros. Su empleo asegura una cantidad dada de radicales libres a una temperatura mucho más baja que por iniciación únicamente térmica.

En el presente estudio las esferas de poliestireno monodispersas se obtuvieron por la técnica de polimerización por emulsión usando agentes surfactantes, a diferentes tiempos y temperaturas a fin de establecer las condiciones de síntesis para la obtención de esferas con diámetros en el orden submicrométrico (100 a 500 nm) con distribuciones de tamaño estrechas. Estas características son necesarias en la fabricación de materiales macroestructurados. Las EP sintetizadas se utilizaron como formadores de poro al incorporarlas en el proceso de secado por aspersión.

2.4. Procesamiento de materiales vía secado por aspersión: *Spray Drying*

El proceso de secado por aspersión (*spray drying*) es una técnica de procesamiento de polvos cerámicos a partir de soluciones o suspensiones precursoras. Se basa en la atomización o generación de un aerosol del precursor y su posterior secado al hacer pasar el flujo gaseoso (que contiene las partículas del material) a través de una cámara de secado, esto es para la obtención de un material final en forma de polvo. Las gotas del aerosol pueden ser muy finas (5-100 nm) al controlar el flujo y presión de aire en sistemas neumáticos u otro tipo de aspersores como en el caso de los nebulizadores ultrasónicos [84].

Las partículas obtenidas por estas técnicas pueden ser nanométricas, en el orden de 20 a 100 nm, o bien aglomerados micrométricos. En la figura 2.8 se muestra una representación esquemática de las etapas presentes en la formación de las partículas durante el proceso de *spray drying*.

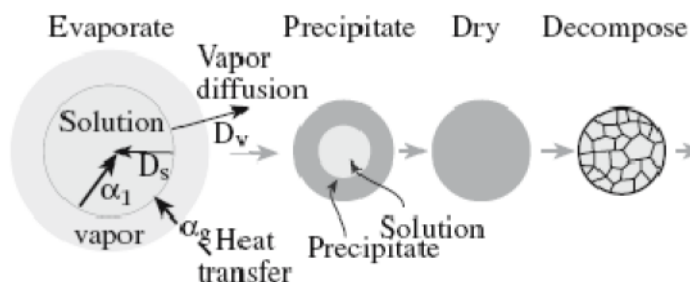


Figura 2.8. Etapas de la formación de polvos vía secado por aspersión (*spray drying*) [84].

Las variables del proceso para la obtención de polvos con diferentes tamaños y morfología de aglomerado son principalmente el tamaño de las gotas atomizadas, la concentración y composición de la solución precursora, la temperatura y el patrón de flujo del gas de arrastre en las cámaras de secado y en general el arreglo instrumental del equipo.

Cabe hacer mención que los procesos de secado por aspersión no están limitados a precursores acuosos y que, mediante el proceso de *spray drying*, pueden obtenerse materiales cristalinos o amorfos, con un excelente control de la distribución de tamaños de partícula y de la composición dependiendo de la temperatura de descomposición de los precursores.

En lo que respecta a este trabajo, se obtuvieron partículas porosas de la fase Li_4SiO_4 por *spray drying* usando geles precursores e incorporar a las soluciones precursoras, diferentes cantidades de EP como agentes formadores de poro. Esta ruta de síntesis de materiales porosos ha sido reportada previamente para la fabricación de diferentes materiales entre ellos TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2 [85].

Algunas de las características y ventajas de los métodos de procesamiento seleccionados en relación a las rutas no convencionales que se seguirán en la obtención de los silicatos de litio se resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Comparación de los diferentes métodos de síntesis [58,60,84].

Técnica	Reacciones de estado sólido	Procesamiento Hidrotérmico	Síntesis química Y Secado por Aspersion	Molienda reactiva (Mecanosíntesis)
Parámetro				
Costo	Bajo a Moderado	Moderado	Moderado a Alto	Moderado a Alto
Aplicación usada o escalable a nivel Industrial	Si	Si	Si	Si
Control en la composición	Bajo	Alto	Alto	Moderado
Control de morfologías y microestructuras	Bajo	Alto	Alto	Bajo
Pureza de los productos	< 99,5	>99,5	>99,5	-----
Etapas subsecuentes de procesamiento (calcinación, molienda)	Si (múltiples)	No	Si	No

III. Metodología Experimental

3.1. Síntesis de silicatos de litio Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 por reacción de estado sólido

Para la síntesis de los polvos de ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) y de metasilicato de litio (Li_2SiO_3) por reacción de estado sólido se utilizaron como reactivos: ácido silícico (H_2SiO_3 , J. T. Baker) y carbonato de litio (Li_2CO_3 , Sigma Aldrich). Las cantidades estequiométricas de los reactivos fueron mezcladas utilizando un mortero de ágata. Los polvos obtenidos fueron calcinados a una temperatura de 850 °C durante 6 horas y de 1000°C por 15 horas para el Li_4SiO_4 y el Li_2SiO_3 respectivamente. En ambos casos se realizó la calcinación en atmósfera de aire, siguiendo una rampa de calentamiento de 5°C/min. Las condiciones de síntesis se establecieron con base en el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ (Apéndice II). Los polvos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X para corroborar la obtención del compuesto deseado. El análisis del tamaño de partícula y de las características morfológicas de los polvos se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido.

3.2. Síntesis de silicatos de litio Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 vía procesamiento hidrotérmico convencional y asistido por surfactantes

En una primera etapa, se prepararon una serie de materiales vía cristalización hidrotérmica convencional de geles preparados a partir de tetraetil-ortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 98%, Aldrich) e hidróxido de litio ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 99%, Aldrich). Con el fin de establecer las condiciones necesarias para la cristalización de las fases puras de Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 , el proceso hidrotérmico se llevo a cabo a presión autógena en una autoclave a diferentes temperaturas 100, 125, 175, 200 y 225 °C siguiendo una rampa de calentamiento de 5°C/min, relaciones molares (Si:Li) de 2:1, 4:1, 4.5:1, 5:1, 5.5:1 y 6:1, y tiempos de reacción de 20 h. Las presiones autógenas alcanzadas a estas temperaturas están en el intervalo de 100 a 200 psi. Para reducir el número de experimentos, las condiciones experimentales de temperatura, concentración y pH fueron establecidas en base a los diagramas de estabilidad de especies (diagramas E-pH ó de Pourbeaux). Los diferentes diagramas de E-pH correspondientes al sistema Li-Si- H_2O fueron construidos con ayuda del software FACTSage (Thermochemical Software and Databases) [86].

Además de lo anterior, para la síntesis de la fase Li_4SiO_4 se preparó otra serie de materiales, en este caso partiendo de diferentes precursores: nitrato o cloruro de litio (LiNO_3 ó LiCl) y diferentes concentraciones de nitrato de amonio (NH_4OH) como agente mineralizante. La relación molar Li:Si utilizada fue de 4:1.

Una vez establecidas las condiciones óptimas de síntesis, en una segunda etapa se hizo uso de diferentes tipos de surfactantes. La incorporación de los agentes surfactantes tiene la finalidad de promover la nucleación y crecimiento de partículas de menor tamaño. Se prepararon diferentes muestras de Li_2SiO_3 sin adición de surfactante, con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB 99%, Aldrich), dodecil-bencensulfonato de sodio (SDBS80%, Aldrich), y el surfactante neutro TRITON X-114 (99%, Aldrich). Para esta segunda síntesis vía cristalización hidrotérmica asistida por surfactantes, se disolvieron las cantidad correspondiente de surfactante (CTAB, TRITON o SDBS) e hidróxido de litio (LiOH) en una solución acuosa de alcohol etílico y agua desionizada preparada con una relación en volumen de 30:70. A esta solución, se le agregaron por goteo cantidades estequiométricas de TEOS mientras el sistema se mantuvo con agitación mecánica. La relación molar (Si:Li) se estableció como 2:1 para todos los casos, y la concentración de los diferentes surfactantes se calculó como 25 veces la concentración crítica micelar a temperatura ambiente según el surfactante. Las soluciones obtenidas fueron agitadas en un baño ultrasónico por 15 minutos, obteniéndose de esta manera los geles precursores. Los diferentes sonogeles fueron transferidos a un reactor autoclave con recubrimiento interior de teflón, el cual fue llenado hasta un 80% de su volumen total. Los geles fueron tratados hidrotérmicamente a presión autógena y temperaturas de 100, 125 y 175 °C por 20 horas. Finalmente, los polvos cerámicos obtenidos por filtración fueron lavados con agua destilada y secados a 60 °C por 24 horas.

La caracterización estructural y microestructural de las muestras se llevo a cabo por las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, así como también, mediciones de superficie específica. Las muestras fueron nombradas con un número que indica la temperatura de síntesis en grados centígrados, seguido por una abreviación que indica el tipo de surfactante usado y finalmente la letra C que corresponde a las muestras calcinadas;

por ejemplo: 100TRIT, corresponde a la muestra obtenida a 100 °C por 20 horas con adiciones de TRITON X-114.

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de bloques de la ruta de síntesis que se siguió.

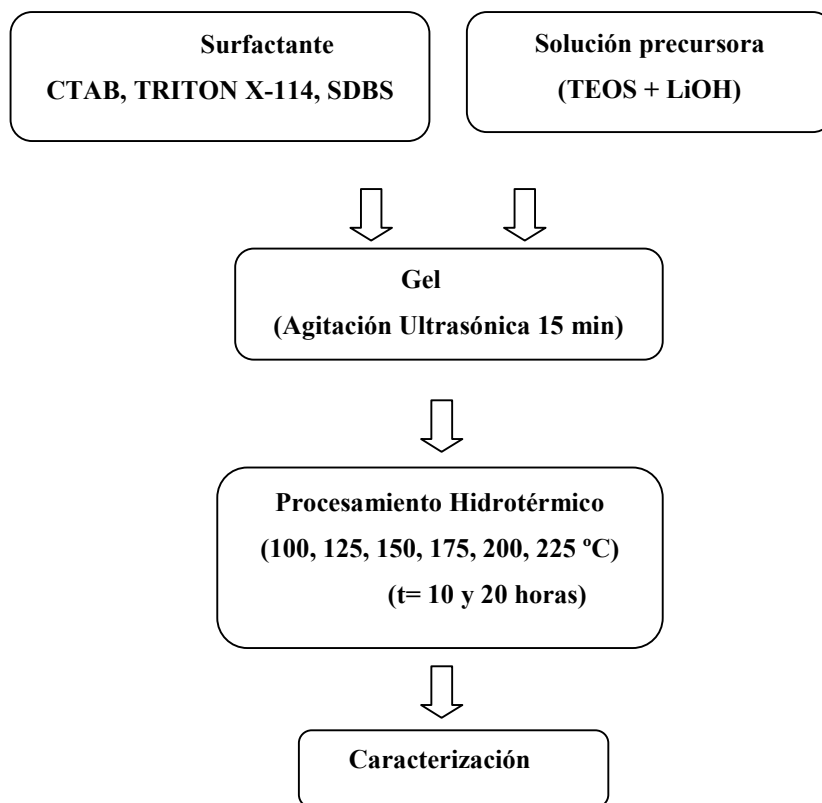
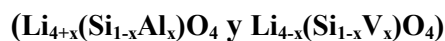


Figura 3.1. Diagrama de bloques de la ruta de síntesis hidrotérmica.

3.3. Fabricación de Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas de aluminio y vanadio



En una primera etapa se prepararon los siguientes cerámicos: ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) y aluminato de litio (Li_5AlO_4). Como base para posteriormente formar las soluciones sólidas.

Para la obtención del Li_4SiO_4 , se usaron como precursores, hidróxido de litio (LiOH , Sigma Aldrich) y *Silica Fumed* (SiO_2 , Sigma Aldrich). Con la finalidad de obtener una mezcla homogénea de los precursores, se preparó una suspensión acuosa de los polvos considerando una relación molar Li:Si de 4.1:1. La suspensión se mantuvo con agitación y temperatura constantes (300 rpm y 70 °C) hasta la remoción total de la fase líquida por evaporación. Las muestras fueron calcinadas en aire a 700 °C durante 4 horas siguiendo una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Para la preparación del Li_5AlO_4 , se usaron como reactivos, alúmina- α (Al_2O_3) y óxido de litio (Li_2O , Sigma Aldrich). La síntesis se llevó a cabo por reacción de estado sólido de los polvos previamente mezclados en un mortero y considerando una relación molar 5.5:1 de Li:Al. Las muestras fueron calcinadas en aire a 900 °C durante 44 horas siguiendo una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Las condiciones de síntesis del aluminato de litio se establecieron con base en el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Apéndice II). Previo a la preparación de las soluciones sólidas se corroboró por difracción de rayos X la obtención de la fase pura de ambos compuestos (Li_4SiO_4 y Li_5AlO_4).

3.3.1. Fabricación de sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ por reacción de estado sólido

En una segunda etapa, para la obtención de los compuestos no estequiométricos con fórmula nominal $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$, se realizó una mezcla de los polvos de ortosilicato y aluminato de litio previamente sintetizados; lo anterior, considerando la estequiometría de los compuestos para valores de $0.1 \leq x \leq 0.5$. Los polvos fueron prensados a 5 ton/cm² y calcinadas en aire seco a 850 °C durante 12.5 horas siguiendo una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Un procedimiento similar se siguió para el caso de los compuestos con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ y valores de $0.05 \leq x \leq 0.2$; en este caso los polvos precursores fueron Li_4SiO_4 (preparado según el caso anterior), pentóxido de vanadio (V_2O_5 , Sigma Aldrich) y óxido de litio (Li_2O , Sigma Aldrich). Los polvos fueron prensados y calcinadas en aire seco a 850 °C durante 12.5 horas siguiendo una rampa de calentamiento de 5 °C/min. . Un ejemplo de cómo fueron identificadas las muestras es el siguiente. La muestra SS20V corresponde a la solución sólida con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ y $x = 0.2$. La muestra OS corresponde al ortosilicato de litio puro.

3.3.2. Fabricación de soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ por molienda reactiva

Como un proceso alternativo para la formación de las diferentes soluciones sólidas conteniendo aluminio, los materiales fueron preparados por molienda de alta energía. En tal caso las cantidades estequiométricas de los óxidos previamente preparados (Li_4SiO_4 y Li_5AlO_4), fueron procesados utilizando un molino de agitación Spex *SamplePrep 8000M*. Se prepararon muestras a diferentes tiempos de molienda de 30, 45, 60, 90 y 120 minutos y una relación en masa del medio de molienda: muestra de 30:1. Un ejemplo de cómo fueron identificadas las muestras es el siguiente. La muestra SS20Vm corresponde a la solución sólida con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ y $x=0.2$ obtenida por molienda. La muestra OSm corresponde al ortosilicato de litio puro y posteriormente molido durante 60 minutos.

En la figura 3.2 se muestra el diagrama de bloques de la ruta de síntesis por reacción de estado sólido y molienda reactiva.

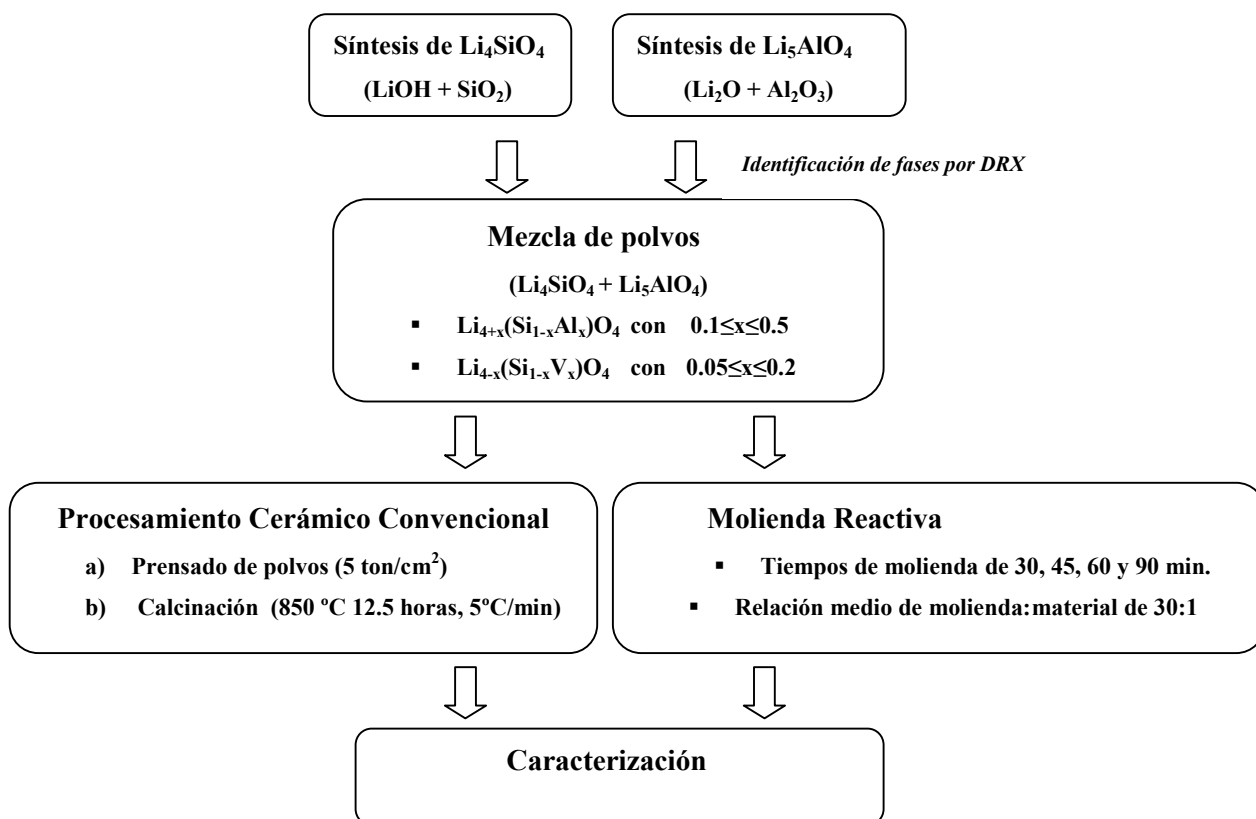


Figura 3.2 Diagrama de bloques de la preparación de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$.

3.4. Fabricación de Li_4SiO_4 poroso

3.4.1. Síntesis del Agente Estructurante (Microesferas de poliestireno)

Las esferas de poliestireno se prepararon por la técnica de polimerización por emulsión usando Dodecil-bencensulfonato de sodio (SDBS) como surfactante. La reacción se realizó a diferentes tiempos y temperaturas a fin de establecer las condiciones de síntesis para la obtención de EP monodispersas, con diámetros en el orden submicrométrico (100 - 600 nm) y con distribuciones de tamaño estrechas (polidispersión < 5%). Estas características son necesarias para su uso en la fabricación de materiales porosos macroestructurados. El arreglo instrumental montado para la obtención del látex se representa en la figura 3.3.

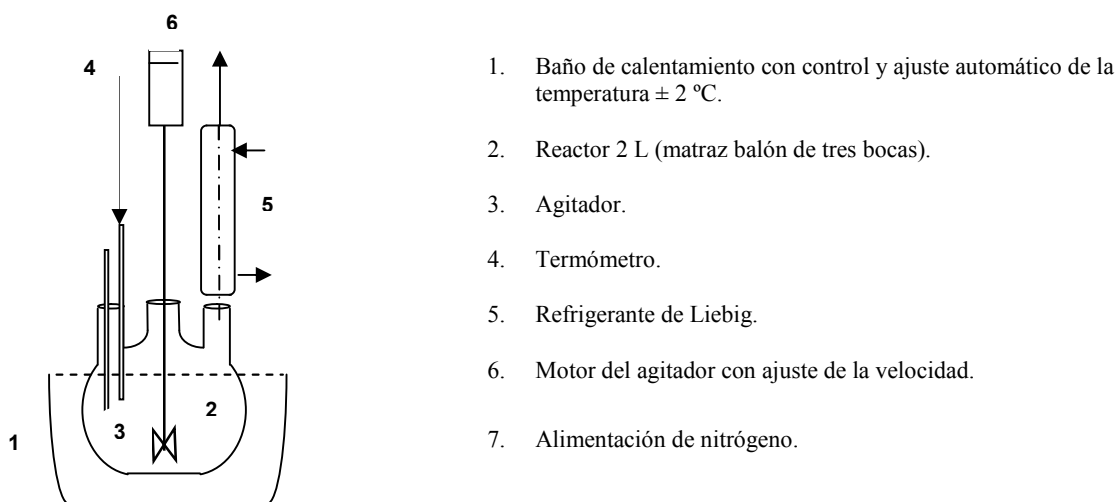


Figura 3.3. Representación esquemática del dispositivo que se empleará en la síntesis de las esferas de poliestireno.

Se usaron como reactivos: monómero de estireno y persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 98+% Aldrich) como iniciador. El monómero de estireno fue previamente lavado con una solución de hidróxido de sodio 0.5 M (NaOH, 98.8%, Fermont).

La reacción se llevó a cabo a temperatura de 70 ± 2 °C durante 6 horas. Se usó una relación en peso de monómero/agua de 0.10 y agitación mecánica de 250 rpm.

El sistema se mantuvo con burbujeo constante de nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno que inhiba la polimerización, adicionando además bicarbonato de sodio (Na_2CO_3 , 99+% Aldrich) como regulador del pH.

En base a lo consultado en la literatura, la cantidad de iniciador adicionado será la correspondiente al 2% peso en relación al monómero [77]. Posteriormente, en una segunda etapa, y una vez quedando establecida la duración del proceso como 6h, se usaron diferentes adiciones de surfactante (SDBS) de 0.25, 0.5 y 1 % peso de monómero.

3.4.2. Síntesis de Li_4SiO_4 poroso siguiendo el método de sol-gel y secado por aspersión

Se sintetizó Li_4SiO_4 vía secado por aspersión de geles preparados a partir hidróxido de litio (LiOH, Sigma Aldrich), *Silica Fumed* (SiO_2 , Sigma Aldrich) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), siguiendo un procedimiento de síntesis similar al reportado por X. Wu y colaboradores [87]; sin embargo en el presente trabajo se incorporaron diferentes cantidades de EP como agentes formadores de poro.

Se prepararon diferentes suspensiones acuosas con 4.8 g. de LiOH, 3.58 g. de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 1.598 g de SiO_2 , agregando diferentes cantidades de una suspensión de látex (EP con tamaño de partícula promedio de 430 nm) previamente preparada considerando una relación en volumen de EP: Li_4SiO_4 de 40:60, 50:50 y 60:40.

Para el procesamiento de las suspensiones se uso un equipo de secado por aspersión Mini-Spray Dryer modelo Yamato ADL31. La temperatura de secado fue de 150 °C.

Para eliminar los compuestos orgánicos, los polvos obtenidos fueron calcinados a 400 °C por 6 horas siguiendo una rampa de calentamiento de 3 °C/min y posteriormente para la obtención de la fase, los materiales fueron calcinados a 700 °C por 4 horas siguiendo una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La caracterización de los polvos se realizó por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

3.5. Caracterización de los Materiales

3.5.1. Caracterización Estructural y Microestructural

La caracterización de los materiales sintetizados se llevo a cabo por diferentes técnicas. La identificación de las fases obtenidas se realizó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de polvos Bruker AXS modelo D8 Advance. El estudio de la microestructura y morfología de los polvos cerámicos obtenidos se realizó por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET) para lo cual se hizo uso de un microscopio Philips-XL30ESEM y un microscopio JEOL modelo JEM-1200EX respectivamente. La caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y termogravimetría (ATG) se realizó utilizando un espectrómetro NICOLET 6700 FTIR y una termobalanza TA Instruments modelo Q500HR respectivamente.

Las características texturales de superficie específica y distribución de tamaños de poro se determinaron por la técnica de adsorción de nitrógeno. El análisis de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas se llevó a cabo aplicando el método BET (S_{BET}) y BJH en desorción. El equipo usado es un analizador de área específica y porosidad BEL Japan modelo Minisorb.

Para obtener información más detallada sobre la formación de las diferentes soluciones sólidas y validar las reacciones de formación de defectos propuestas, se llevó a cabo la caracterización estructural de las diferentes muestras por las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) y DRX.

Los espectros de RMN fueron obtenidos a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker ASX-300, mediante la técnica de barrido de ángulo mágico (por sus siglas en inglés MAS) siguiendo los isotopos ^6Li , ^7Li , ^{29}Si , ^{27}Al y ^{51}V . Los espectros fueron obtenidos a 5 KHz y 10KHz; el desplazamiento químico se determinó usando como referencia los compuestos cloruro de litio, tetrametil silano (TMS) y nitrato de aluminio según fue el caso.

El refinamiento de la estructura cristalina de los materiales se realizó a partir de los datos de difracción de rayos X aplicando en método de Rietveld mediante el uso de la aplicación FullPROF98 del programa WinPLOTR [88]. Los perfiles de difracción fueron modelados considerando una función Pseudo-Voigt. En las variables del refinamiento se incluyeron el factor de escala, las diferentes coordenadas atómicas, ocupación, parámetros de celda, factor térmico isotrópico y tamaño de cristalita anisotrópico. La estructura cristalina fue modelada considerando la celda unitaria monoclinica con simetría del grupo espacial ($P2_1/m$) y posiciones atómicas correspondientes al Li_4SiO_4 (carta JCPDS 76-1085).

3.5.2. Evaluación de la velocidad y eficiencia de absorción de CO_2

Se realizó un estudio acerca del proceso de retención de CO_2 mediante el análisis termogravimétrico (ATG), estableciendo el efecto de la estructura y microestructura en el proceso de sorción química de CO_2 por los materiales sintetizados en procesos de absorción-desorción multiciclo y de larga duración.

a) En una termobalanza TA Instruments modelo Q500HR se realizarán los estudios de absorción de CO_2 en función de la temperatura (dinámicos) para determinar los intervalos de temperatura en donde cada material absorbe CO_2 . Se trabajaron con concentraciones de 100% CO_2 y presión atmosférica, determinando si el proceso se lleva a cabo o no. De igual manera se analizó el efecto de la humedad relativa (HR) en el proceso. En estos experimentos se utilizará un equipo Q5000SA de TA Instruments.

b) En aquellos materiales que presentaron mejores resultados en los estudios dinámicos (inciso anterior) se realizaron experimentos isotérmicos. Las isotermas se obtuvieron tanto en el equipo Q500HR como en el Q5000SA. Las isotermas fueron construidas a las temperaturas correspondientes según los resultados de los experimentos dinámicos previos.

Todos los resultados experimentales fueron analizados para determinar diferentes parámetros como constantes de velocidad (k) y entalpías de activación (ΔH^\ddagger) a fin de establecer el efecto de las diferentes variables que se estudiaron en el proceso de absorción.

3.5.3. Evaluación de la velocidad y eficiencia de absorción de CO₂ en presencia de vapor agua

Los estudios de sorción de CO₂ en presencia de agua se realizaron en los polvos de Li₄SiO₄ y Li₂SiO₃ sintetizados previamente por las rutas de reacción de estado sólido y cristalización hidrotérmica.

Primeramente, para identificar la posible reacción entre los materiales y el vapor de agua, se construyeron las curvas de sorción de vapor de agua haciendo uso de una termobalanza con control de humedad TA Instruments modelo Q5000SA. En esta serie de experimentos se tomaron como variables la temperatura y los valores de humedad relativa (HR). En una primera etapa se construyeron las isotermas de adsorción/desorción a diferentes temperaturas entre 25 y 70 °C, variando la HR entre 10 y 85%. Posteriormente se obtuvieron diferentes curvas de adsorción a valores de HR constantes (20, 40, 60 y 80 %HR), pero en este caso variando la temperatura en el intervalo de 25 a 75 °C. Finalmente, para obtener datos cinéticos del proceso, se realizaron experimentos isotérmicos a diferentes temperaturas y valores de HR.

En todos los experimentos realizados las muestras fueron previamente calentadas a 70 °C en la termobalanza, utilizando flujo de nitrógeno hasta registrar valores de HR igual a cero. Esto se hizo para evitar la presencia previa de agua adsorbida en las muestras. Posterior a las pruebas de absorción, y para identificar los productos de la hidratación formados, las muestras fueron caracterizadas por termogravimetría (ATG) y espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Finalmente, en base a los resultados obtenidos en las pruebas de absorción de agua, se establecieron las condiciones experimentales para evaluar la absorción de CO₂ en presencia de diferentes humedades relativas.

IV. Resultados y Discusión

4.1. Síntesis de silicatos de litio Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 por reacción de estado sólido

En la figura 4.1 se muestra el difractograma de rayos-X correspondiente a los polvos de ortosilicato de litio sintetizados. El análisis mostró la obtención de la fase pura de Li_4SiO_4 la cual se identificó con la carta de la base de datos JCPDS (Joint committee of powder diffraction standards) No. 37-1472. En lo que respecta a las características morfológicas observadas por MEB (figura 4.1b), los polvos obtenidos están constituidos por partículas densas con tamaños de entre 5 y 20 μm que además presentan cierto grado de sinterización, lo cual da lugar a la formación de agregados con tamaños de entre 50-70 μm .

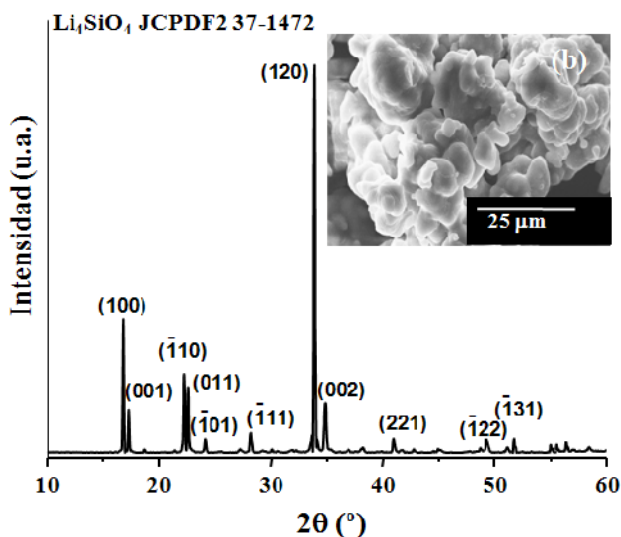


Figura 4.1. (a) Difractograma de rayos-X del Li_4SiO_4 obtenido por reacción de estado sólido. (b) Fotomicrografía de MEB de los polvos.

Por otro lado, en la figura 4.2 se muestra el difractograma de rayos-X correspondiente a los polvos de metasilicato de litio. La fase de Li_2SiO_3 fue identificada con la carta JCPDS No. 29-0828. Sin embargo, el análisis reveló la presencia de una pequeña cantidad de Li_4SiO_4 como impureza. Las fotomicrografías obtenidas por MEB (figura 4.2b) muestran la obtención de agregados densos formados por partículas con tamaños de entre 3 y 25 μm .

Con base en el análisis del ensanchamiento del perfil de difracción, se estimó que tanto el Li_4SiO_4 como el Li_2SiO_3 presentan un tamaño de cristal >50 nm.

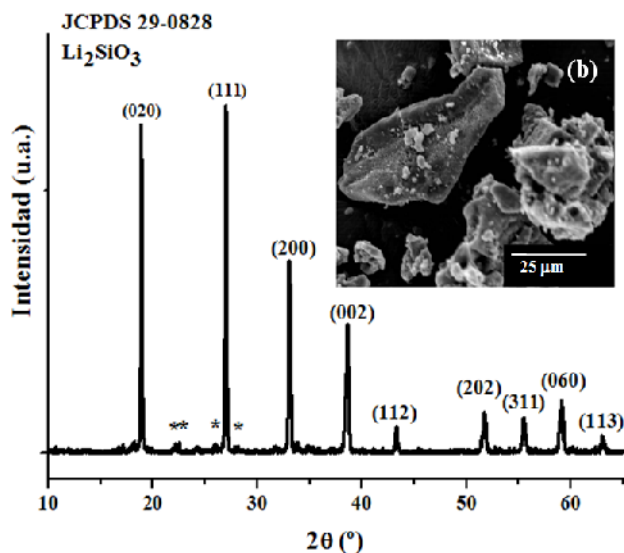


Figura 4.2. (a) Difractograma de rayos-X del Li_2SiO_3 obtenido por reacción de estado sólido. El análisis reveló la presencia de Li_4SiO_4 como impureza (*). (b) Fotomicrografía de MEB de los polvos.

4.2. Síntesis hidrotérmica y caracterización de los silicatos de litio: Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4

Para reducir el número de experimentos y garantizar la obtención de las fases deseadas se construyeron diferentes diagramas de Pourbaix (E-pH) considerando el sistema Li-Si- H_2O . Los diagramas E-pH han sido aplicados como un recurso útil para estimar el equilibrio de fases durante los procesos hidrotérmicos [89-91]. En ellos se muestran los valores de potencial electroquímico en función del pH y se definen las regiones de estabilidad para las diferentes especies iónicas y no iónicas en soluciones acuosas.

Los diagramas fueron construidos considerando diferentes temperaturas de entre 25 y 250 °C a intervalos de 25 °C, una relación molar de $0 < \text{Li}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.33$ y una concentración molal total de 0.8 m. En las figuras de la 4.3 a la 4.8 se muestran algunos de ellos; la serie completa se presenta en el apéndice III.

A temperatura de 25 °C y una relación molar de $0.2 < \text{Li}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.33$ (figura 4.3), el diagrama E-pH muestra la presencia de diferentes especies; Li^+ , H_4SiO_4 , Li_2O_2 , LiOH y Li_2SiO_3 . Estos resultados indican que el metasilicato de litio es una fase estable a temperatura ambiente y $\text{pH} > 11$. Sin embargo, es importante mencionar que en nuestro sistema real la formación del metasilicato de litio implica la transformación de los diferentes precursores en donde habrá que considerar la cinética del proceso, y entonces la cristalización del Li_2SiO_3 será promovida en condiciones hidrotérmicas al elevarse la temperatura.

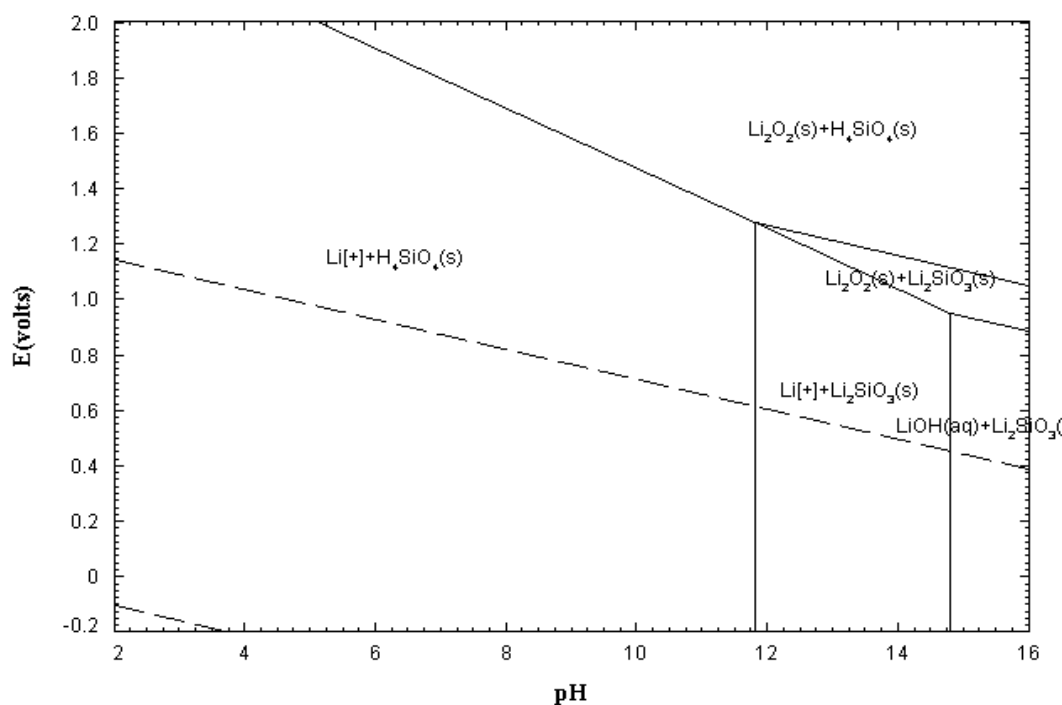


Figura 4.3. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0.2 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.333$ a temperatura de 25 °C.

Al incrementar la temperatura del sistema de 25°C a 100 °C, el campo de estabilidad del Li_2SiO_3 crece y la fase de Li_2SiO_3 es estable a $\text{pH} > 9.2$ (figura 4.4). Este mismo comportamiento se observa a temperaturas de 125, 150 y 175 °C donde la fase de Li_2SiO_3 es estable a $\text{pH} > 8.7$, $\text{pH} > 8.5$ y $\text{pH} > 8.1$, respectivamente. Aunado a lo anterior, a 175°C aparece un nuevo campo de estabilidad correspondiente a la fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (figura 4.5).

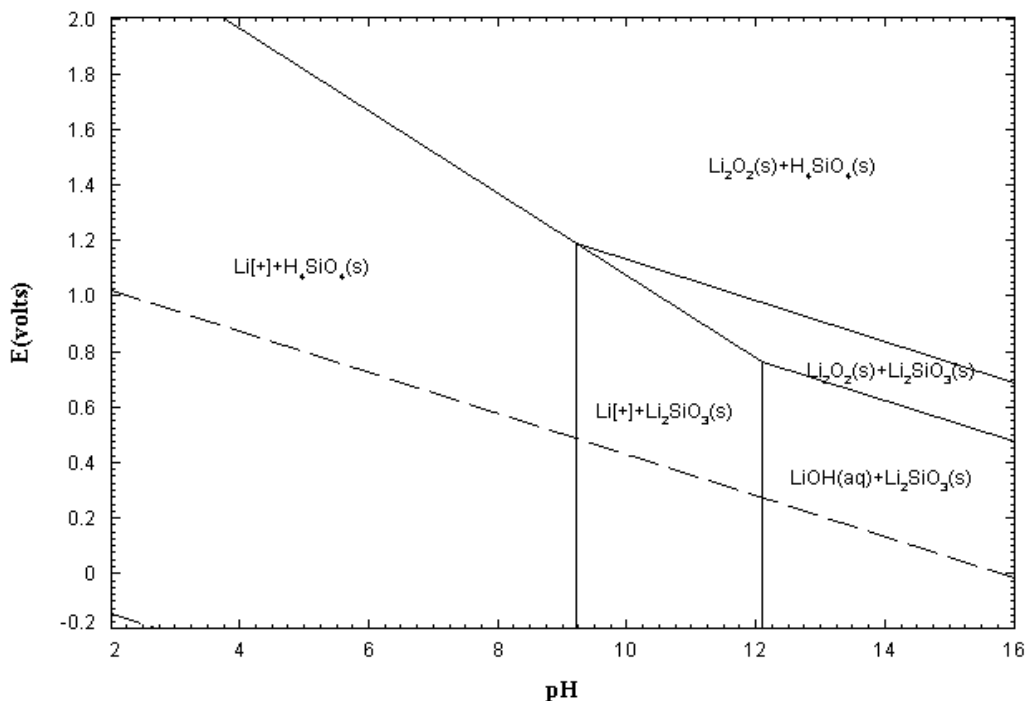


Figura 4.4. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0.2 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.333$ a temperatura de 100 °C.

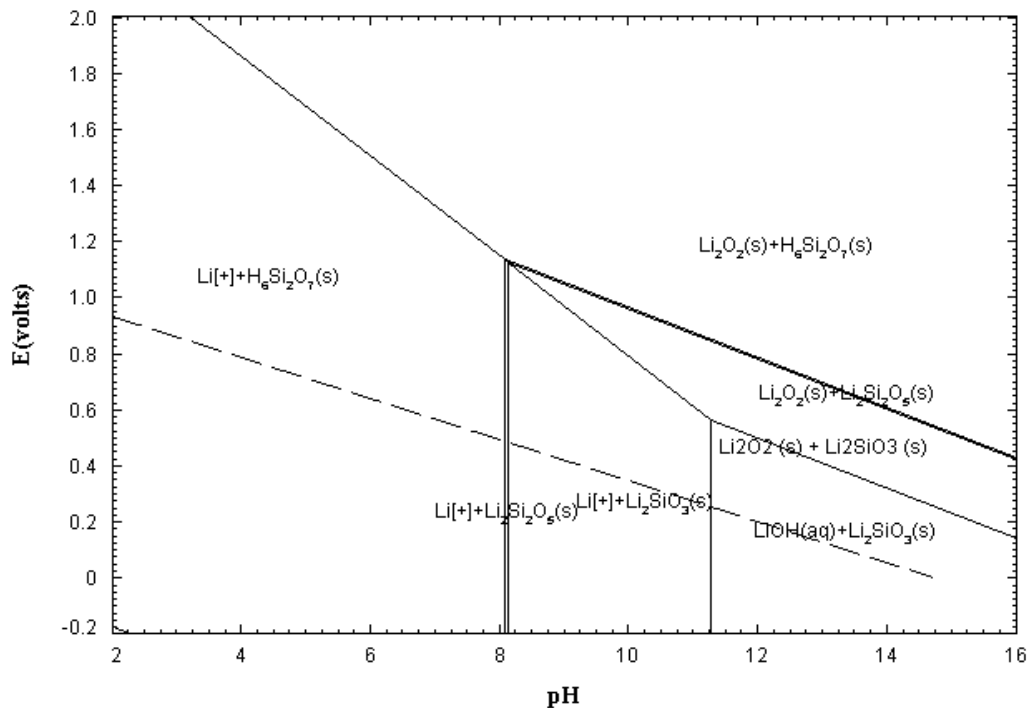


Figura 4.5. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0.2 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.333$ a temperatura de 175 °C.

Al establecer una relación molar de $0 < \text{Li}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ (figura 4.6) y temperatura de 25 °C, el diagrama E-pH muestra la presencia de diferentes especies; Li^+ , H_4SiO_4 , Li_2O_2 , LiOH , H_4SiO_4 y Li_2SiO_3 . De igual manera, estos resultados indican que el metasilicato de litio es una fase estable a temperatura ambiente y $\text{pH} > 11$. En este caso, los campos de estabilidad de fase Li_4SiO_4 aparecen a hasta temperaturas mayor de 200 °C y $\text{pH} > 10.7$ (figura 4.7 y 4.8).

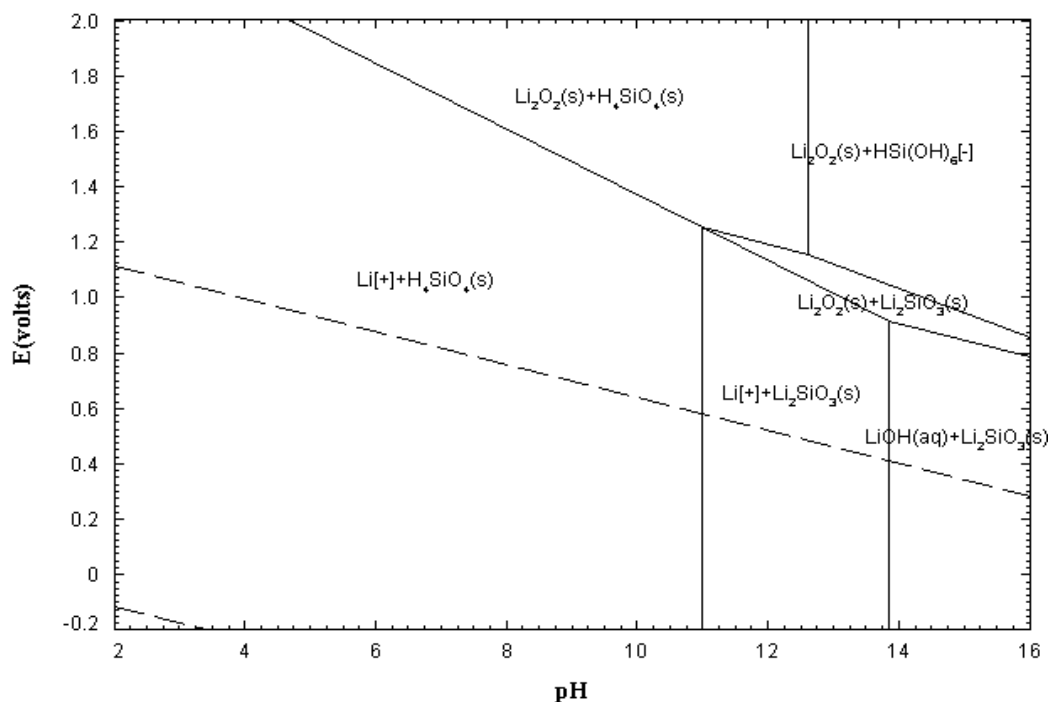


Figura 4.6. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si- H_2O considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 25 °C.

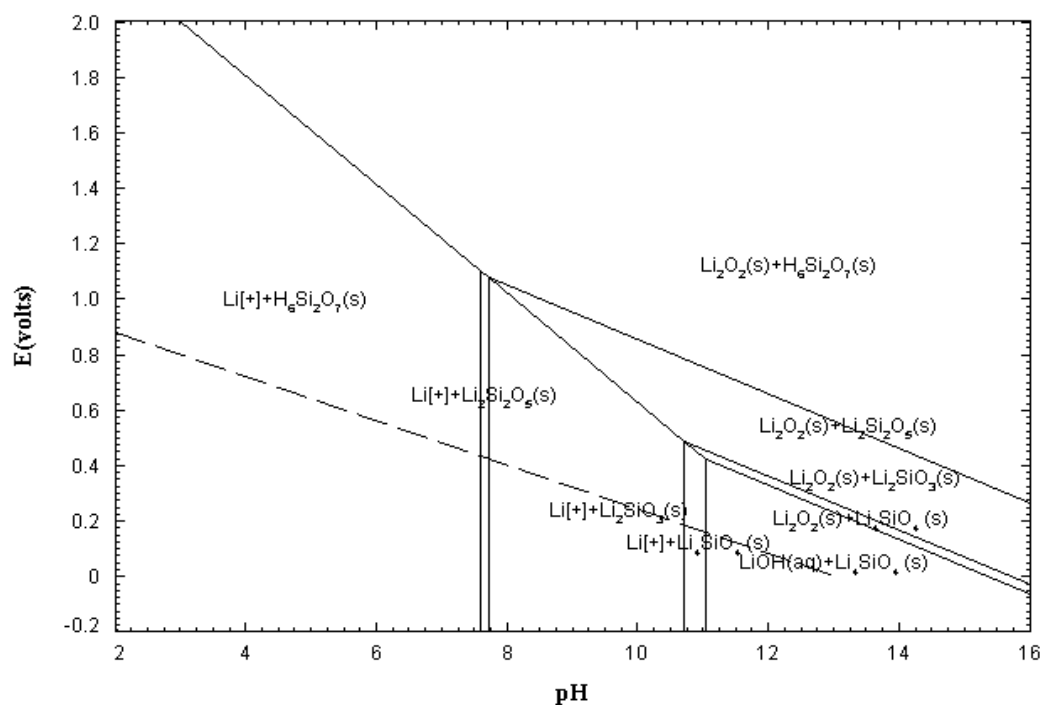


Figura 4.7. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 220 °C.

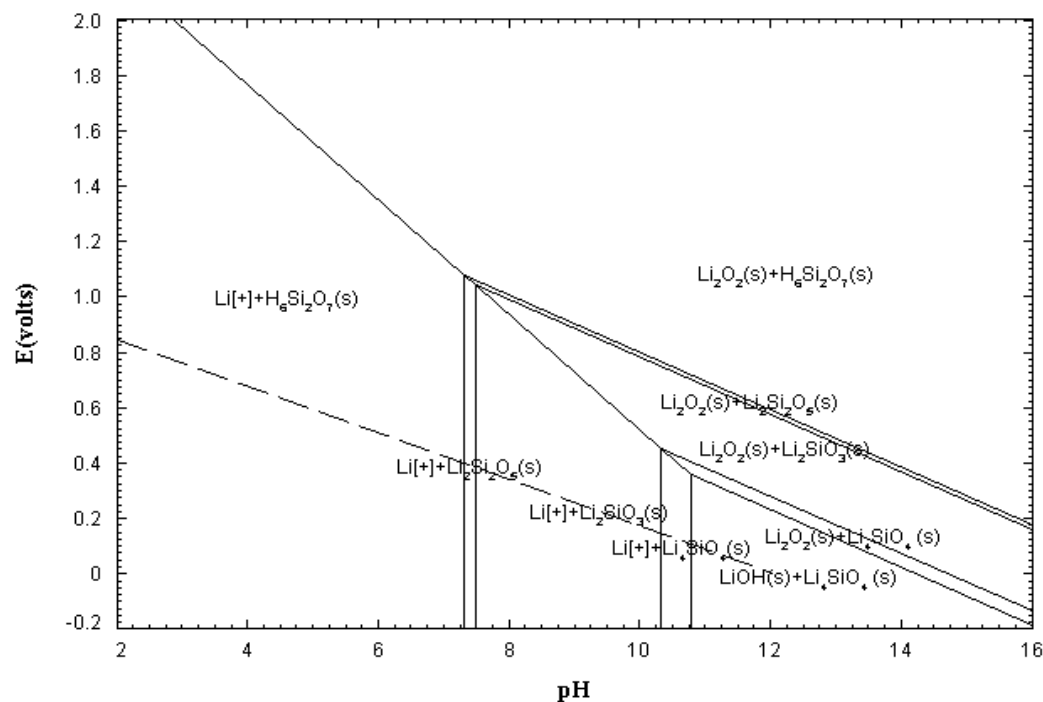


Figura 4.8. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 250 °C.

Los resultados experimentales se resumen en la figura 4.9. Cada punto en la figura corresponde a un experimento realizado a diferentes condiciones de temperatura y concentración de reactivos (relación molar Li:Si). Las fases cristalinas obtenidas fueron identificadas por difracción de rayos-X.

Los resultados mostraron la obtención a baja temperatura de la fase pura de Li_2SiO_3 , la cual cristaliza a partir de los 100 °C a tiempos de 20 horas y la relación molar estequiométrica del compuesto; es decir, Li:Si de 2:1. Sin embargo, la fase Li_4SiO_4 no fue obtenida, ni aun cuando el proceso hidrotérmico se llevó a cabo usando relaciones Li:Si tan grandes como 6:1.

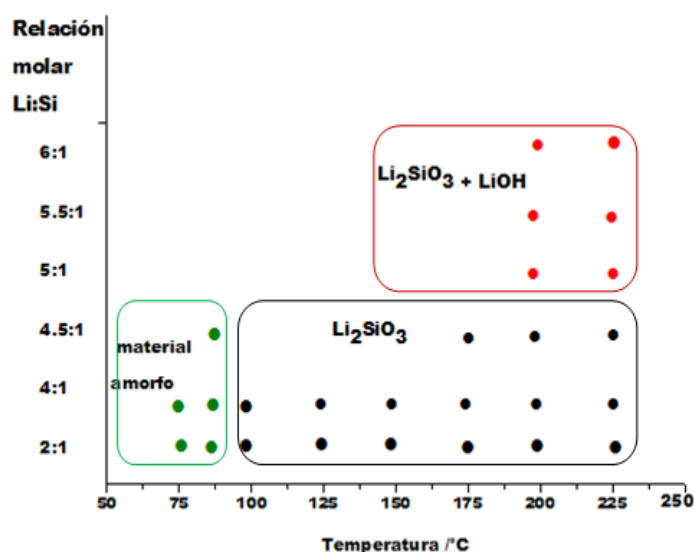


Figura 4.9. Fases cristalinas obtenidas vía cristalización hidrotérmica usando diferentes condiciones de síntesis.

La solubilidad de los reactivos y por lo tanto la presencia de especies de varios grados de oligomerización en los sonogel precursoros son factores muy importantes que pudieron influir en los resultados obtenidos. De hecho, se sabe que en medio básico la solubilidad de la sílice aumenta en forma casi exponencial con la concentración de OH^- y, dependiendo de la relación $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en la mezcla resultante, pueden aparecer iones y silicatos de varios grados de oligomerización formados por reacciones de ionización y de polimerización.

La temperatura es otra variable importante en el proceso hidrotérmico, que de hecho, puede favorecer la presencia de especies monoméricas de la sílice, como $\text{Si}(\text{OH})_4$ y entonces la posible formación de la fase de ortosilicato.

Como alternativa se realizó una segunda serie de experimentos. En esta ocasión partiendo de diferentes precursores; nitrato o cloruro de litio (LiNO_3 ó LiCl), TEOS y diferentes concentraciones de hidróxido de amonio (NH_4OH) como agente mineralizante (5, 10 y 15 %vol.). La relación molar Li:Si utilizada fue de 4:1. Sin embargo, la fase Li_4SiO_4 no fue obtenida y sólo se obtuvo la fase Li_2SiO_3 cuando se utilizó cloruro de litio como precursor y altas concentraciones de hidróxido de amonio. Aunado a las observaciones anteriores acerca de la solubilidad de los reactivos, es importante mencionar que las suspensiones y geles precursores presentaron valores de pH ~ 12 a temperatura ambiente. Tomando en consideración que durante los procesos hidrotérmicos las suspensiones alcalinas experimentan un decremento de $\sim 2-3$ unidades en sus valores de pH [37,39] lo anterior implicaría que aún a temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ la fase de Li_4SiO_4 no es una especie estable (figura 4.8).

En lo que respecta a los polvos de Li_2SiO_3 obtenidos; se continuó con la caracterización y análisis de los mismos; además se sintetizó la segunda serie de muestras adicionando diferentes surfactantes de carácter catiónico, aniónico y no iónico tal y como se describió en la sección 3.2

Los difractogramas de rayos- X de la serie de muestras obtenidas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas se presentan en la figura 4.10. Al igual que para el resto de las diferentes muestras, se identificaron las reflexiones correspondientes a la fase ortorrómbica del Li_2SiO_3 (JCPDS 29-0829).

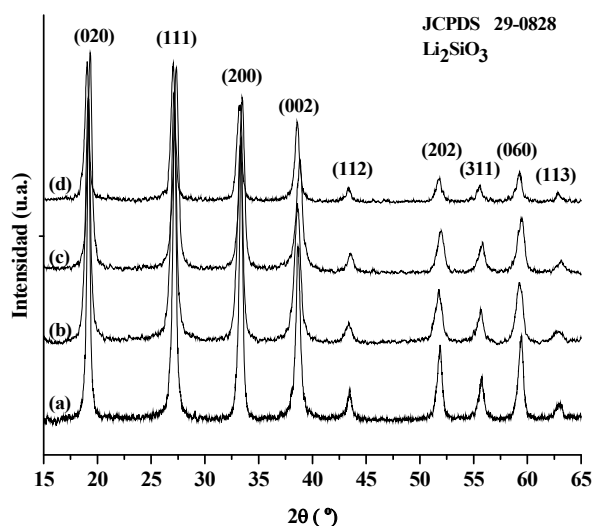


Figura 4.10. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras: (a) 100, (b) 100CTAB, (c) 100SDBS y (d) 100TRIT.

En la figura 4.11(A) se presentan los difractogramas de los polvos de Li_2SiO_3 preparados usando el surfactante TRIT y diferentes temperaturas de síntesis. Independientemente de la temperatura, los diferentes difractogramas muestran las mismas intensidades relativas que de hecho son congruentes con las intensidades reportadas en la carta de difracción (JCPDS 29-0828), donde el pico ubicado a 19.5° (2θ) correspondiente al plano (020) es el más intenso.

Por otro lado, en el caso de la serie de muestras preparadas usando el surfactante CTAB, se observa un comportamiento diferente. Al incrementarse la temperatura de síntesis, el pico localizado a 26.9° y que corresponde al plano (111) crece y es el de mayor intensidad (figura 4.11B). Este comportamiento se ha observado en el caso de polvos de Li_2SiO_3 sintetizados por reacción de estado [92]. Dado que las diferentes muestras corresponden a la fase ortorrómbica del Li_2SiO_3 con grupo espacial $\text{Cmc}21(\text{No.}36)$. Entonces, este fenómeno puede explicarse en términos de crecimiento de cristal y la obtención de cierta orientación preferencial en el material.

De igual manera se observa que los difractogramas presentan diferencias en el ancho de los picos de difracción, indicativo de que tanto la adición de los diferentes surfactantes como la temperatura del proceso hidrotérmico producen cambios microestructurales en el material.

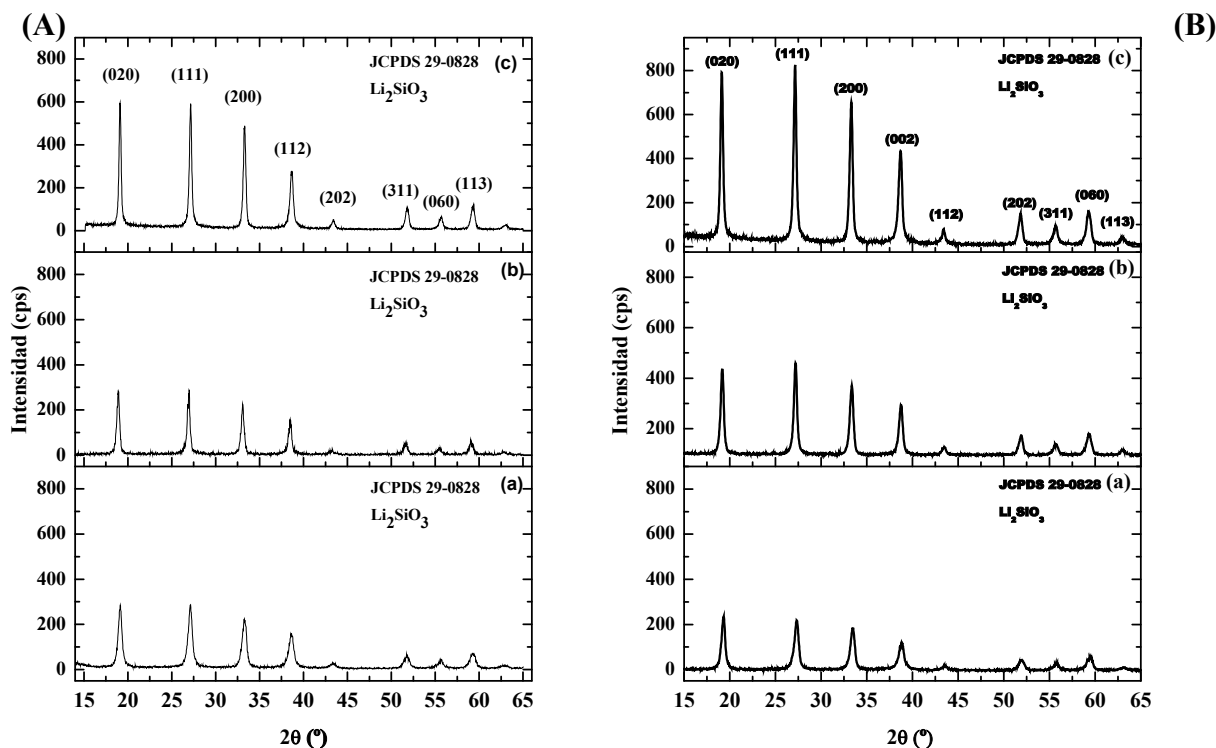


Figura 4.11. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras preparadas a diferentes temperaturas. A) Adicionando TRITON X-114; (a) 100TRIT, (b) 125TRIT y (c) 175TRIT y B) Adicionando CTAB; (a) 100CTAB, (b) 125CTAB y (c) 175CTAB.

En general, el análisis por microscopía electrónica de barrido, reveló la obtención de polvos con morfología de agregados esféricos y tamaños homogéneos de entre 1.5 y 3.2 μm (figura 4.12). Sin embargo, se pueden observar algunas características especiales como resultado del tipo surfactante usado. En la figura 4.12 se muestran las morfologías de las diferentes muestras obtenidas a 125 $^{\circ}\text{C}$ y de la muestra obtenida por reacción de estado sólido. Mientras que los polvos obtenidos sin adición de surfactante presentan tamaños de particular de entre 0.8 y 1.5 μm , los polvos sintetizados en presencia de surfactantes tienen tamaños mayores de entre 2 y 3.2 μm . Esta morfología es evidentemente contrastante con la morfología de los polvos obtenidos por reacción de estado sólido, los cuales son agregados densos de mayor tamaño (figura 4.12e).

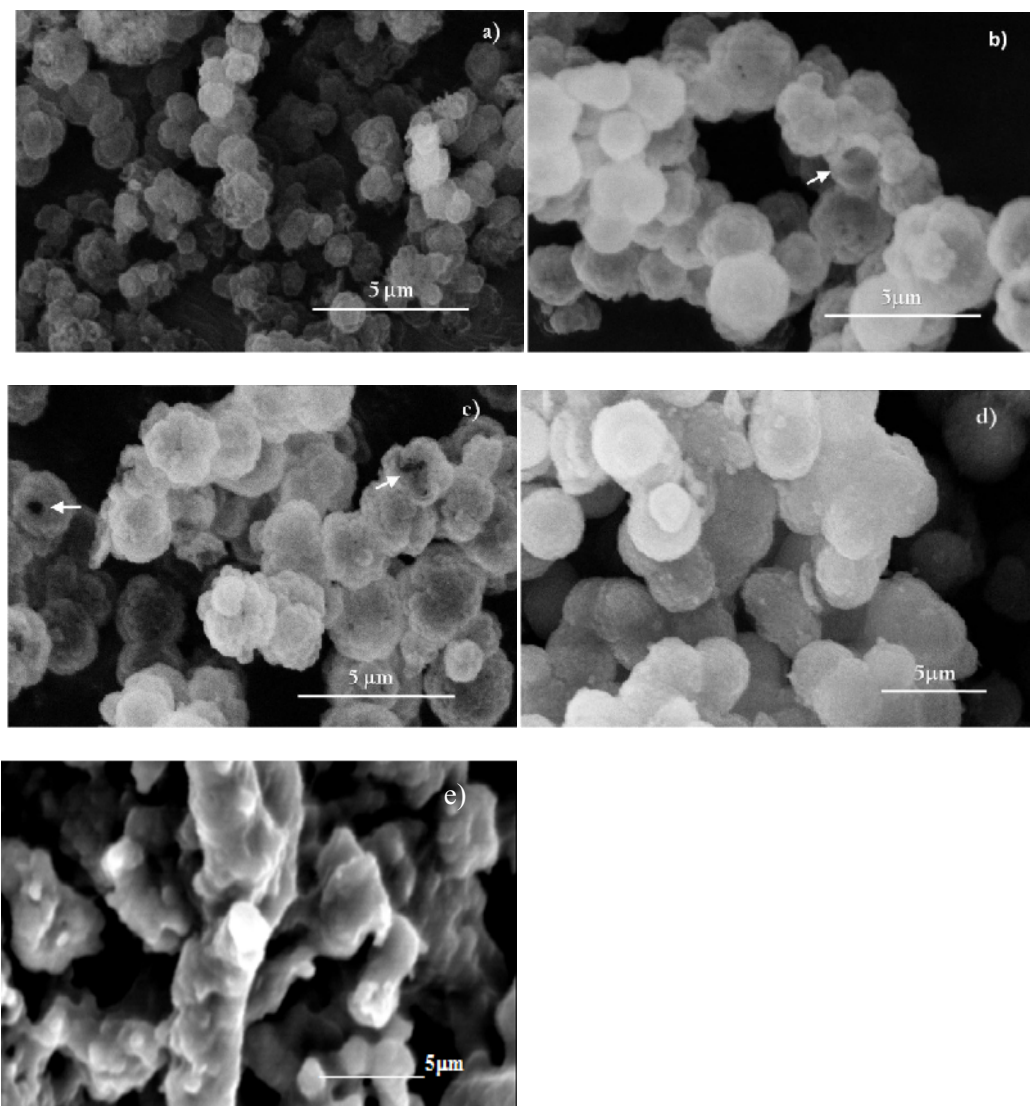


Figura 4.12. Fotomicrografías de MEB correspondientes a las muestras: (a) 125, (b) 125CTAB, (c) 125TRIT, (d) 125SDBS, y (e) muestra preparada por reacción de estado sólido. Se muestra la morfología de esfera hueca (flechas).

Aunado a lo anterior, otra característica importante es que al usarse surfactante se produjeron agregados esféricos huecos que a su vez están formados por agregados esféricos de menor tamaño. En la figura 4.13 se muestran las características morfológicas de la muestra 100TRIT. Se puede apreciar claramente que las esferas huecas están conformadas por agregados más pequeños con tamaños de partícula menores a 400 nm (figura 4.13b).

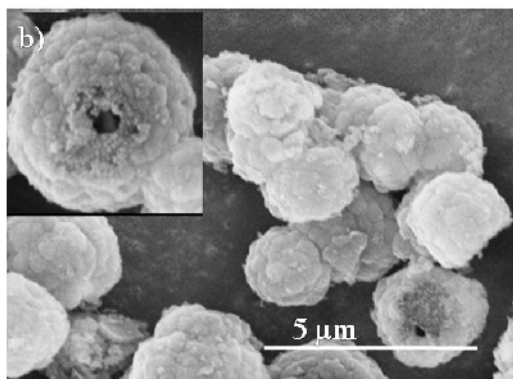


Figura 4.13. Fotomicrografía de MEB correspondiente a la muestra 100TRIT. En el inserto (b) se muestra en detalle la morfología de esfera hueca.

Después de la caracterización microestructural de los polvos por DRX y MEB, se estudió la estabilidad térmica de los materiales por termogravimetría. En la figura 4.14 se muestran los termogramas (ATG) de la serie de muestras sintetizadas a 100 °C.

En todos los casos, se observó una pérdida de peso a temperaturas menores a 200 °C (0.85-2.7 %peso). Este cambio en peso puede atribuirse a la remoción de agua adsorbida en el material. Posteriormente a temperaturas mayores de 200°C se observó una segunda pérdida de peso la cual varía para las diferentes muestras entre 1.18 y 6.54 %peso. Este segundo evento puede atribuirse a la descomposición de diferentes cantidades de surfactante residual. En todos los casos el material orgánico residual fue removido a antes de los 500 °C; a partir de esta temperatura no se observó ningún otro evento. En base a estos resultados, todas las muestras fueron calcinadas en aire a 400 °C por 3 horas.

Después de la calcinación, los polvos fueron nuevamente caracterizados por DRX y MEB. En ninguno de los casos se observaron cambios microestructurales significativos. En la figura 4.15 se presenta como ejemplo la muestra 100TRIC. Como puede observarse, el difractograma de rayos X no evidencia la formación de nuevas fases por efecto de la temperatura de calcinación; de igual manera, los polvos no experimentaron cambios en su morfología (figura 4.15b)

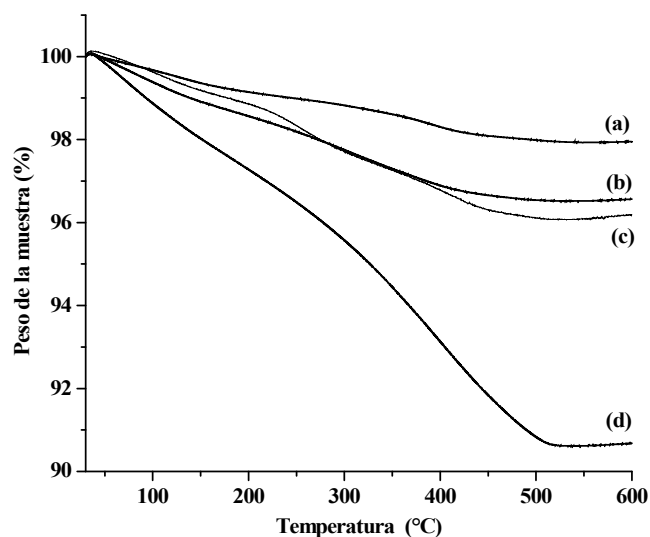


Figura 4.14. Termogramas (ATG) correspondientes a las muestras: (a) 100, (b) 100CTAB, (c) 100SDBS y (d) 100TRIT.

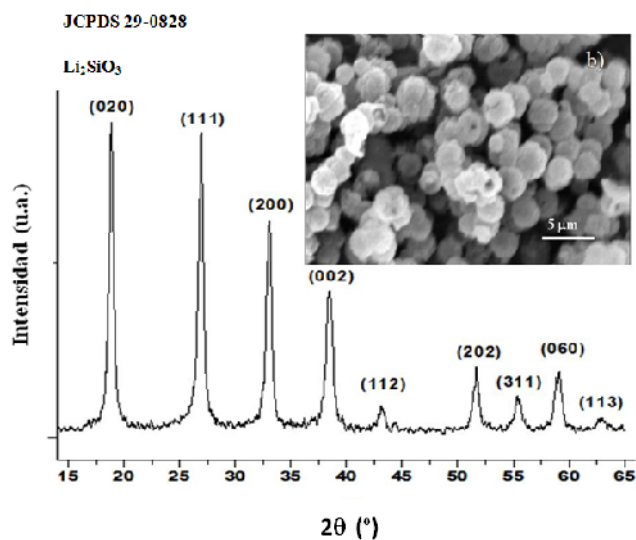


Figura 4.15. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra 100TRITC. En el inserto (b) se muestra en detalle la morfología de esfera hueca, la cual se conserva aun después del proceso de calcinación a 400 °C por 3 horas.

En la tabla 4.1 se muestran los parámetros de celda y tamaños de cristalita de las diferentes muestras de Li_2SiO_3 antes y después de su calcinación. En general, todas las muestras son polvos nanocristalinos con tamaños de cristalita < 30 nm. Sin embargo, los diferentes valores obtenidos muestran el efecto de las diferentes condiciones de procesamiento.

Respecto a la temperatura de síntesis, se observó que los tamaños de cristal aumentan a temperaturas mayores. Además, en todos los casos los tamaños de cristal tienden hacia valores muy similares (~30 nm) a temperaturas de 175 °C, lo cual sugiere la degradación de los diferentes surfactantes a estas condiciones de procesamiento.

Tabla 4.1. Parámetros de celda y tamaños de cristalita de las diferentes muestras de Li_2SiO_3 sintetizadas

Muestra	Parámetros de celda (Å)			Tamaño de cristalita (nm)**	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>Materiales sin</i>	<i>Materiales</i>
				<i>calcinar</i>	<i>calcinados</i> <i>a 400 °C</i>
Reac. Edo. Sólido*	5.403	9.358	4.667	>50	—
100	5.402	9.353	4.670	24	28
125	5.409	9.369	4.667	26	29
175	5.409	9.371	4.676	27	32
100CTAB	5.416	9.379	4.680	16	18
125CTAB	5.410	9.374	4.678	22	24
175CTAB	5.405	9.365	4.669	26	28
100SDBS	5.415	9.381	4.683	17	19
125SDBS	5.410	9.371	4.678	18	21
175SDBS	5.410	9.369	4.674	27	30
100TRIT	5.414	9.377	4.684	14	17
125TRIT	5.410	9.374	4.677	22	24
175TRIT	5.409	9.371	4.676	28	29

*Calcinación a 1000 °C por 15 h. Tamaños de cristalita considerando el plano (111).

En lo que respecta al uso de los diferentes surfactantes, se observó que en todos los casos la adición de surfactante favorece la obtención de tamaños de cristal menores en comparación a las muestras preparadas sin surfactante. Cabe mencionar, que los menores tamaños promedio de cristal (14 nm) fueron obtenidos cuando se usó el surfactante denominado TRITON-114 y temperaturas de 100 °C. En la tabla 4.1 también se incluyen los valores de los parámetros de celda calculados.

El procesamiento de los datos de DRX se realizó con el programa WinPLOTR [88]. El cálculo de los tamaños de cristalita y parámetros de celda se realizó aplicando la ecuación de Sherrer y el método de Cohen respectivamente [93]. Los valores de los parámetros de celda obtenidos son consistentes con los valores reportados para el Li_2SiO_3 (JCPDS 29-0828), los cuales son: $a = 5.3975 \text{ \AA}$, $b = 9.3974 \text{ \AA}$ y $c = 4.6615 \text{ \AA}$.

Los diferentes materiales también fueron caracterizados por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución. En la figura 4.16 se muestran las fotomicrografías de campo claro de las muestras 175 y 175TRIT. El estudio reveló la obtención de dos diferentes morfologías en los polvos preparados por cristalización hidrotérmica. En el caso de los materiales preparados sin adicionar surfactante, se observó una morfología de esferas concéntricas (ver flechas en figura 4.16a). La formación de este tipo de morfologías o microestructuras, ha sido reportada como resultado del crecimiento de partículas por el fenómeno denominado maduración de Oswald (*Oswald ripening*) [94-96]. De hecho, Qiao [97] y posteriormente Guan y colaboradores [98] identificaron que este tipo de microestructuras constituidas por esferas concéntricas evolucionan durante el procesamiento hidrotérmico dando lugar a la formación de esferas huecas.

Por otro lado, el análisis por MET de los materiales preparados usando surfactantes mostró que los polvos presentan microestructuras de esferas huecas cuyas paredes están formadas por agregados esféricos más pequeños con diámetros del entre 350 y 400 nm (figura 4.16b y c). Estos resultados corroboraron las observaciones hechas en MEB, pero además revelan que los agregados esféricos más pequeños también presentan morfología de esfera hueca (figura 4.16c).

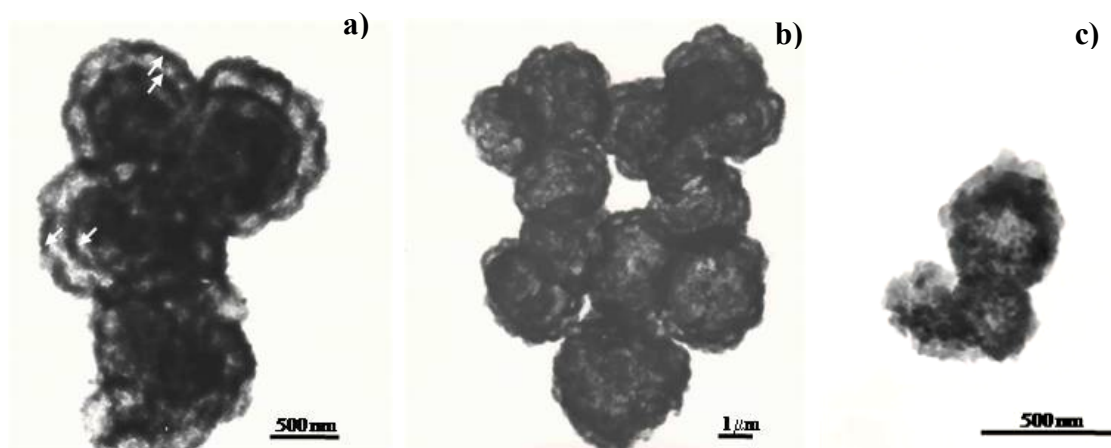


Figura 4.16. Fotomicrografías de MET correspondientes a las muestra: (a) 175, (b) 175TRIT y (c) 175TRIT. Las imágenes de campo claro revelan las diferentes morfologías de esferas concéntricas (a) y de esferas huecas (b) y (c).

En la figura 4.17 se presentan las imágenes de MET de la muestra 100TRIT. En las fotomicrografías obtenidas por la técnica de campo claro, se revela por contraste de espesores que las paredes de los agregados esféricos tienen dimensiones de ~ 300 nm; estas dimensiones coinciden con el tamaño de los agregados esféricos más pequeños; algunas de estas esferas de menor tamaño se señalan en la imagen. El patrón de difracción de electrones obtenido (figura 4.17b) muestra la naturaleza policristalina del material. El patrón de difracción de anillos se indexó con la carta de difracción correspondiente al Li_2SiO_3 (JCPDS carta No. 29-0828).

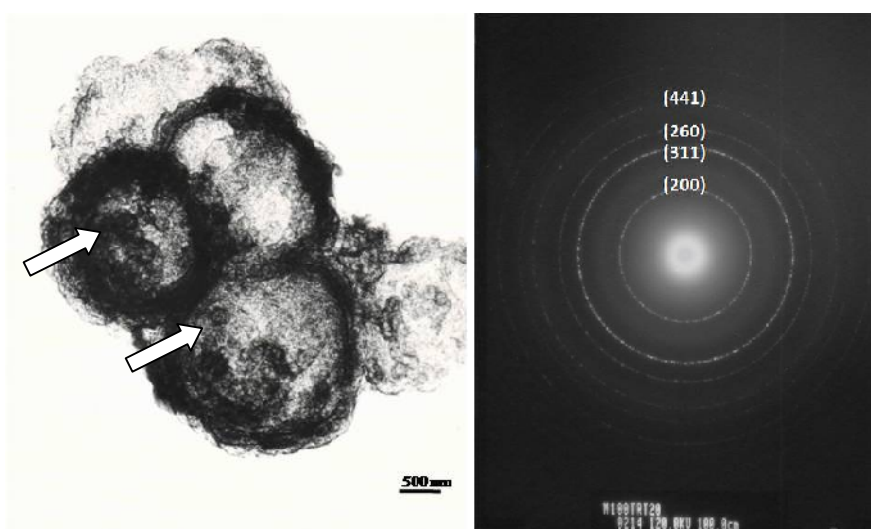


Figura 4.17. Fotomicrografía de MET. a) Imagen de campo claro 100TRIT y (b) patrón de difracción de electrones de la fase Li_2SiO_3 .

Finalmente, las fotomicrografías obtenidas a altas magnificaciones mediante MET se presentan en la figura 4.18. El análisis mostró que los agregados son porosos y están constituidos por partículas nanométricas con tamaño promedio de 50 nm (figura 4.18b). Las imágenes de alta resolución (figura 4.18c) muestra los dominios cristalinos en el orden de 10-20 nm; estos valores verifican los resultados calculados por DRX (ver tabla 4.1).

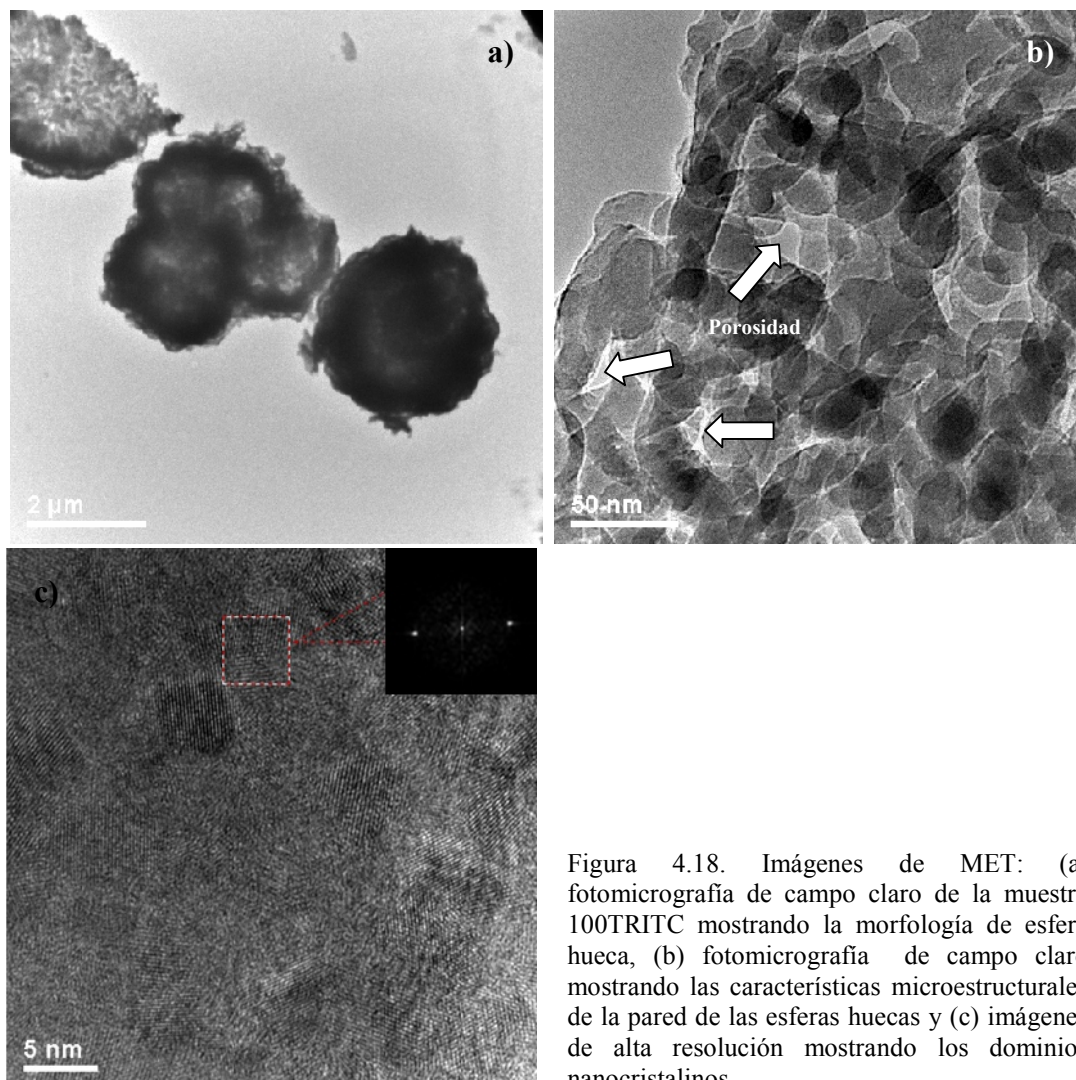
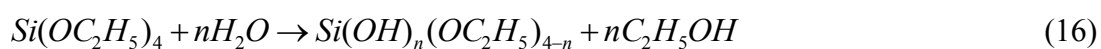


Figura 4.18. Imágenes de MET: (a) fotomicrografía de campo claro de la muestra 100TRITC mostrando la morfología de esfera hueca, (b) fotomicrografía de campo claro mostrando las características microestructurales de la pared de las esferas huecas y (c) imágenes de alta resolución mostrando los dominios nanocristalinos.

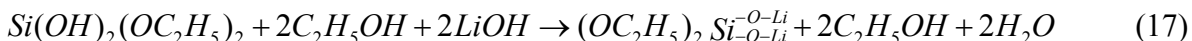
Recapitulando y haciendo referencia al método de síntesis, la obtención de polvos nanométricos y nanocristalino se puede fundamentar como sigue.

En la primera etapa de la síntesis, la preparación por sol-gel de los precursores involucra el uso de un alcóxido (TEOS) y una sal ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) como precursores. En este caso, el $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ fue disuelto en una solución de alcohol en agua a la cual se le agregó por goteo el TEOS. En este sentido, la hidrólisis del TEOS se describe por la reacción siguiente:



Si el litio reacciona con la sílice parcialmente hidrolizada, se da lugar a la formación de metalosiloxanos.

Por ejemplo si $n=2$:



Por supuesto, las reacciones de hidrólisis y condensación se ven influenciadas por el pH de la solución y por la presencia de los diferentes surfactantes. Hasta este momento se ha formado el gel precursor. Sin embargo, la transformación del gel hasta la obtención del óxido dependerá finalmente de las condiciones de cristalización hidrotérmica. Dado que las especies poliméricas formadas hasta este momento son hidrolizadas al incrementarse las temperatura y presión durante el proceso hidrotérmico, entonces diferentes oligómeros deben ser formados a partir del gel precursor como resultado de las reacciones de ionización y polimerización. De hecho después de la nucleación y crecimiento de los cristales primarios de Li_2SiO_3 se presentan los fenómenos de redisolución y reprecipitación de dichas partículas primarias. En otras palabras, en esta segunda etapa del proceso, tiene lugar el fenómeno definido por la IUPAC como *Oswald Ripening*, el cual consiste en el crecimiento de partículas o cristales de mayor tamaño a partir de aquellos de menor tamaño que en principio son menos estables.

Sin embargo, cuando el sistema involucra el uso de un surfactante, además habrá que considerar que tan pronto como las partículas primarias son formadas y adquieren las características de superficie de una partícula de óxido metálico, dichas partículas interaccionan con los surfactantes los cuales son adsorbidos mediante interacciones electrostáticas inhibiendo los procesos de redisolución y reprecipitación, pero además evitando la coalescencia de las partículas primarias y su consecuente crecimiento. Lo anterior puede explicar la disminución del tamaño de cristal de los polvos preparados con surfactantes y la obtención de nanopartículas.

De igual manera, hacienda referencia al método de síntesis, se propone un mecanismo de formación de los agregados con morfología de esfera hueca como sigue.

1) *Agregación de las nanopartículas primarias de Li_2SiO_3* . En una primera etapa, las nanopartículas primarias son formadas como se describió anteriormente. Posteriormente estas nanopartículas son adsorbidas por interacciones electrostáticas en la superficie de arreglos supramoleculares de surfactantes. Es decir, los surfactantes actúan como agente estructurante, también llamados *template* de la traducción del inglés *template*. De hecho, algunos autores han reportado la formación de arreglos micelares de surfactantes los cuales hacen el papel de agentes estructurantes suaves promoviendo de esta manera la obtención de microestructuras huecas [99-100].

Sin embargo, en el presente trabajo, las esferas de tamaño más pequeño son considerablemente más grandes comparadas al tamaño de un arreglo micelar simple (figuras 4.16c y 4.17a). Es por ello que se sugiere la presencia de otro tipo de arreglos supramoleculares de surfactantes como lo son las vesículas.

2) *Agregación de las esferas pequeñas en la formación de las microesferas huecas de Li_2SiO_3* . Tomando en consideración el hecho de que el etanol produce burbujas; la evolución de dichas burbujas puede promover la formación de agregados. De manera similar a la presencia micelas, este fenómeno ha sido previamente sugerido para explicar la formación de microestructuras huecas vía procesamiento hidrotérmico [101-102]. En este caso, las microburbujas de gas también son consideradas como centros de agregación o *templates* suaves. En este punto se sugiere que los ensamblajes de agregados esféricos primarios forman a su vez agregados esféricos de mayor tamaño como resultado de la interacción entre la parte hidrofóbica de las moléculas de surfactante adsorbidas en la superficie de dichos agregados primarios y la interfase líquido-gas de las burbujas.

3) *Oswald ripening*. Durante los procesos hidrotérmicos, y especialmente en condiciones de alta temperatura y/o tiempos prolongados de procesamiento, se favorece el fenómeno de *Oswald ripening*. De hecho, el fenómeno de *Oswald ripening* ha sido identificado y propuesto como un opción viable en la fabricación de partículas huecas [103]. Desde este punto de vista, la microestructura de los agregados esféricos obtenidos en este trabajo debe estar en constante evolución. La formación de las esferas huecas tiene lugar por el crecimiento de las partículas en las paredes de las esferas y la simultánea evacuación de la parte central de los agregados por el fenómeno de *Oswald ripening*. Los resultados de la caracterización de los polvos de Li_2SiO_3 , especialmente las observaciones al MET, respaldan el mecanismo de formación propuesto.

Las características texturales de los diferentes materiales fueron estudiadas por la técnica de adsorción de nitrógeno. En la tabla 4.2 se muestran los valores de superficie específica, volumen y diámetro promedio de poro. De manera general, los materiales sintetizados con adiciones de surfactante (TRITON-X114, CTAB ó SDBS) presentan áreas específicas mayores que los materiales preparados sin surfactante y por reacción de estado sólido. En este último caso, los volúmenes de gas adsorbido decrecen considerablemente lo cual corrobora la formación de partículas densas.

Tabla 4.2. Propiedades textuales de las diferentes muestras de Li_2SiO_3 calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

Muestra	S_{BET} (m^2g^{-1})	Volumen de Poro (cm^3g^{-1})	Diámetro de poro (BJH) (nm)
Edo. Sólido	0.47	—	—
100C	31.9	0.199	26.02
125C	22.3	0.038	6.88
175C	13.4	0.02	4.96
100CTABC	48.5	0.366	31.26
125CTABC	30.1	0.033	4.39
175CTABC	15.3	0.032	8.693
100SDBSC	61.6	0.3994	13.14
125SDBSC	34.9	0.048	5.55
175SDBSC	11.7	0.030	11.721
100TRITC	66.9	0.529	33.72
125TRITC	56.9	0.501	35.92
175TRITC	24.2	0.263	43.92

Las características morfológicas obtenidas en los materiales sintetizados por cristalización hidrotérmica se ven reflejadas en los valores de área específica. En otras palabras, mientras que los materiales obtenidos por reacción en estado sólido presentan áreas menores a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, los materiales obtenidos vía procesamiento hidrotérmico, y especialmente utilizando el surfactante no iónico TRITON X-114, alcanzaron valores de área específica significativamente mayores. Por ejemplo, la muestra 100TRITC presentó un área específica de $66.9 \text{ m}^2/\text{g}$. También la temperatura de síntesis modifica de manera importante las características texturales obtenidas; en todos los casos se observó la disminución del área específica al incrementarse la temperatura.

A excepción de la muestra preparada por reacción de estado sólido, todos los materiales son mesoporosos (tabla 4.2) corroborando las observaciones hechas al MET (figura 4.18b). Además, los materiales muestran cierta variación del tamaño de poro que puede ser atribuida al tipo de surfactante usado, los tamaños de poro mayores se obtuvieron en el caso de la adición del surfactante TRITON X-114. Estas características texturales son importantes para la aplicación de los polvos como material absorbente al incrementar la reactividad del sólido y facilitar la transferencia de masa. Cabe mencionar que las isotermas de adsorción-desorción presentan rizados de histéresis H3 por lo que los valores de tamaño promedio de poro solo pueden usarse para fines comparativos. Estos resultados se discutirán a continuación.

En la figura 4.19 se presentan las isotermas de adsorción-desorción para la serie de muestras preparadas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ usando diferentes surfactantes y la isoterma correspondiente a la muestra preparada por reacción de estado sólido (figura 4.19b).

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [104-105], todas las muestras obtenidas por cristalización hidrotérmica presentan isotermas de tipo II las cuales son características de la adsorción de multicapas en materiales no porosos o macroporosos. Las isotermas de adsorción tipo II también suelen observarse en materiales que contienen cierta cantidad de microporos; no obstante lo anterior, en el presente caso se puede descartar la presencia de microporosidad tomando en consideración que los volúmenes de gas adsorbido a presiones parciales bajas son relativamente pequeños. Las isotermas de adsorción-desorción presentan rizados de histéresis tipo H3 en donde no se definen ni escalones ni límites de absorción, lo cual es indicativo de la presencia de poros estrechos y de morfología irregular.

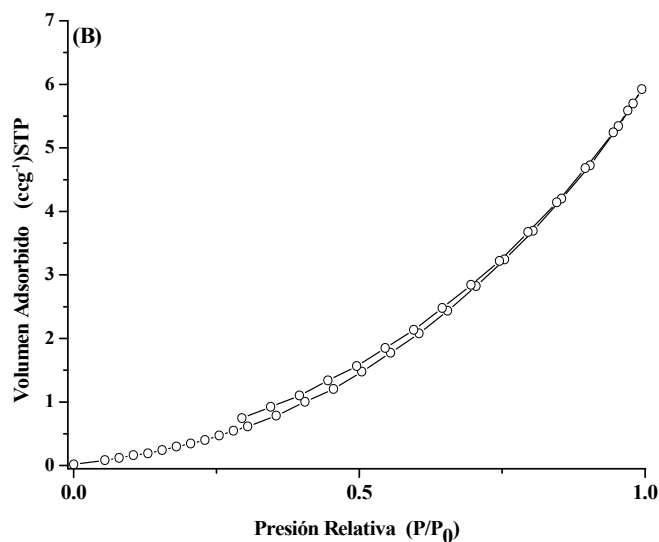
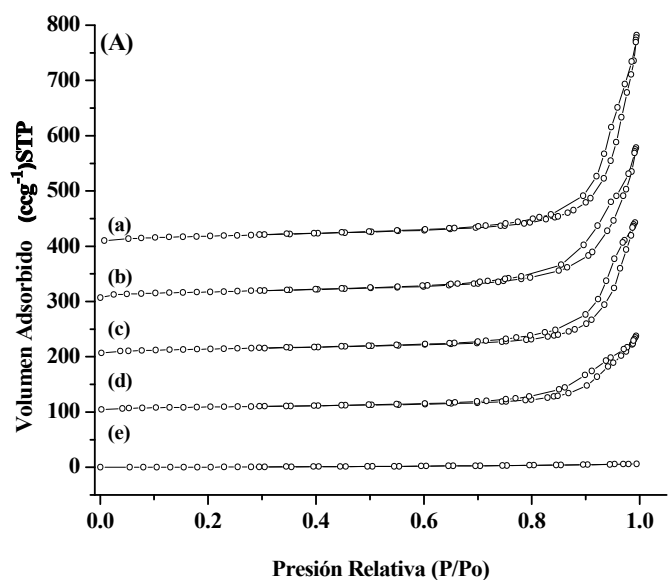


Figura 4.19. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 : (a) Muestra 100TRITC, (b)100SDBSC, (c) 100CTABC, (d) 100C y (e) reacción de estado sólido. (B) Isotherma correspondiente a la muestra preparada por reacción de estado sólido.

Para validar los resultados de S_{BET} y descartar la presencia de microporosidad en los materiales, se construyeron las curvas α_s , usando la isoterma estándar de la sílice como curva de referencia.

En la figura 4.20 se muestran las curvas correspondientes a las muestras 100C (figura 4.20a) y 100TRITC (figura 4.20b).

En base a las curvas α_s se calcularon los valores de superficie específica de 33.3 y 68.8 m²/g para las muestras 100C y 100TRITC respectivamente. Estos valores de área específica son muy cercanos a los obtenidos aplicando el modelo BET por lo que se puede descartar la presencia de cierta microporosidad y además corroborar los datos de superficie específica (tabla 4.2).

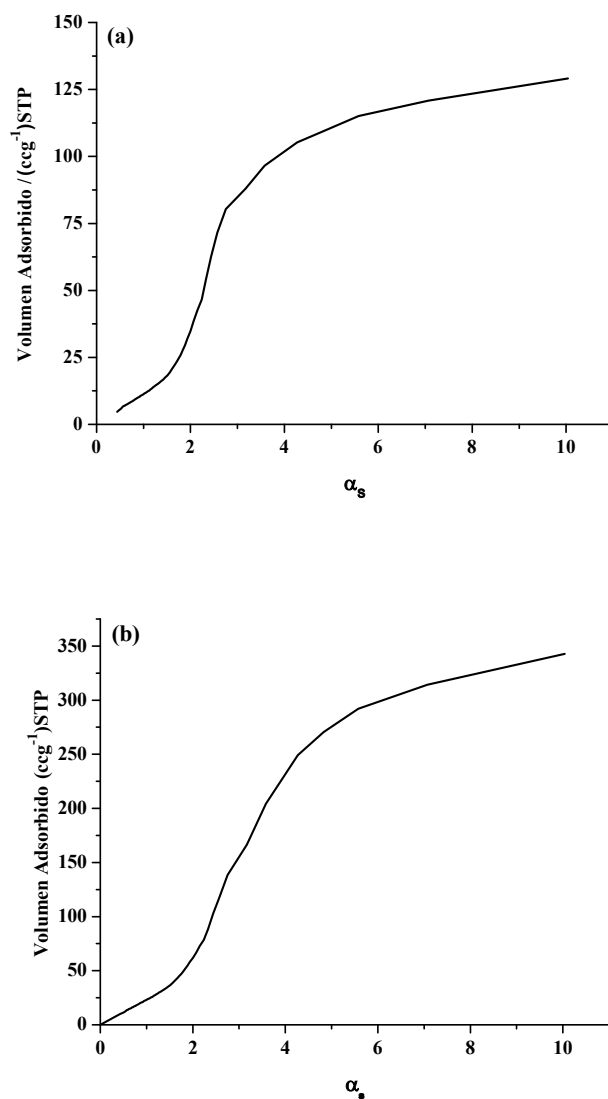


Figura 4.20. Curvas α_s correspondientes a las muestras: (a) 100C y (b) 100TRITC.

Finalmente, se calcularon los tamaños de partícula (t) en base a los valores de superficie específica ($t=6000/S_{BET}$); y los valores de tamaño de cristal determinados por análisis del perfil de difracción de rayos-X aplicando la ecuación de Scherrer. Para fines comparativos, estos valores se muestran en la figura 4.21. Aquí es importante notar que para el caso de la muestra 100TRIT, los valores de tamaño de cristal estimados por DRX, son más cercanos a los valores de tamaño de partícula. Lo cual indica que el uso del surfactante TRITON-114, promovió la nucleación y crecimiento de partículas individuales constituidas por un número menor de cristalitas.

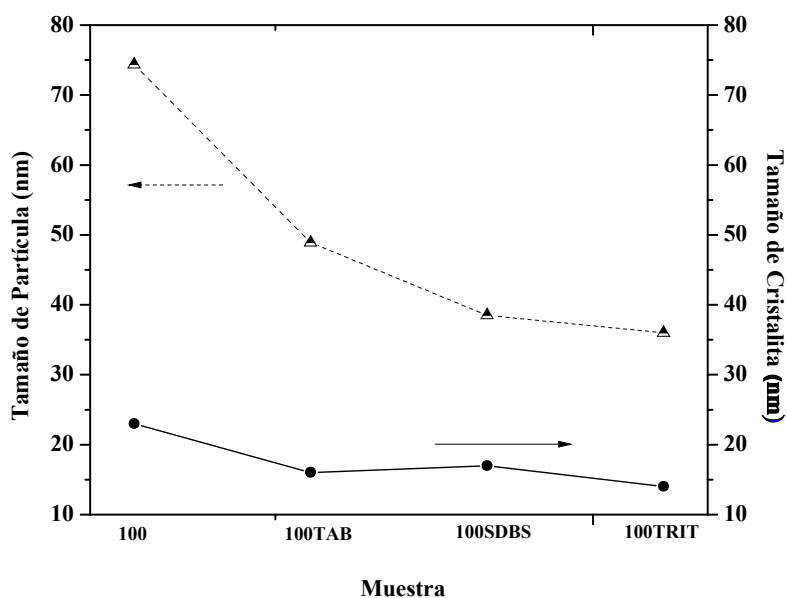


Figura 4.21. Valores de tamaño de partícula obtenidos en base al área específica y su comparación con los valores obtenidos por DRX.

4.3. Evaluación de la absorción de CO_2 de los silicatos de litio: Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4

En la figura 4.22 se muestran los datos termodinámicos de la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura para las reacciones de absorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 (ec.2) y el Li_2SiO_3 (ec.18).

Los valores de ΔG para las diferentes temperaturas se calcularon mediante el programa FACTSage [86]. Los datos termodinámicos obtenidos sugieren que ambos silicatos tienen la capacidad de reaccionar de manera espontánea y reversible con el CO_2 dependiendo de la temperatura. Sin embargo, en el caso del Li_2SiO_3 la temperatura de equilibrio ($\Delta G=0$) es mucho menor, ~ 250 °C. Estos resultados sugieren que los absorbentes propuestos pueden ser usados en diferentes intervalos de temperatura.

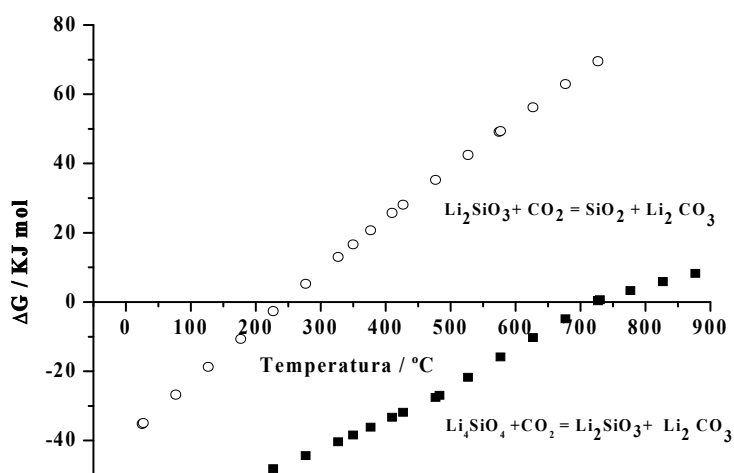


Figura 4.22. Cambios en la Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las reacciones de absorción de CO_2 en Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 .

De hecho, Khomane y colaboradores [106] han reportado la capacidad del Li_2SiO_3 para absorber CO_2 . En su estudio Khomane preparó vía sol-gel partículas de Li_2SiO_3 que presentaron superficies específicas relativamente altas ($7\text{m}^2/\text{g}$) en relación a los materiales preparados por métodos convencionales. Sin embargo, cabe mencionar que la absorción se llevó a cabo en un sistema presurizado a temperaturas mayores a 600 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.1 Evaluación de la absorción de CO₂ de los silicatos de litio usando un flujo gaseoso seco

a) Ortosilicato de litio preparado por reacción de estado sólido

Los resultados del análisis termogravimétrico para la evaluación de la absorción de CO₂ en Li₄SiO₄ se presentan en la figura 4.23. El termograma (ATG) obtenido usando un flujo de 100% CO₂ presenta un cambio en peso de 4.36 % alrededor de los 615 °C. Dicho evento inicia como un incremento continuo en el peso de la muestra a partir de los 300 °C y hasta los 615 °C, posteriormente a temperaturas mayores la muestra experimenta una pérdida de peso hasta alcanzar prácticamente su peso inicial alrededor de los 720 °C.

Considerando que la absorción de CO₂ se lleva a cabo mediante la reacción (2) y por tanto implica la formación de Li₂CO₃, entonces el incremento en peso registrado se atribuyó a la formación de dicho carbonato; la subsiguiente pérdida de peso corresponde a la descomposición del Li₂CO₃ y regeneración del material. Los resultados experimentales corroboran el comportamiento esperado en base a los cálculos termodinámicos (Figura 4.22). Si bien estos resultados fueron previamente descritos (sección 1.4.1), en el presente trabajo servirán de referencia para evaluar el comportamiento de los diferentes materiales sintetizados.

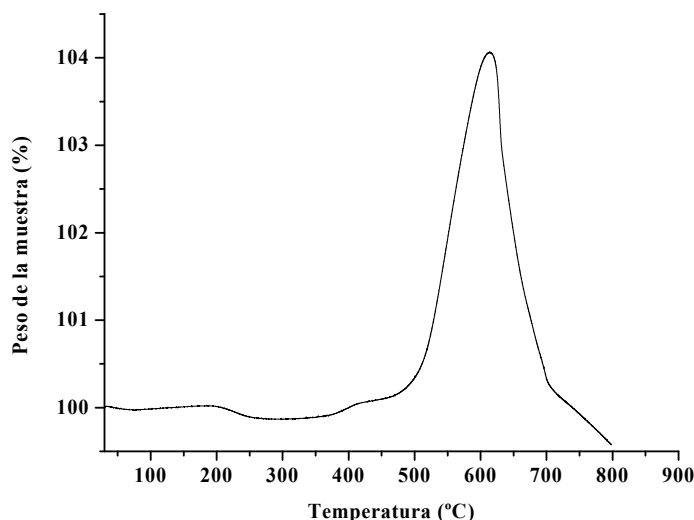


Figura 4.23 Evaluación de la eficiencia de absorción de CO₂ en Li₄SiO₄. El termograma (ATG) muestra la ganancia en peso de la muestra por la formación de Li₂CO₃.

b) *Metasilicato de litio preparado por cristalización hidrotérmica*

En lo que respecta al metasilicato de litio preparado por cristalización hidrotérmica, los resultados fueron los siguientes. La figura 4.24a corresponde al termograma obtenido para la muestra 100TRITC que de hecho fue la que presentó mayor área específica. En dicha gráfica, se observa una pérdida de peso a temperaturas menores de 350 °C, la cual fue atribuida principalmente a la remoción de agua fisisorbida. Posteriormente, a temperaturas mayores a 400 °C se presenta una ganancia de peso del material, que en principio se debe al proceso de absorción de CO₂ por el material cerámico y lo cual implicaría la formación de Li₂CO₃.

Es importante mencionar que considerando la reacción reversible (18), los datos termodinámicos indican la formación de Li₂CO₃ a temperaturas menores de 240 °C donde $\Delta G < 0$. Sin embargo, en el presente estudio, la formación de carbonato de litio se observa a temperaturas superiores, lo cual indica el desplazamiento del equilibrio químico a temperaturas arriba de 400 °C. Lo anterior puede explicarse siguiendo el principio de Le Chatelier y considerando que el experimento se realizó en una atmósfera de 100% CO₂. Además, este resultado indica que la absorción de CO₂ en el Li₂SiO₃ es cinéticamente controlada. Finalmente, en la figura 4.24b se muestra la gráfica correspondiente a la variación de la capacidad de absorción del material (expresada en % en peso del material) en función del área específica. Tal como se esperaba la absorción se incrementa al aumentar el área específica. Es decir, la interfase sólido-gas crece y promueve la quimisorción de la fase gaseosa en la superficie del sólido.

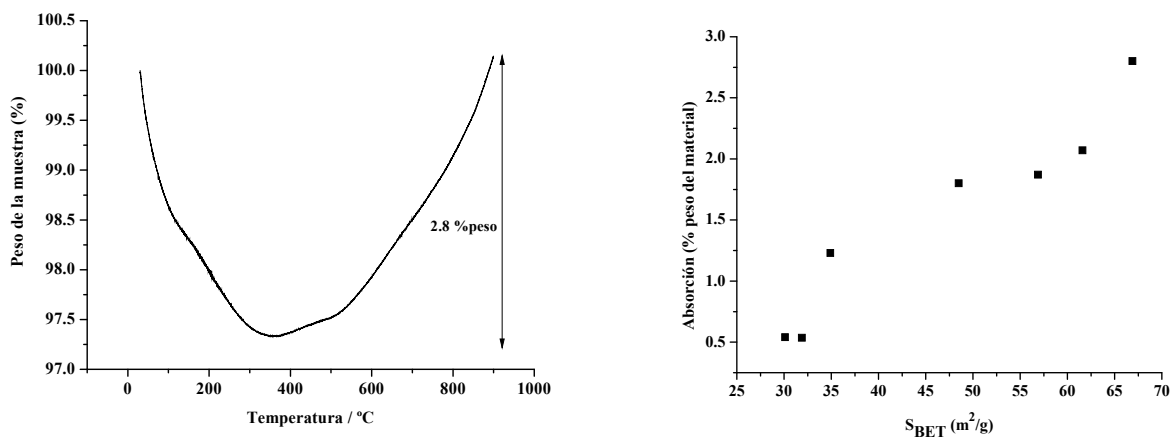


Figura 4.24 Evaluación de la capacidad de absorción de CO₂: a) Termograma (ATG) mostrando la ganancia en peso de la muestra 100TRITC por la formación de Li₂CO₃ y b) Efecto de la superficie específica en la eficiencia de absorción de CO₂ de diferentes muestras.

4.3.2 Evaluación de la absorción de CO₂ de los silicatos de litio en presencia de vapor de agua

a) Ortosilicato de litio sintetizado por reacción de estado sólido

En una primera etapa, y con el fin de identificar la posible reacción del Li₄SiO₄ con agua, las muestras seleccionadas fueron expuestas a diferentes HR (0-85%) y temperaturas (25-70°C), usando N₂ como gas de arrastre. En la figura 4.25 se muestran las isothermas de sorción de agua en Li₄SiO₄.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, las isothermas generadas a 25 y 30 °C presentan curvas de adsorción tipo II, y las isothermas obtenidas a temperaturas entre 35 y 70°C presentan curvas de adsorción que corresponden al tipo III. Las isothermas tipo II son características de sistemas donde tiene lugar la adsorción de multicapas. Las isothermas tipo III son características de sistemas donde las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son relativamente débiles y donde las interacciones adsorbato-adsorbato son más significativas. Todas las isothermas presentaron rizados de histéresis, en los cuales se identificaron claramente dos comportamientos distintos. A temperaturas iguales o menores a 40 °C, los rizados de histéresis prácticamente se cierran mostrando que el proceso de adsorción/desorción fue reversible. En estos casos el incremento en peso máximo fue del 1%, y entonces, se asumió que la fisisorción de agua en la superficie de las partículas de Li₄SiO₄ es el único proceso que se llevó a cabo. Es decir, que el peso ganado por las muestras se debe únicamente al crecimiento de las multicapas de agua fisisorbida.

Por otro lado, las muestras tratadas a 45 °C y temperaturas mayores presentaron rizados de histéresis que no se cierran, así como también un incremento en peso final mayor; es decir, después del proceso de sorción. Estos resultados indican que en estos casos no solo se lleva a cabo la adsorción física de agua sino también tiene lugar un proceso químico.

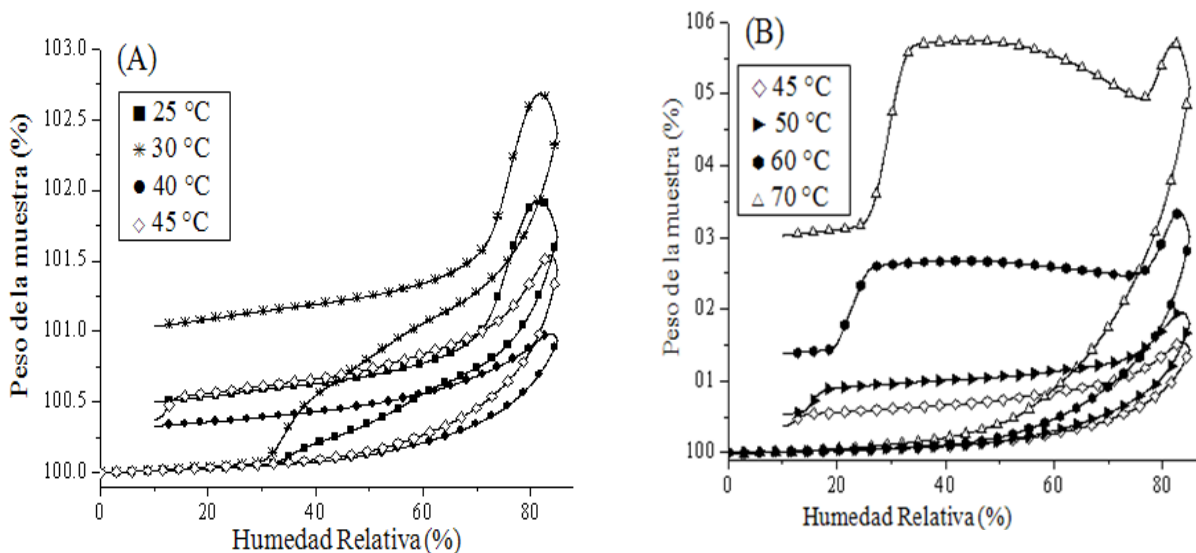


Figura 4.25. Isotermas de sorción de vapor de agua en Li_4SiO_4 obtenidas a diferentes temperaturas.

De igual manera, se observaron ciertas diferencias durante el proceso de sorción (adsorción y/o absorción y posteriormente desorción) en función de la temperatura. Estas diferencias, pueden describirse como sigue. Los resultados correspondientes a los incrementos en peso atribuidos al agua capturada durante la etapa de adsorción y/o absorción para las diferentes isotermas se muestran en la figura 4.26.

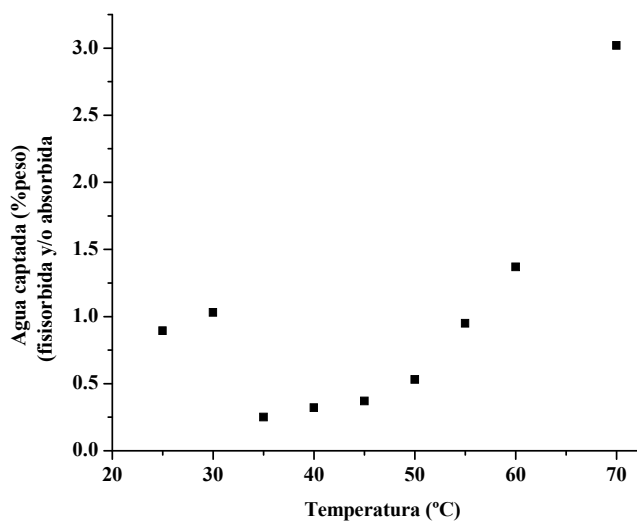


Figura 4.26. Incremento en peso por efecto de la captura de agua en función de la temperatura.

Primero entre los 25 y 30 °C no se observó un efecto importante de la temperatura. Al incrementarse la temperatura a valores de 40 °C puede observarse una disminución en la tendencia de las moléculas de agua a ser adsorbidas, lo cual sugiere un incremento en la velocidad de evaporación por efecto de la temperatura; y finalmente temperaturas de 45 °C o mayores se observa el incremento de la captura de agua en función de la temperatura. Nuevamente este comportamiento puede ser explicado como la presencia de dos diferentes procesos, no solo adsorción física de agua sino además la reacción del ortosilicato y entonces un proceso de absorción.

Con respecto al comportamiento durante la desorción (HR de 85 a 10%, figura 4.25) para las diferentes muestras, se observó que mientras que para las muestras tratadas a temperaturas menores de 45 °C se presenta el proceso de sorción reversible, en las isothermas obtenidas a mayor temperatura el incremento en peso final es mayor. Lo anterior es atribuido a la formación de grupos hidróxido en la superficie de las partículas; la formación de estas especies se favorece a temperaturas mayores, de hecho, la muestra tratada a 70 °C presenta un incremento en peso final (después del proceso de desorción) de 3%.

También cabe mencionar que las isothermas obtenidas a alta temperatura (figura 4.25b) presentaron dos diferentes pérdidas de peso durante la etapa de desorción; la primera de ellas se presentó entre valores de 82 y 77% HR y el segundo a valores de aproximadamente 34% HR. La primera pérdida de peso fue atribuida como un proceso de evaporación espontánea del agua condensada en superficie. El segundo proceso corresponde a la evaporación del agua localizada entre las partículas. Ambos procesos se llevan a cabo cuando el equilibrio establecido entre la capa de agua adsorbida y la atmósfera saturada de vapor de agua cambia y el proceso de adsorción se torna reversible.

Posteriormente, las muestras hidratadas fueron analizadas por FT-IR y ATG con la finalidad de corroborar el proceso de absorción de agua en la superficie de las partículas de Li_4SiO_4 . En la figura 4.27 se muestran los espectros de infrarrojo. Este análisis reveló la presencia de las bandas de absorción características de los enlaces silicio-oxígeno y litio-oxígeno, así como también del carbonato y grupos hidróxido localizados en la superficie de los materiales. Las bandas de absorción características del agua fisisorbida también fueron identificadas.

Todas estas bandas pueden clasificarse en dos diferentes grupos: 1) las bandas atribuidas a las vibraciones en el volumen del cristal, las cuales de hecho no presentan cambios significativos para las diferentes muestras; y 2) un segundo grupo de bandas que fueron atribuidas a la vibración de los enlaces de las especies formadas en superficie. Este segundo grupo de bandas si presentó variaciones pues corresponden a las especies producidas en la reacción que tiene lugar durante las pruebas de sorción.

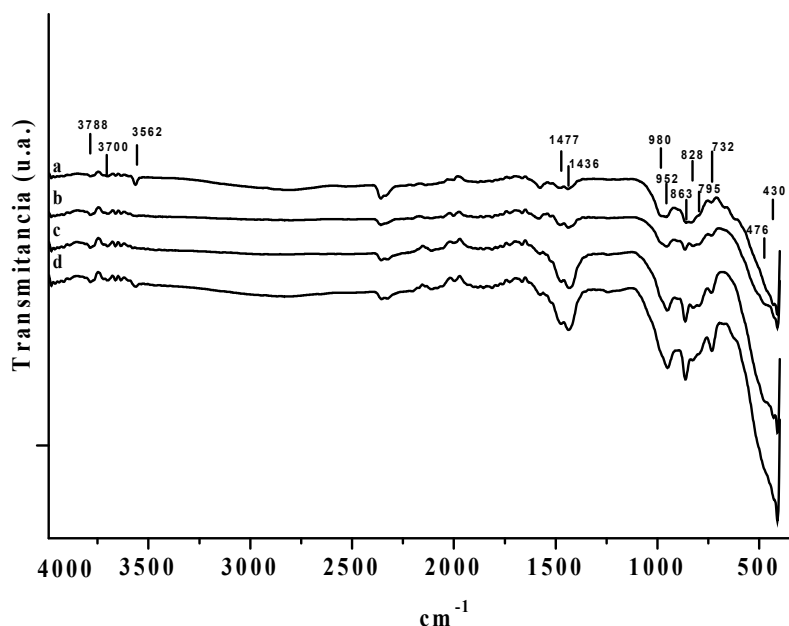


Figura 4.27. Espectros de FT-IR de las diferentes muestras después del proceso de absorción: (a) Li_4SiO_4 sin tratamiento, (b) 35 °C, (c) 60 °C y (d) 70 °C.

Diferentes bandas de absorción de los enlaces Si-O- y Li-O se localizan entre 400 y 500 cm^{-1} así como también a 980 cm^{-1} [107-109]. Las bandas asociadas a los enlaces O-Si-O y Si-O-Si son aquellas ubicadas a 795 y 828 cm^{-1} . De hecho todas estas señales no presentan cambios significativos para las diferentes muestras. Las bandas a 732, 863, 1436 y 1447 cm^{-1} corresponden al LiCO_3 [107, 110], la banda a 952 cm^{-1} se debe a los grupos silano Si-OH y la banda 1665 cm^{-1} corresponde al agua absorbida [109, 111-113]. Finalmente, la aparición de las bandas a 3700 y 3788 cm^{-1} revelaron la presencia de las especies Si-OH y Li-OH en superficie [110].

De manera general, la presencia de este último grupo de bandas corrobora la formación de hidróxidos en la superficie del Li_4SiO_4 . Es importante mencionar que la intensidad de las bandas observadas para el caso de los enlaces terminales Si-O- y Li-O decrecen en las muestras correspondientes a las pruebas de absorción realizadas a HR mayores. Contrario a lo anterior, las bandas generadas por los grupos hidróxido son más intensas en función de la cantidad de agua utilizada en las pruebas.

Los resultados sugieren que la reacción del Li_4SO_4 con el vapor de agua se inicia en sitios activos de la superficie del cerámico, es decir donde están presentes átomos no enlazados como es el caso de los oxígenos (Si-O- y Li-O-) con la subsecuente formación de hidroxilos en superficie. Es este caso, una vez iniciada la reacción la formación de especies silano se promueve por las condiciones alcalinas generadas por los hidróxidos de litio. Posteriormente, la presencia de estas especies en superficie promueve la carbonatación del material. Es decir, se promueve el proceso de absorción a través de la formación de especies intermedias (ec.19):



Este proceso quedó evidenciado por el incremento en la intensidad de las bandas a 732, 863 y 1436 cm^{-1} que corresponden al carbonato de litio; sin olvidar que el proceso de carbonatación debió ocurrir después de las pruebas de adsorción de agua.

Después de las pruebas de sorción las muestras también fueron analizadas por TGA, estos resultados se muestran en la figura 4.28 e incluyen el análisis realizado a la muestra original de Li_4SiO_4 que no fue sometida a proceso de sorción alguno. Las tres muestras presentaron comportamientos similares no obstante la magnitud de las pérdidas de peso registradas variaron de manera importante. El termograma correspondiente a la muestra tratada a 70 °C presenta dos pérdidas de peso que se traslapan entre 125 y 306 °C, las cuales fueron atribuidas a la descomposición térmica de los hidróxidos de litio y silicio respectivamente. Considerando las energías de enlace para el Li-OH (447 kJ/mol) y para el Si-OH (452 kJ/mol) se asume que la descomposición del hidróxido de litio ocurre a temperaturas menores que la correspondiente a la descomposición de los grupos silano.

En base a la curva de la derivada de la temperatura (inserto figura 4.28) el primer proceso ocurre alrededor de los 207 °C mientras que el segundo tiene lugar alrededor de los 260 °C. Las pérdidas de peso registradas a temperaturas mayores pueden ser atribuidas al proceso de descarbonatación. La variación en las pérdidas de peso para las diferentes muestras resulta de la cantidad de grupos hidroxilos formados en superficie.

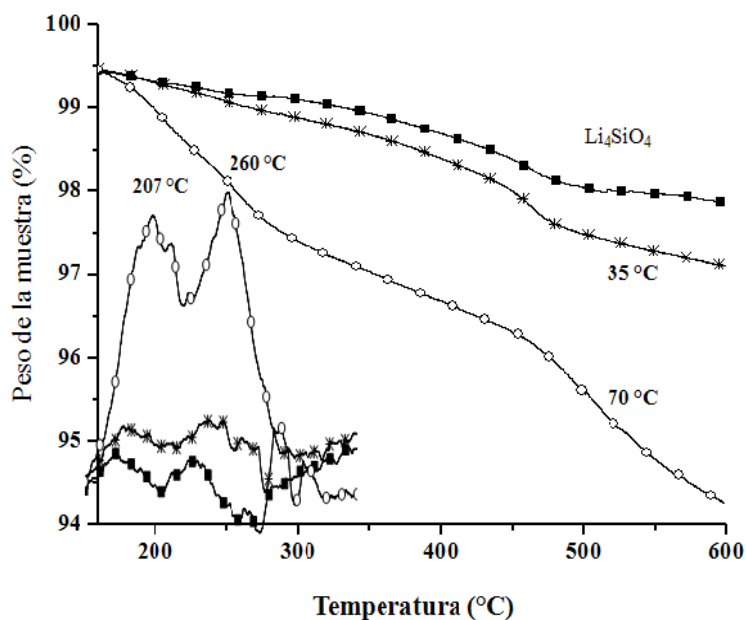


Figura 4.28. Termogramas (ATG) de las muestras de Li_4SiO_4 después del proceso de sorción: (a) Li_4SiO_4 , (b) 35 °C y (c) 70 °C. En el recuadro se presenta la curva correspondiente a la derivada de la temperatura.

Una vez que se identificaron los diferentes procesos que tienen lugar entre Li_4SiO_4 y el vapor de agua se realizaron dos nuevas series de experimentos enfocados a obtener información adicional acerca del proceso de absorción, y entonces de la reactividad del Li_4SiO_4 con el agua a bajas temperaturas. En una primera serie de pruebas, se generaron las curvas de absorción a valores fijos de HR (20, 40, 60 y 80% HR) y variando la temperatura de 25 a 75 °C (figura 4.29). Las curvas obtenidas evidencian los dos procesos antes mencionados; al inicio del proceso, todas las muestras presentaron un incremento exponencial en peso el cual se atribuye al proceso de adsorción; como era de esperarse la adsorción se incrementa en función de la humedad relativa. Posteriormente, el segundo proceso (absorción) se evidencia como una segunda ganancia en peso por efecto del incremento en la temperatura. Nuevamente, la cantidad de agua absorbida aumenta en función de la HR establecida para cada experimento.

En la tabla 4.3 se presenta el incremento en peso total por la captura de agua y la temperatura de activación calculada para el proceso de absorción a diferentes condiciones de HR.

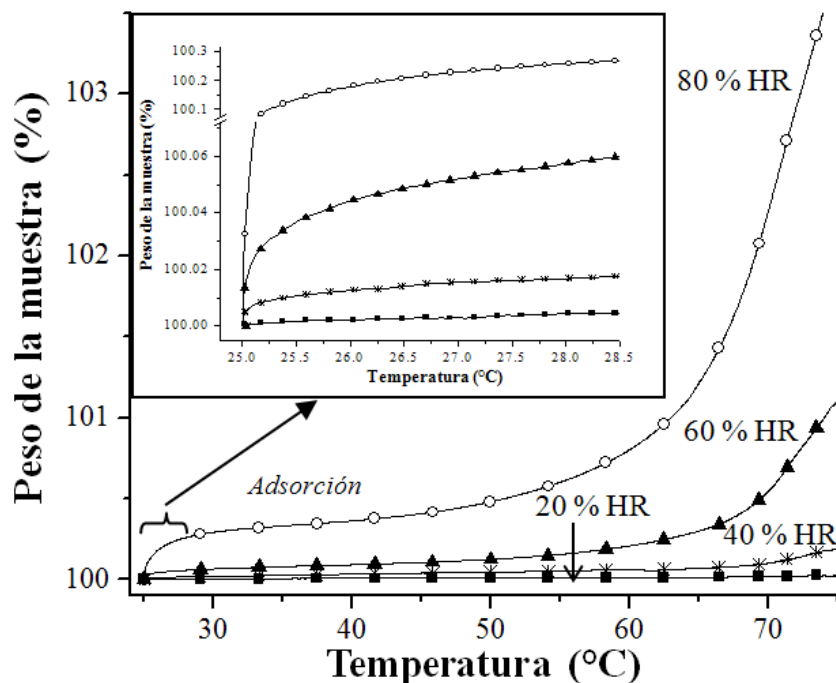


Figura 4.29. Curvas de absorción obtenidas a diferentes condiciones de humedad relativa.

Tabla 4.3. Absorción de agua en Li_4SiO_4 a diferentes humedades relativas (HR)

HR (%)	Agua absorbida total (%)	Temperatura de activación(°C) (proceso de absorción)
20	0.02	71
40	0.19	71
60	1.12	68
80	3.92	63

La segunda serie de experimentos se realizaron a temperatura constante (55, 60, 65 y 70 °C) y valores de 60, 65, 70 y 75 %HR para cada temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.30, las diferentes isotermas obtenidas presentaron comportamientos similares.

Por ejemplo, en la serie de isotermas de 55°C (figura 4.30a), en los primeros segundos del proceso, se observa un incremento de peso inicial el cual se atribuye al proceso de adsorción, posteriormente las muestras continúan ganando peso pero en este caso ya toma lugar el proceso de absorción.

Es importante notar que la magnitud de los incrementos de peso final registrados es comparable con aquellos que presentaron las muestras en los experimentos dinámicos (figura 4.25), y como se esperaba, los incrementos de peso son mayores a valores mayores de HR. De manera general, y considerando que a tiempos largos solo se presenta el proceso de absorción, las diferentes isotermas se ajustaron a un modelo de exponencial simple determinando de esta manera los valores de las constantes de velocidad (k) para el proceso de absorción.

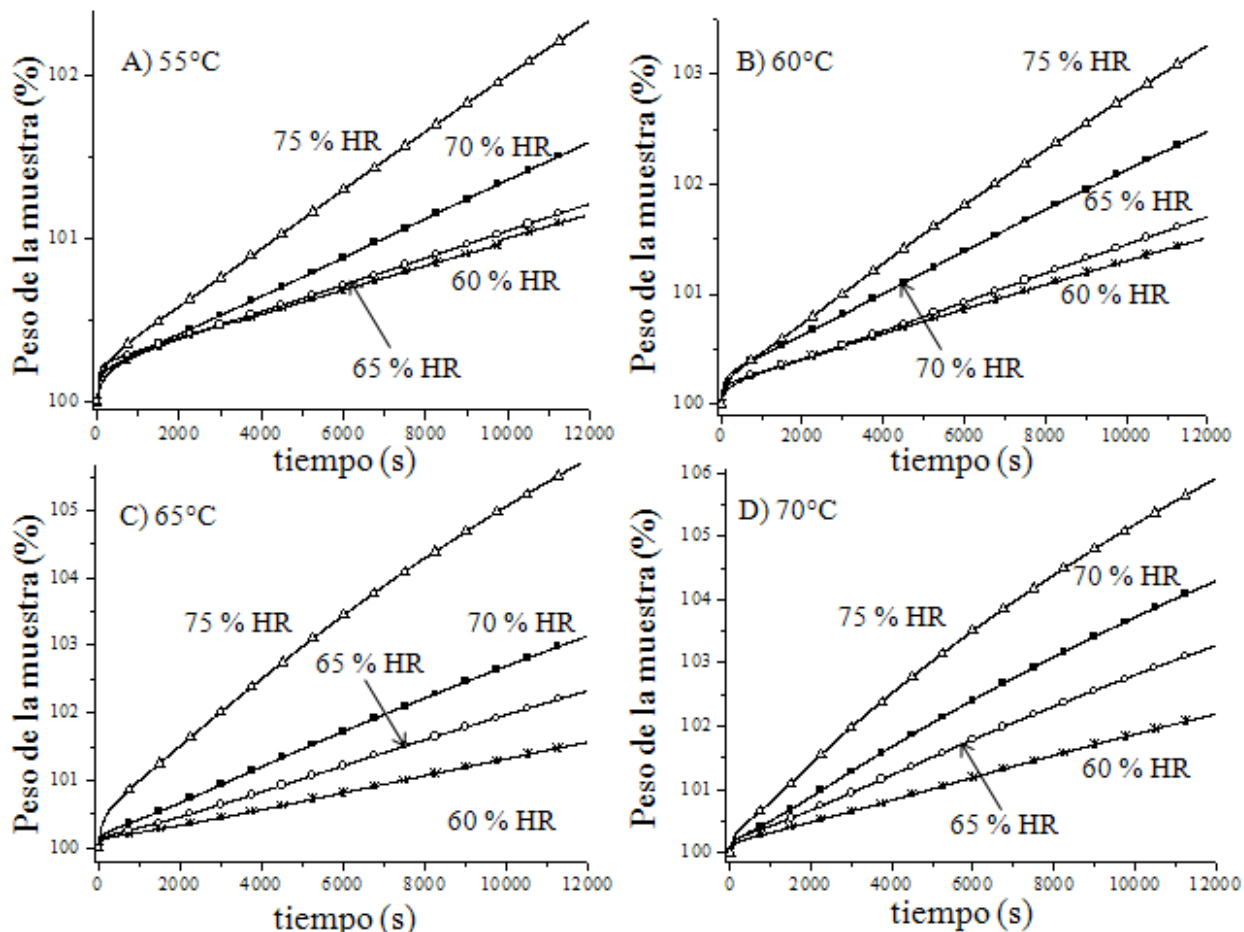


Figura 4.30. Isotermas obtenidas a diferentes temperaturas: (a) 55 °C, (b) 60 °C, (c) 65 °C y (d) 75 °C. Para las diferentes temperaturas se variaron los contenidos de humedad.

En la figura 4.31, se muestran graficados los diferentes valores calculados de k en función de la HR. Como puede observarse, la velocidad de la reacción aumenta con el incremento de la temperatura y/o la humedad relativa.

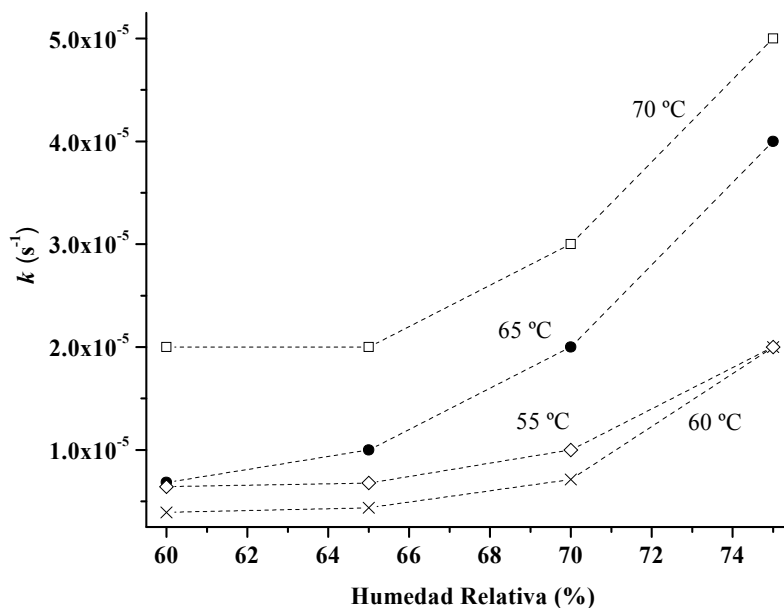


Figura 4.31. Constantes de la velocidad del proceso de absorción en función de la HR y la temperatura.

Finalmente, se aplicó el modelo de Eyring para evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de absorción de agua a diferentes condiciones de humedad relativa.

La expresión correspondiente a la forma lineal del modelo de Eyring es como sigue.

$$\ln \frac{k}{T} = - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{K_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (13)$$

Donde: k es la constante de velocidad de la reacción, y ΔH^\ddagger es la entalpía de activación de la misma; R es la constante de los gases ideales, K_B es la constante de Boltzmann, ΔS^\ddagger es la entropía de activación, T es la temperatura absoluta y h la constante de Planck.

En la figura 4.32 se muestran las entalpías de activación (ΔH^\ddagger) calculadas para el proceso de absorción de agua en Li_4SiO_4 . Los valores de la entalpia decrecen a medida que incrementan las condiciones de humedad relativa.

Por ejemplo, dichos valores varían de 5.5 KJ/mol a 2 KJ/mol cuando la HR cambia de 60 a 75%. Estos resultados muestran claramente el impacto de la concentración de agua en la reactividad del Li_4SiO_4 .

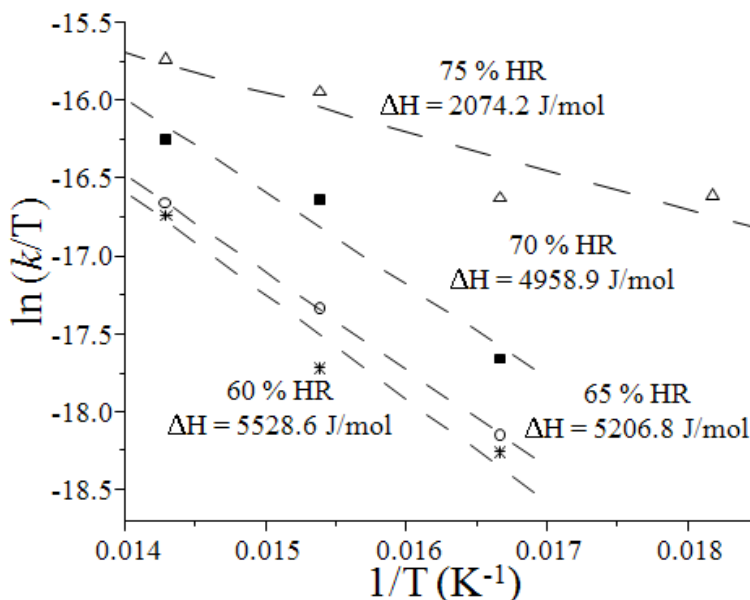


Figura 4.32. Entalpías de activación del proceso de absorción calculadas aplicando el modelo de Eyring.

Para corroborar que la reactividad del ortosilicato con CO_2 es promovida en presencia de agua, se realizaron los experimentos de absorción a 70°C , a diferentes valores de humedad relativa (HR) y usando CO_2 como gases de arrastre. En la figura 4.33 se muestran las isoterms de sorción correspondientes al Li_4SiO_4 preparado por reacción de estado sólido y una segunda muestra de Li_4SiO_4 que fue sometida a un proceso de molienda por 60 minutos utilizando un molino vibratorio Spex y una relación en peso de medio de molienda : material de 30:1. Estas muestras tienen valores de superficie específica S_{BET} de 0.39 y 4.9 m^2/g respectivamente.

Al someter a los materiales a diferentes HR y un flujo de 100% CO₂ se observó un incremento en el peso de las muestras durante la etapa de absorción y puede observarse que las isothermas de sorción presentan rizados de histéresis que no se cierran durante la etapa de desorción; de hecho, al completarse el ciclo de sorción los materiales sin moler y molidos experimentaron un incremento en peso de 5.6% y 32.92% peso respectivamente. En ambos casos pero especialmente en la muestra molida, el incremento en peso es mayor que cuando se usaron la mezcla de gases N₂-H₂O ($\leq 3\%$ peso). Lo anterior indica por un lado, que efectivamente se está llevando a cabo otro proceso químico aparte de la hidroxilación del cerámico pero además indica que el área específica del material tiene un efecto importante en la reactividad del absorbente.

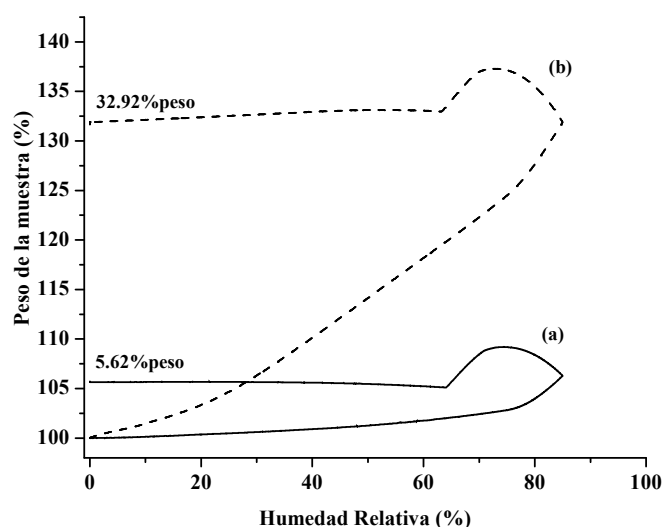
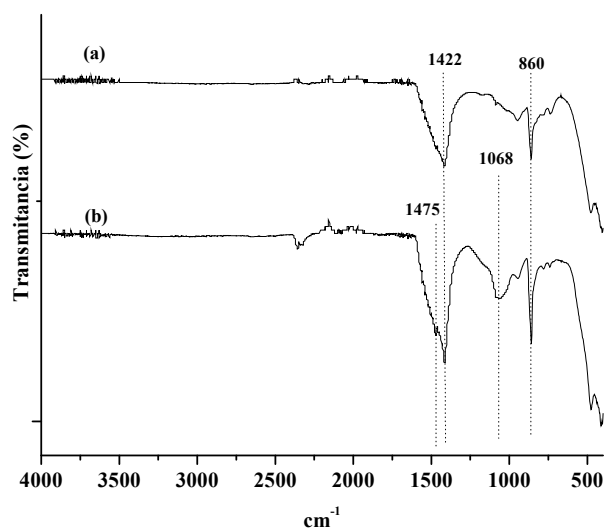


Figura 4.33. Isothermas de sorción de CO₂ en presencia de vapor de agua en Li₄SiO₄ obtenidas a 70 °C y diferentes humedades relativas: (a) Li₄SiO₄ sin moler, (b) Li₄SiO₄ molido.

En otras palabras, estos resultados corroboran que el Li₄SiO₄ reacciona con la mezcla de gases CO₂-H₂O_(v). De hecho, los diferentes productos de la reacción fueron identificados mediante espectroscopia de infrarrojo.

En La figura 4.34 se presentan los espectros de FTIR de las muestras de ortosilicato sin moler y molido; ambos espectros presentan las bandas correspondientes al carbonato de litio Li_2CO_3 , las cuales se ubican a 860, 1422 y 1465 cm^{-1} [110], pero además la muestra de ortosilicato molido, la cual mostro una mayor reactividad debido a su mayor superficie específica, presentó una banda centrada en $\sim 1068 \text{ cm}^{-1}$ que puede deberse a la contribución de dos bandas, las correspondientes a los enlaces Si-O-Si del SiO_2 o bien del metasilicato de litio. Estos resultados indican que las reacciones (5) y (6) pueden estarse llevando a cabo.



4.34. Espectros de FT-IR de las de las muestras después del proceso de absorción de vapor de agua y CO_2 : (a) Li_4SiO_4 y (b) Li_4SiO_4 molido.

b) Metasilicato de litio preparado por cristalización hidrotérmica

Para la evaluación de la absorción de CO_2 en el Li_2SiO_3 en presencia de vapor de agua, se usó la serie de materiales sintetizadas con el surfactante TRITON X-144. Estas muestras fueron seleccionadas debido a sus características texturales que en principio pueden promover el proceso de absorción. Los polvos preparados por reacción de estado sólido fueron usados como referencia. Los experimentos de absorción se realizaron a baja temperatura ($30\text{-}80^\circ\text{C}$), a diferentes valores de humedad relativa (HR) y usando N_2 ó CO_2 como gases de arrastre (ver sección 3.5.3).

En una primera etapa y con el fin de identificar la posible reacción el Li_2SiO_3 y el vapor de agua, las muestras seleccionadas fueron expuestas a diferentes HR (0-80%), temperaturas de 30, 50 y 70 °C y usando N_2 como gas de arrastre. En la figura 4.35 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de vapor de agua de la muestra 100TRITC a temperaturas de 30 y 70 °C. Ambas isotermas corresponden al tipo III, lo cual indica una interacción relativamente débil entre las moléculas del adsorbato y del adsorbente. Los incrementos en peso registrados durante la etapa de adsorción fueron de 1.82 y 1.86 a 30 y 70 °C respectivamente. Posteriormente, las curvas presentaron rizados de histéresis los cuales se cierran durante la desorción, indicando que el proceso es reversible y que los incrementos en peso previamente registrados se deben a la fisisorción de agua.

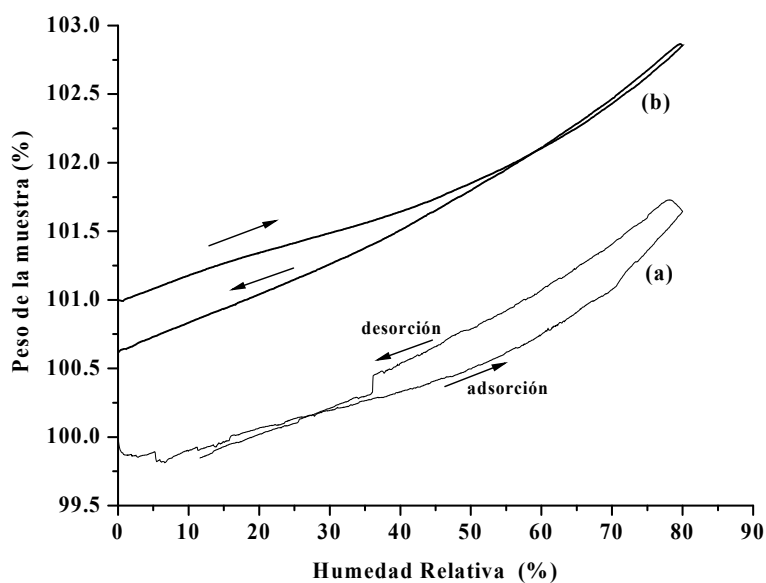


Figura 4.35. Isotermas de adsorción-desorción de vapor de agua correspondientes a la muestra 100TRITC. Isotermas obtenidas a diferentes temperaturas: (a) 30 °C y (b) 70 °C.

Por otro lado, al someter a los materiales a diferentes HR, temperaturas y CO_2 se observó un comportamiento totalmente diferente. En la figura 4.36a y 4.36b se muestran las isotermas de sorción de las muestras 100C y 100TRTC respectivamente. En ambos casos se observa un importante incremento en el peso de la muestra durante la etapa de absorción.

Los cambios en peso registrados son mayores al aumentar la temperatura y puede observarse que las isotermas de sorción presentan rizados de histéresis que no se cierran durante la etapa de desorción; de hecho, al completarse el ciclo de sorción las diferentes muestras incrementaron su peso substancialmente (tabla 4.4) sugiriendo que se está llevando a cabo un proceso químico. En otras palabras, estos resultados sugieren que el Li_2SiO_3 reacciona con la mezcla de gases $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$. En esta parte es importante mencionar que previamente se ha discutido el hecho de que no obstante los datos termodinámicos indican que la reacción entre Li_2SiO_3 y el CO_2 puede ocurrir a bajas temperaturas ($\Delta G < 0$ a $T < 250$ °C), esta reacción no fue observada usando un flujo de CO_2 seco (sección 4.31).

Tabla. 4.4 Incremento en peso del Li_2SiO_3 durante la absorción de CO_2 y vapor de agua (%peso)

Temperatura (°C)	Reac. Edo. Sólido		Incremento en peso de la muestra durante la absorción (%peso)			
			100C		100TRITC	
	<i>Incremento (Adsorción)</i>	<i>Incremento (Final)*</i>	<i>Incremento (Adsorción)</i>	<i>Incremento (Final)*</i>	<i>Incremento (Adsorción)</i>	<i>Incremento (Final)*</i>
30	0.19	0.20	5.55	10.2	12.87	26.4
50	0.09	0.10	11.29	17.6	27.50	38.3
70	0.63	0.20	17.28	19.5	41.42	37.5

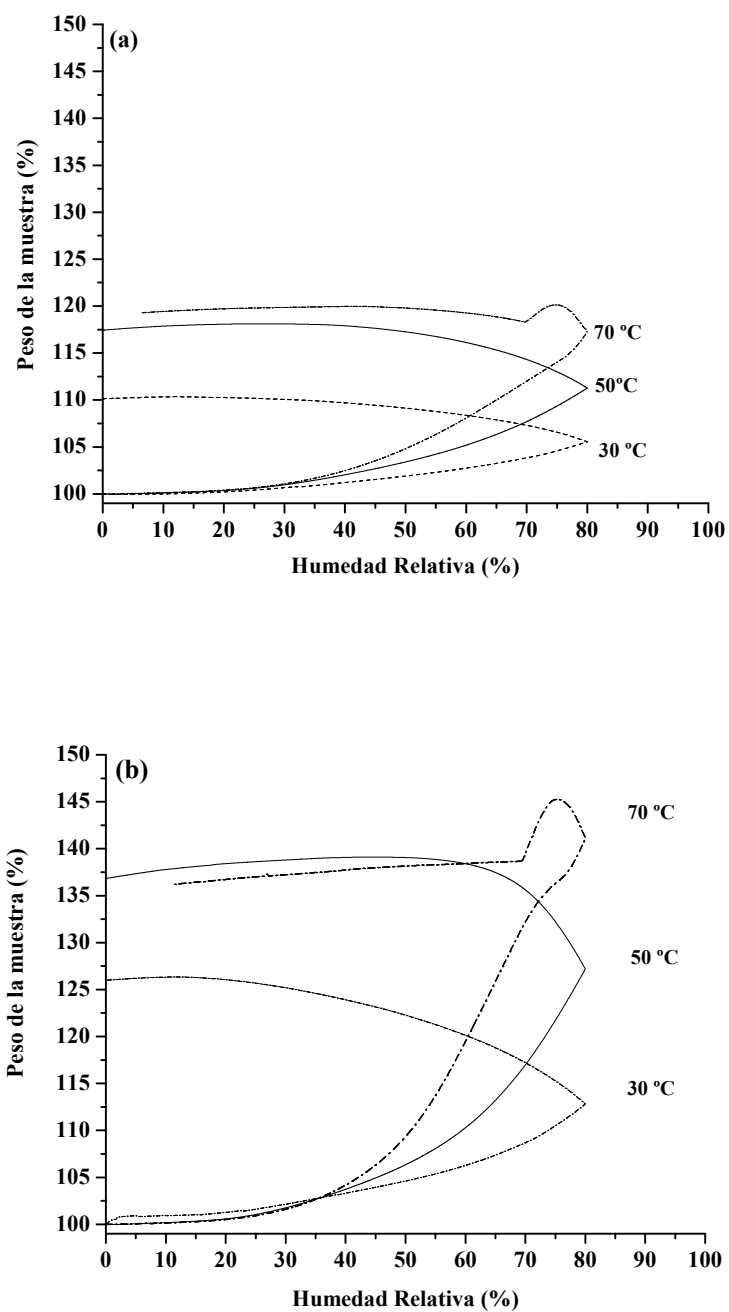


Figure 4.36. Sorción de CO_2 y vapor de agua en Li_2SiO_3 . Experimento dinámico a diferentes humedades relativas (0-85%HR) y temperaturas. (a) Muestra 100C y (b) muestra 100TRITC.

En la figura 4.37 se muestran las isotermas de sorción correspondientes a las muestras preparadas por reacción de estado sólido, 100C y 100TRITC. Esta serie de experimentos reveló que no solamente la presencia de vapor de agua y la temperatura promueven la reacción del Li_2SiO_3 con el CO_2 , sino que también las características texturales de los materiales tienen un importante efecto. Por ejemplo, mientras que los materiales obtenidos por reacción de estado sólido no absorben CO_2 , las muestras preparadas por cristalización hidrotérmica, que de hecho tiene la mayor superficie específica, presentaron un incremento en peso de hasta un 37.5 % peso bajo las mismas condiciones experimentales (Tabla 4.4).

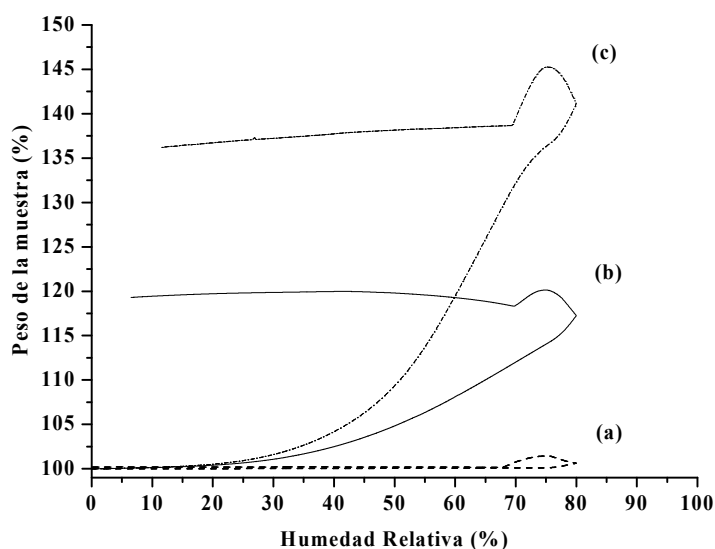


Figure 4.37. Sorción de CO_2 y vapor de agua en Li_2SiO_3 . Experimento dinámico a diferentes humedades relativas (0-85%HR) y temperaturas de 70°C . Las isotermas corresponden a diferentes muestras: (a) preparada por reacción de estado sólido, (b) muestra 100C y (c) muestra 100TRITC.

Con base en la reacción (11), el Li_2SiO_3 tiene una capacidad de absorción máxima igual al 48.9 % peso. En el presente trabajo la muestra 100TRITC presentó un incremento en peso final de 37.5% que es equivalente a una eficiencia de absorción del 76.7% de la capacidad total teórica antes mencionada. Sin embargo, es importante tener en mente que debido al usar una mezcla de gases $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O(g)}$, la presencia de vapor de agua pudo haber promovido la hidratación y/o hidroxilación; es por ello que después de los experimentos de absorción las muestras fueron caracterizadas por las técnicas de ATG y espectroscopia de infrarrojo.

En la figura 4.38 se presentan los espectros de FT-IR de la muestra 100TRITC antes y después de llevar a cabo las pruebas de absorción a 30 y 70 °C, diferentes humedades relativas (0-80%) y usando N₂ como gas de arrastre. En los diferentes espectros se identificaron las mismas bandas a 411 y 491 cm⁻¹ las cuales se deben a la vibración de los enlaces terminales Si-O⁻ y Li-O [107]. Las bandas ubicadas a 615, 736, 981 y 1050 cm⁻¹ corresponden a los enlaces Si-O-Si. Las bandas a 857 y 938 cm⁻¹ son características de la vibración de los enlaces O-Si-O⁻ y O-Si-O respectivamente. Finalmente, la banda ubicada a 1436 cm⁻¹ indica la presencia de Li₂CO₃ muy probablemente en la superficie las partículas del metasilicato de litio [110].

Debido a que los espectros no presentaron diferencias mayores entre sí, los resultados sugieren que el Li₂SiO₃ no reacciona con el vapor de agua en las condiciones experimentales estudiadas.

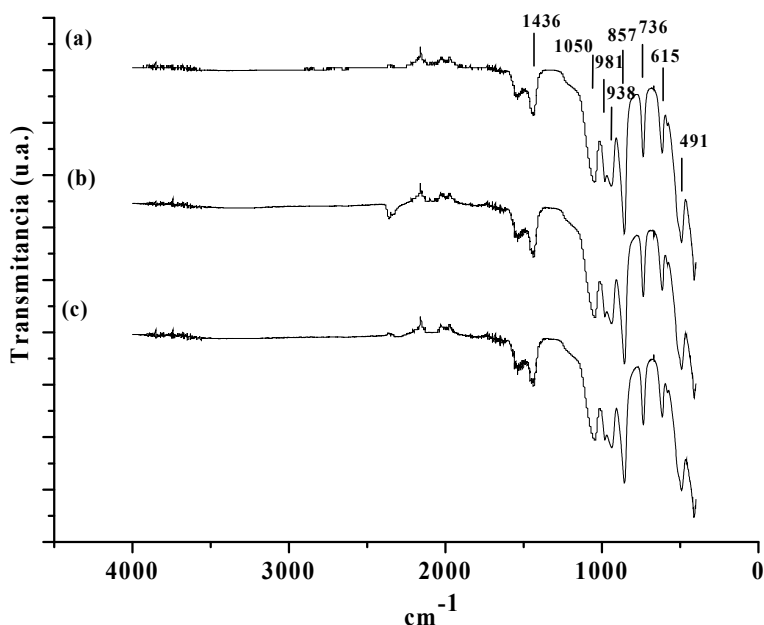


Figura 4.38. Espectros de FT-IR de las diferentes muestras de Li₂SiO₃ después del proceso de absorción de vapor de agua usando N₂ como gas de arrastre: (a) 100TRITC sin tratamiento, (b) 100TRITC tratada a 30 °C y (c) 100TRITC tratada a 70 °C.

Por otro lado, en la figura 4.39 se muestran los espectros de FT-IR de la muestra 100TRITC antes y después de llevar a cabo las pruebas de absorción a 30 y 70 °C, diferentes humedades relativas (0-80%) y usando CO₂ como gas de arrastre. Los datos obtenidos corroboran que el Li₂SiO₃ reacciona con la mezcla de gases CO₂-H₂O_(v). En esta serie de espectros se observa que la banda localizada a 491 cm⁻¹ desaparece al incrementarse la temperatura. Dicha banda corresponde a los enlaces terminales en la superficie de sólido, que de hecho constituyen sitios activos donde muy probablemente se inicie la reacción. Otro grupo de bandas que de igual manera disminuyen en intensidad son aquellas ubicadas a 615, 736 and 981 cm⁻¹. Estas bandas corresponden a la vibración de los enlaces Si-O-Si en el silicato [107]. Por otra parte dos bandas incrementan en intensidad.

La banda a 1436 cm⁻¹, la cual se identificaron como correspondiente al carbonato de litio y la banda ubicada a 1068 cm⁻¹ que corresponde a los enlaces Si-O-Si en la sílice; de hecho esta banda puede estar traslapada con la banda a 1050 cm⁻¹ del metasilicato de litio. Sin embargo, teniendo en consideración que los productos de la reacción de absorción de CO₂ son el Li₂CO₃ y SiO₂, los resultados confirman que los polvos de Li₂SiO₃ reaccionan con CO₂ en presencia de vapor de agua. Lo anterior también es corroborado por la presencia de dos bandas pequeñas ubicadas a 470 y 798 cm⁻¹ y que corresponden a los enlaces Si-O-Si de la sílice [110-114].

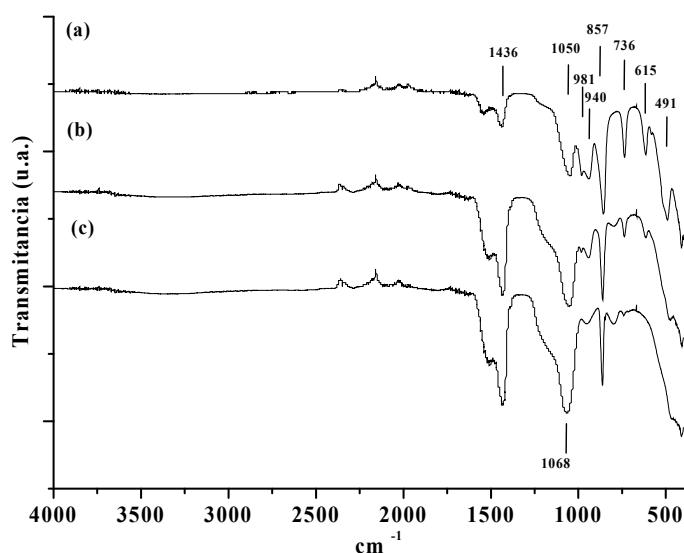


Figura 4.39. Espectros de FT-IR de las diferentes muestras de Li₂SiO₃ después del proceso de absorción de vapor de agua y CO₂: (a) 100TRITC sin tratamiento, (b) 100TRITC tratada a 30 °C y (c) 100TRITC tratada a 70 °C.

Finalmente, se realizó el análisis térmico de los productos de la reacción. En la figura 4.40 se presentan los termogramas (ATG) de los productos de reacción provenientes de las pruebas de absorción a 30 y 70 °C. En ambas muestras se observaron dos pérdidas de peso; la primera de ellas es del orden de 3% peso de la muestra y ocurre entre temperatura ambiente y 150 °C; dicho evento es atribuido a la pérdida de agua adsorbida. La segunda pérdida de peso ocurre por arriba de los 313 °C y se debe a la descomposición de carbonato de litio [115].

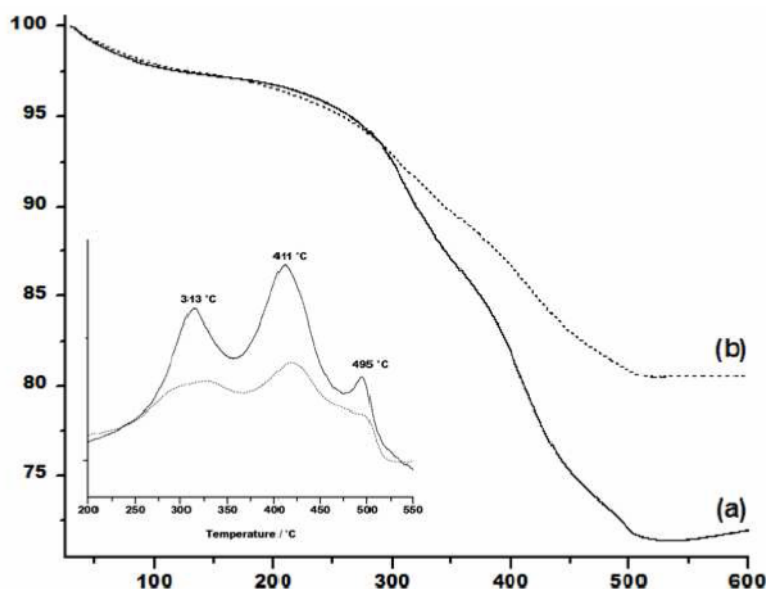


Figura 4.40. Termogramas (ATG) de las diferentes muestras de Li_2SiO_3 después del proceso de absorción de CO_2 y vapor de agua. (a) muestra 100TRITC sin tratamiento, (b) 100TRITC tratada a 70 °C. En el inserto se muestra la curva correspondiente a la derivada de la temperatura.

No obstante que algunos autores han reportado que la presencia de agua en el flujo gaseoso puede inhibir la absorción de dióxido de carbono en silicatos de litio [56], los resultados presentados en esta sección corroboran que la presencia de vapor de agua promueve la reacción entre el CO_2 y los silicatos de litio Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 . De hecho, se ha observado este mismo comportamiento en algunos otros cerámicos alcalinos, en hidrotalcitas y materiales tipo perovskita [116] y en este sentido también algunos mecanismos de reacción han sido propuestos [117-119].

Essaki y colaboradores encontraron que la presencia de agua favorece la absorción de CO_2 a temperatura ambiente en Li_4SiO_4 [24]. Los autores proponen un mecanismo de captura que involucra reacciones ácido-base e hidrólisis. Ellos sugieren que la capa de carbonato formada en la superficie del cerámico durante la absorción es disuelta por el vapor de agua.

Siausinuas y colaboradores [118] estudiaron la carbonatación de la Tobermorita. En su estudio los autores hacen hincapié en el efecto de las propiedades texturales y la presencia de vapor de agua en la reacción de carbonatación. De manera similar a Essaki, los autores sugieren reacciones intermedias de hidrólisis pero además, consideran la formación de especies más reactivas en la microestructura de la Tobermorita como resultado de sus características texturales.

Por su parte, Ochoa-Fernández y colaboradores estudiaron el efecto del vapor de agua en la captura de CO_2 a temperaturas elevadas para el caso del Li_2ZrO_3 , Na_2ZrO_3 y el Li_4SiO_4 [117]. Ochoa-Fernández observó un importante incremento en la cinética de captura y regeneración del material, concluyendo que la presencia de vapor de agua en el flujo gaseoso promueve la movilidad de los iones alcalinos y por tanto aumenta la velocidad de la reacción.

En este contexto, en el presente trabajo se mostró un estudio sistemático de la absorción de CO_2 y vapor de agua en silicatos de litio, encontrándose que en el caso del Li_4SiO_4 y el Li_2SiO_3 , la eficiencia de captura de CO_2 en presencia de agua es proporcional a la capacidad del material para reaccionar con el vapor de agua y formar especies intermedias (Me-OH), las cuales reaccionan con mayor facilidad con el CO_2 . En la figura 4.41 se muestra el cambio en los valores de la energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura para algunas de las posibles reacciones involucradas en la formación de las especies intermedias Me-OH .

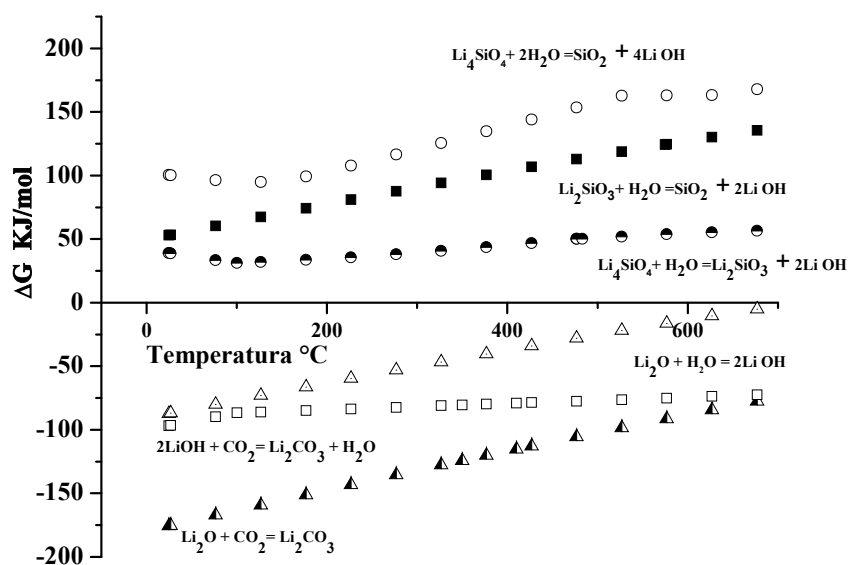


Figura 4.41. Cambios en la Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para algunas de las posibles reacciones de absorción de CO_2 y vapor de agua en el Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 .

Los valores positivos ($\Delta G > 0$) para el caso de la reacción directa de los silicatos de litio con agua indican que las reacciones no son termodinámicamente factibles de llevarse a cabo, por lo que aunado a lo anterior, los resultados obtenidos también sugieren que durante el proceso de absorción la formación de especies intermedias debe ser promovida por diversos factores, entre ellos, las microestructuras porosas, superficies específicas grandes, temperatura y humedad relativa alta.

Todos estos factores promueven la reacción de la mezcla gaseosa de CO_2 - $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ con el material cerámico. La reacción se inicia en sitios activos en la superficie del sólido como los enlaces terminales y posiblemente zonas ricas en litio.

4.4. Formación de Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$

La selección de los iones metálicos (Al^{3+} y V^{5+}) no sólo se basó en consideraciones estructurales tales como el radio iónico, estructura cristalina, coordinación o electronegatividad, sino también en la química de defectos del sistema y por otra parte asumiendo ciertas consideraciones termodinámicas relacionadas con la energía libre de Gibbs de formación (ΔG_f) de los óxidos simples Al_2O_3 y V_2O_5 en relación al SiO_2 (ver sección 2.2.1.). En la tabla 4.5 se muestran los radios iónicos del Al^{3+} , V^{5+} y Si^{4+} así como también los valores de la energía de formación de sus respectivos óxidos simples. Los metales aluminio y vanadio cumplen con los criterios antes mencionados.

Tabla 4.5. Radios iónicos de los metales y energía de formación de sus respectivos óxidos simples

Ión	Radio Iónico (nm)	Óxido	ΔG_f (KJ/mol)
Al^{3+}	0.039	Al_2O_3	-1582
V^{5+}	0.036	V_2O_5	-1419
Si^{4+}	0.026	SiO_2	-856

Basados en estudios previos acerca de la conductividad iónica en soluciones sólidas base Li_4SiO_4 , se espera que la formación de defectos puntuales en la estructura promoverá la difusión de Li^+ durante el proceso de absorción de CO_2 (ver sección 2.2.1)

Es importante mencionar que las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ se prepararon con valores pequeños de $0.05 \leq x \leq 0.20$ para evitar un efecto adverso debido a la reducción del contenido de litio total en el compuesto, que de hecho es la masa activa.

4.4.1. Fabricación por reacción de estado sólido y caracterización estructural de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$

En la figura 4.42 se presentan los difractogramas de las fases puras de ortosilicato de litio (a) y el aluminato de litio (b). Estos materiales fueron preparados por reacción de estado sólido y posteriormente fueron usados para la preparación de las diferentes soluciones sólidas; además, en la figura 4.42 se muestran algunos de los difractogramas de las soluciones sólidas con contenidos de aluminio y vanadio. Como puede observarse el difractograma del compuesto SS20V sólo presenta las reflexiones características de la fase de ortosilicato de litio, lo cual indica que la solución sólida fue formada exitosamente a 850 °C por 12.5h; sin embargo en el caso de los compuestos con fórmula $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ se observó que a valores de $x \geq 0.3$ se obtuvo una disolución parcial. En el difractograma (d) correspondiente a la muestra SSA150 se observan las reflexiones correspondientes a la fase Li_5AlO_4 (JCPDS 70-0432). Es por ello que las muestras SS30Al, SS40Al y SS50Al fueron molidas y calcinadas por segunda vez a 850 °C por 12.5 h.

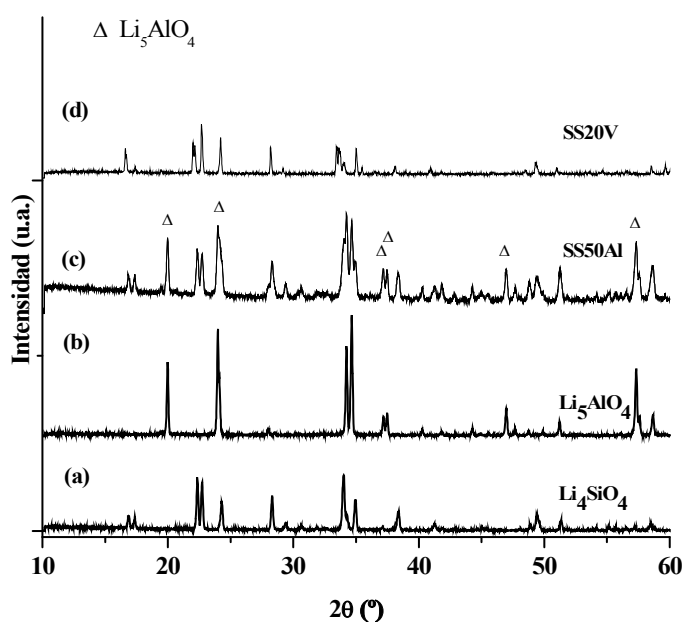


Figura 4.42. Difractogramas de rayos X de diferentes muestras preparadas por reacción de estado sólido: (a) Li_4SiO_4 , (b) Li_5AlO_4 , (c) SS50Al y (d) SS20V.

La formación de las soluciones sólidas fue corroborada por difracción de rayos X. En las figuras 4.43 y 4.44 se muestran los difractogramas de las dos series completas de compuestos preparados. En todos los casos se conservó la estructura del solvente; es decir, del ortosilicato de litio. Sin embargo, se observan ciertos cambios en el perfil de difracción lo cual indica que la celda cristalina del Li_4SiO_4 presentó cambios por la incorporación del elemento dopante.

Los difractogramas de los compuestos no estequiométricos conteniendo vanadio se presentan en la figura 4.43. Solo están presentes las reflexiones correspondientes a la fase monoclinica del Li_4SiO_4 (carta JCPDS 76-1085). Considerando que, los átomos de vanadio ocupan las posiciones del Si en la celda del Li_4SiO_4 , y tomando en cuenta que los radios iónicos de ambos elementos son de 0.026 y 0.036 nm para el Si^{4+} y el V^{5+} respectivamente; entonces, la incorporación del V^{5+} en la estructura se evidencia en el corrimiento de los picos de difracción (figura 4.43b) hacia ángulos menores.

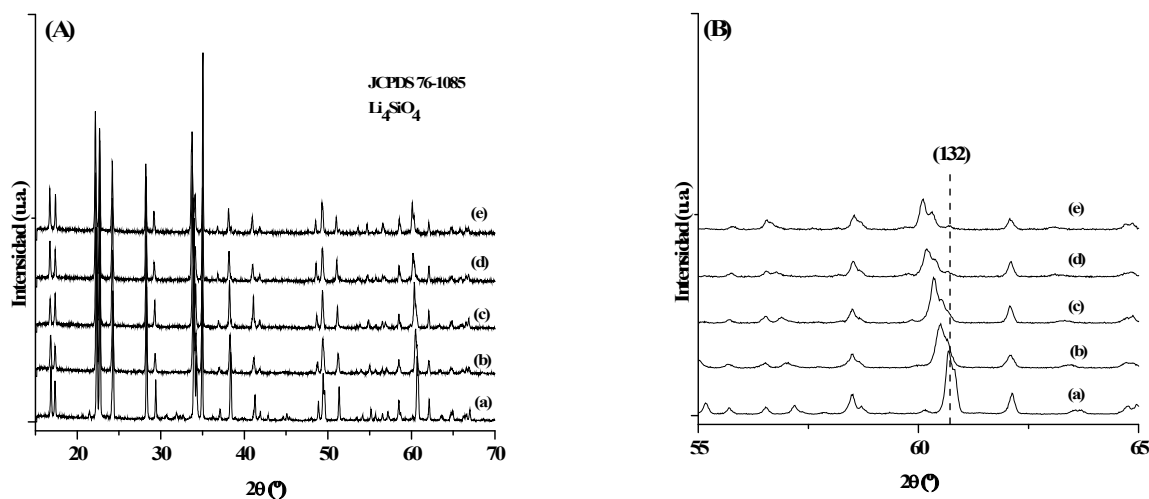


Figura. 4.43. (A) Difractogramas de rayos X de los compuestos $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$, con valores de $x=0$ (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.15 (d) y 0.20 (e). (B) Corrimiento del perfil de difracción por efecto de la incorporación de vanadio en la estructura.

De igual manera, los difractogramas correspondientes a la serie de soluciones sólidas conteniendo aluminio se presentan en la figura 4.44. Solo están presentes las reflexiones correspondientes a la fase Li_4SiO_4 (carta JCPDS 76-1085). Considerando que, los radios iónicos de ambos elementos, son de 0.026 y 0.039 nm para el Si^{4+} y el Al^{3+} respectivamente, entonces, la incorporación del Al en la estructura se corrobora por el ensanchamiento y corrimiento de los picos de difracción. En la figura 4.44b se muestra el corrimiento de los planos (040). En ninguno de los casos de estudio se observó la formación de fases secundarias.

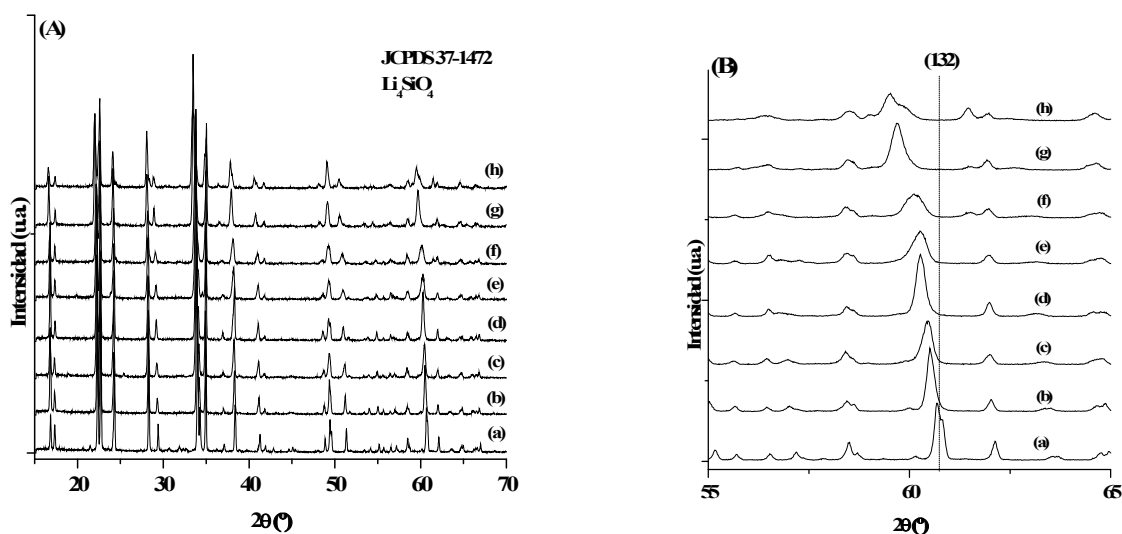


Figura. 4.44 (A) Difractogramas de rayos X de los compuestos $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$, con valores de $x=0$ (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.15 (d) y 0.20 (e). (B) Cambios en el perfil de difracción atribuidos a la incorporación de Al en la estructura.

En la figura 4.45 se muestra un ejemplo del refinamiento de Rietveld realizado para la muestra SS5V. En la gráfica, la línea sólida negra corresponde al perfil de difracción o datos de intensidad experimentales, los puntos rojos representan el difractograma calculado y la línea azul es la diferencia entre el difractograma observado y el calculado. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones consideradas en el refinamiento.

En la tabla 4.6 se muestran los resultados del refinamiento de las diferentes muestras, incluyendo los valores del criterio de ajuste RWP (R-weighted pattern) obtenidos en los diferentes refinamientos. En todos los casos $\text{RPW} < 14.8$.

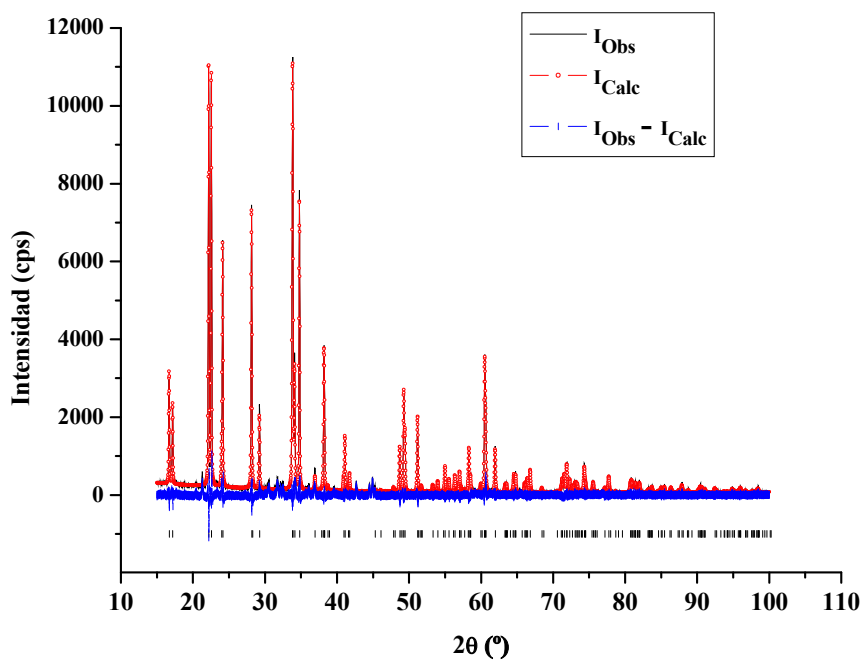


Figura 4.45. Refinamiento de Rietveld del difractograma de rayos X correspondiente a la muestra SS5V.

Tabla 4.6 Parámetros de red y otros datos estructurales de los compuestos $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld

Muestra	Parámetros de red (Å)				Volumen de celda	
	a	b	c	β (°)	(Å) ³	RWP
REFERENCIA	5.147	6.094	5.293	90.33	166.02	---
OS	5.150	6.100	5.297	90.33	166.44	14.34
SS5V	5.152	6.117	5.314	90.27	167.52	11.86
SS10V	5.147	6.125	5.32612	90.26	167.93	10.16
SS15V	5.144	6.140	5.338	90.23	168.62	8.13
SS20V	5.141	6.149	5.347	90.25	169.07	9.47
SS5Al	5.154	6.120	5.311	90.27	167.55	14.76
SS10Al	5.155	6.127	5.315	90.28	167.90	11.54
SS15Al	5.155	6.156	5.327	90.32	169.08	11.47
SS20Al	5.154	6.159	5.328	90.27	169.14	13.84

En la figura 4.46 se muestra la variación de los de los parámetros de red en función del valor de x . Las líneas punteadas en la gráfica corresponden a los valores de los parámetros a , b y c para el ortosilicato de litio de acuerdo a la carta JCPDS 76-1085.

La celda cristalina del Li_4SiO_4 presentó cambios por la incorporación de los elemento dopante. La figura 4.46A muestra la variación de los parámetros de celda a , b y c en función del contenido de vanadio. Como puede observarse, mientras que los parámetros b y c presentan una tendencia a aumentar, las dimensiones del parámetro c disminuyen.

Un comportamiento similar se observó en las soluciones sólidas que contienen aluminio. La figura 4.46B muestra la variación de los parámetros de celda a , b y c . Como puede observarse, mientras que los parámetros a y b presentan una tendencia a aumentar, las dimensiones del parámetro c varían en menor medida.

Por otra parte en la figura 4.47 se presentan los valores de volumen de la celda en función de la incorporación de ambos metales, Al y V en la estructura del ortosilicato. En ambos casos el volumen de la celda unitaria crece en función de los valores de x .

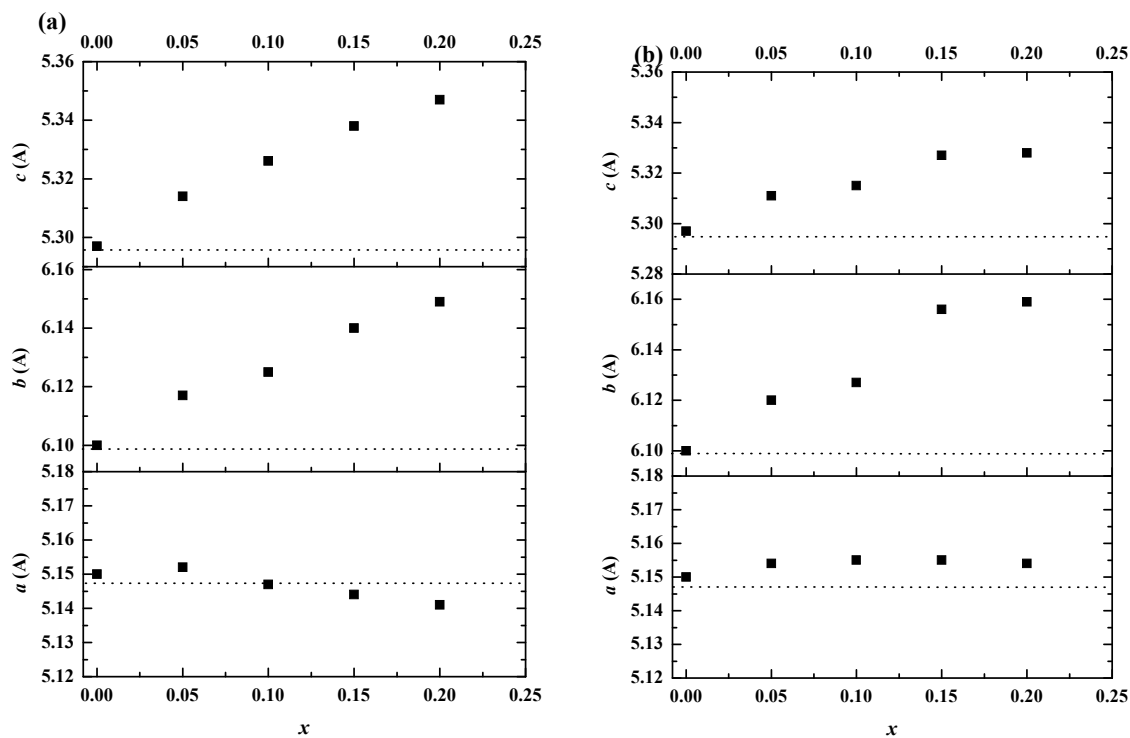


Figura 4.46. Parámetros de red obtenidos por Refinamiento de Rietveld de las soluciones sólidas (A) $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ y (B) $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$.

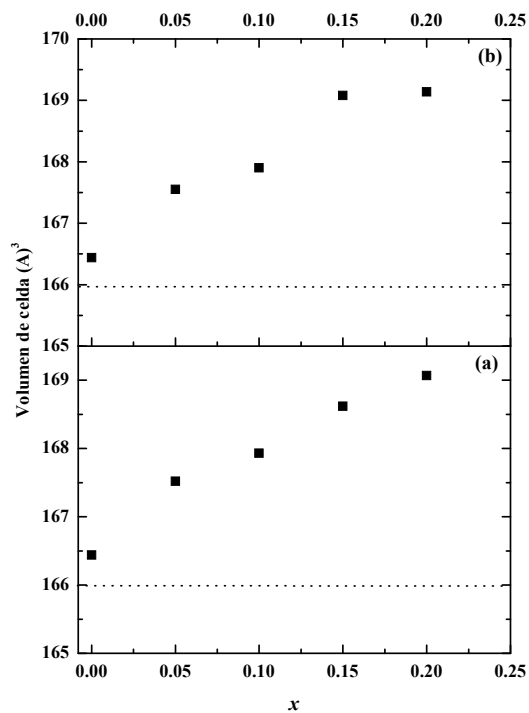


Figura 4.47. Variación del volumen de celda en función del valor de x de las soluciones sólidas (a) $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ y (b) $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$.

En las tablas 4.7 y 4.8 se presentan los valores calculados de la ocupación de los diferentes átomos en la estructura del ortosilicato de litio y las diferentes soluciones sólidas preparadas. Como se esperaba, los valores de ocupación cambian al incorporarse los metales dopantes en el solvente. De hecho la ocupación de litio en la estructura cambia considerablemente y si bien no se observa un cambio en la ocupación de alguna posición atómica de manera preferencial, la ocupación total de litio si presenta un comportamiento que corrobora que las reacciones de formación defectos propuestas se están llevando a cabo. En el caso de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ (figura 4.48a) la ocupación total de litio disminuye al incrementarse los valores de x , esto se debe a que la incorporación de vanadio da como resultado la formación de vacancias de litio :



Por otra parte, en las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$, aunque no hay una tendencia de la ocupación a aumentar en función de x , en todos los casos la ocupación total de litio es mayor que los valores de referencia, este comportamiento se puede atribuir la sustitución de átomos de Al en posiciones de Si lo cual da como resultado la incorporación de un exceso de átomos de litio en la estructura :



Si cierta fracción del litio en exceso se incorpora en los sitios de la red parcialmente ocupados, entonces la ocupación total de litio aumenta, pero dado que la fracción restante de átomos de litio en exceso ocupa espacios intersticiales no se observa una tendencia clara de la ocupación total a aumentar en función de los valores de x (figura 4.48b).

Tabla 4.7 Ocupación de los diferentes átomos en la estructura de los compuestos $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$, tomando como referencia la estructura monoclinica del Li_4SiO_4 con grupo espacial $\text{P2}_1/\text{m}(11)$.

Átomo	$(2x\text{Li}_4\text{SiO}_4)$	Ocupación*					
		Referencia	OS	SS5V	SS10V	SS15V	SS20V
Si	2	2	2	2	2	2	2
O	4	4	4	4	4	4	4
O	2	2	2	2	2	2	2
O	2	2	2	2	2	2	2
Li(1)	4	2.268	2.0756	2.044	2.1884	2.268	2.268
Li(2)	2	1.06	1.06	0.8868	1.0598	0.8566	1.06
Li(3)	2	0.828	0.6196	0.6244	0.828	0.828	0.828
Li(4)	4	1.888	1.1744	1.61	1.2944	1.7024	0.4248
Li(5)	4	0.988	0.7352	0.988	0.7872	0.4044	0.442
Li(6)	2	0.968	0.927	0.968	0.9664	0.2866	0

* Sin considerar V en refinamiento.

Tabla 4.8 Ocupación de los diferentes átomos en la estructura de los compuestos $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$, tomando como referencia la estructura monoclinica del Li_4SiO_4 con grupo espacial $\text{P2}_1/\text{m}(11)$.

Átomo	$(2x\text{Li}_4\text{SiO}_4)$	Ocupación*					
		Referencia	OS	SS5Al	SS10Al	SS15Al	SS20Al
Si	2	2	2	1.476	1.8744	1.4474	1.7664
O	4	4	4	3.442	3.958	3.6028	3.9028
O	2	2	2	2	2	2	2
O	2	2	2	1.8444	1.8142	1.5712	1.6666
Li(1)	4	2.268	2.0756	2.642	2.856	2.3668	2.4708
Li(2)	2	1.06	1.06	1.2486	1.06	1.06	1.1926
Li(3)	2	0.828	0.6196	1.2492	1.3052	1.2922	1.2106
Li(4)	4	1.888	1.1744	2.1756	1.8904	1.9728	1.888
Li(5)	4	0.988	0.7352	1.4384	1.204	1.8304	1.4976
Li(6)	2	0.968	0.927	0.968	1.039	1.2658	0.968

* Sin considerar Al en refinamiento.

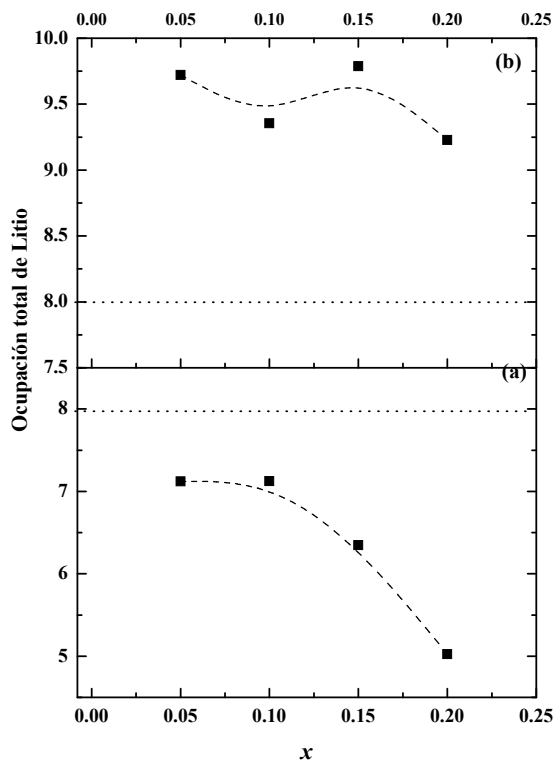


Figura 4.48 Variación de la ocupación total de átomos de litio en la estructura del ortosilicato en función de los valores de x . Las líneas punteadas en la gráfica corresponden a los valores de referencia.

Aunado al análisis estructural realizado por difracción de rayos X, se hizo un análisis por resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos siguiendo los isótopos ^6Li , ^7Li , ^{29}Si , ^{27}Al y ^{51}V . En general, los diferentes espectros de RMN de estado sólido para ^{29}Si muestran valores de desplazamiento químico (δ) aproximadamente de -67 ppm. Estos valores corresponden a unidades Si Q^0 , o en otras palabras, al Si coordinado tetraédricamente a cuatro átomos de oxígeno unidos a otros cuatro silicios adyacentes en la estructura del ortosilicato de litio independientemente de la presencia de Al o V (figura 4.49 y 4.50). Sin embargo, cabe mencionar que en el caso de la muestra OS además del pico de resonancia de mayor intensidad a -67 ppm se resuelven los picos a -62.1, -64.4, -67.1, -70.5 y -73.3 ppm que son característicos de los diferentes sitios ocupados por el Si en la estructura del Li_4SiO_4 [120] (Figura 4.51).

En el caso de las soluciones sólidas, aunque no se resuelven en los espectros los picos de resonancia para las diferentes posiciones de Si, los valores del $\delta^{29}\text{Si}$ observados son congruentes con los valores reportados en la literatura para el Si Q^0 , los cuales están en el intervalo de -66 a -74 ppm [121]. El valor negativo bajo de este cambio químico Q^0 se atribuye a las interacciones iónicas entre los tetraedros de Si y los iones de litio vecinos [122].

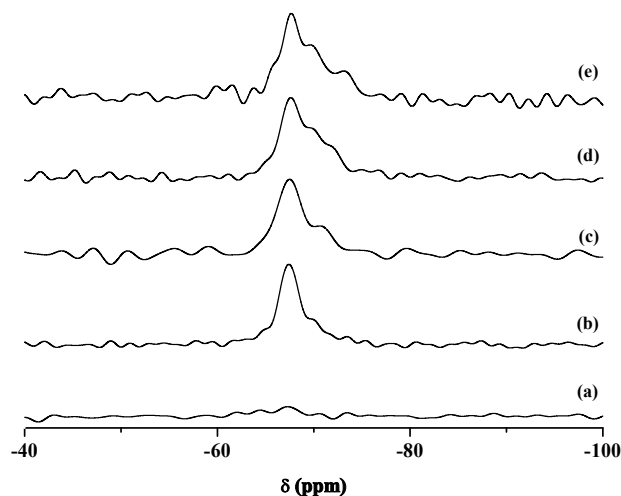


Figura 4.49. Espectros de RMN de ^{29}Si de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$. Los espectros corresponden a las muestras: (a) OS, (b) SS5Al, (c) SS10Al, (d) SS15Al, (e) SS40Al.

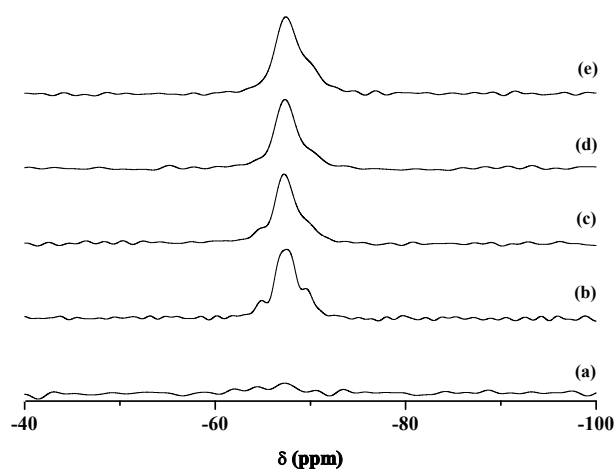


Figura 4.50. Espectros de RMN de ^{29}Si de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$. Los espectros corresponden a las muestras: (a) OS, (b) SS5V, (c) SS10V, (d) SS15V, (e) SS20V.

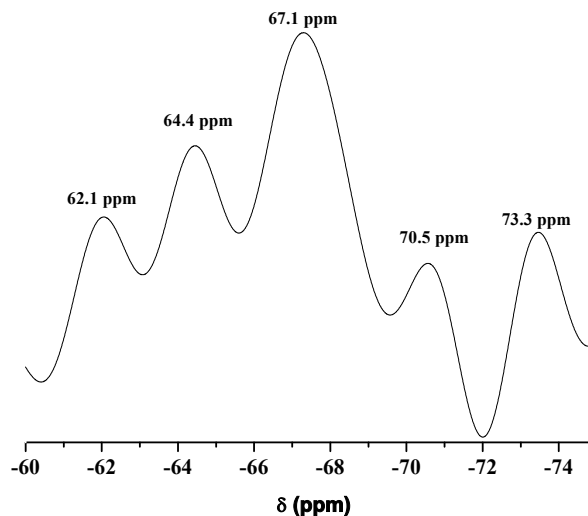


Figura 4.51. Espectros de RMN de ^{29}Si de la muestra OS. El espectro muestra diferentes picos de resonancia correspondientes a diferentes sitios de Si en la estructura del Li_4SiO_4 .

En las figuras 4.52 y 4.53, se presentan los espectros de RMN del ^{27}Al y ^{51}V respectivamente. Los diferentes espectros de las soluciones sólidas que contienen vanadio solo presentan un pico de resonancia con valores de desplazamiento químico δ de aproximadamente -566 ppm. Por otra parte, los diferentes espectros de las soluciones sólidas que contienen aluminio presentan dos picos de resonancia que se traslapan y que se ubican a valores de desplazamiento químico δ de 80 y 69 ppm (4.52B). En este último caso la presencia de dos picos de resonancia se puede atribuir a la distorsión de la red cristalina al formarse la solución sólida y por lo tanto se puede asumir que tanto los átomos de Al como los átomos de V se incorporan a la red cristalina en posiciones con entornos muy similares. Si se considera la sustitución de átomos de Si por Al ó V en base a las reacciones de defectos (ec.14) y (ec.15), entonces los picos de resonancia en ambas series de muestras corresponden al Al y V en sitios Q^0 . Por supuesto aunque ambos átomos tengan entornos químicamente similares, los núcleos son distintos y tienen un entorno electrónico distinto por eso en el caso del V que tiene una constante de apantallamiento mayor los picos de resonancia se ubican a valores de δ menores (más negativos).

Además, en los espectros de RMN correspondientes a la serie de muestras que contienen V se observó un pequeño desplazamiento de los picos de resonancia en función del contenido de vanadio; esto es, para las muestras SS5V, SS10V, SS15V y SS20V se observaron valores de δ de -570, -567, -564 y -562 ppm respectivamente. Este cambio puede atribuirse a la distorsión y cambio en la orientación de las subestructuras tetraédricas como lo observó M. Smaïhi al realizar estudios de RMN en soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 0.6$) [123]; pero además puede atribuirse al hecho de que las interacciones iónicas entre los tetraedros y los iones de litio vecinos se ven modificadas al generarse vacancias de litio para conservar la electroneutralidad del cristal. Estos cambios dan lugar al desplazamiento de los picos de resonancia hacia de ^{51}V hacia magnitudes de campo menores (figura 4.53).

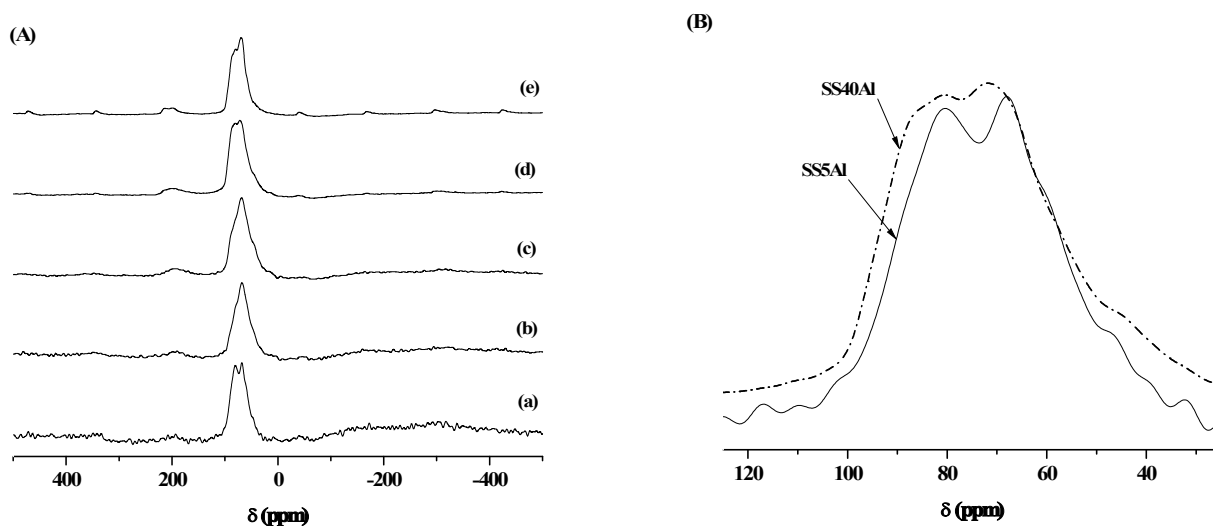


Figura 4.52. (A) Espectros de RMN de ^{27}Al de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$. Los espectros corresponden a las muestras: (a) SS5Al, (b) SS10Al, (c) SS15Al, (d) SS40Al y (e) SS50Al. (B) Espectros RMN de las muestras SS5Al y SS40Al.

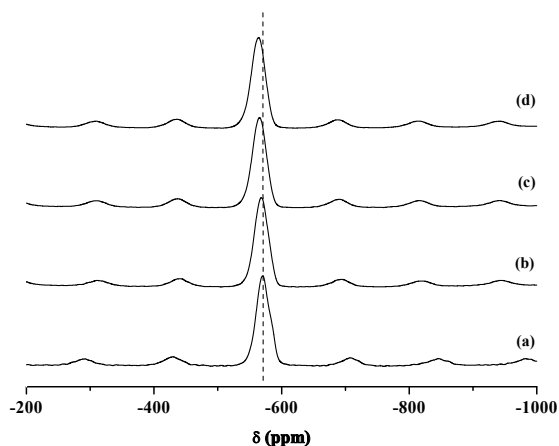


Figura 4.53. Espectros de RMN de ^{51}V de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$. Los espectros corresponden a las muestras: (a) SS5V, (b) SS10V, (c) SS15V, (d) SS20V.

De igual manera, los espectros de RMN de estado sólido para ^7Li correspondientes a las diferentes soluciones sólidas presentaron ciertas diferencias en relación al espectro del ortosilicato de litio puro. En el caso de los materiales que contienen vanadio, los picos de resonancia disminuyen en intensidad relativa lo cual es atribuido a la presencia de una menor cantidad de átomos de Li debido a la sustitución de Si por V en la estructura y entonces la formación de vacancias de Li (figura 4.54b). En el caso de los materiales que contienen aluminio, se observa lo contrario; es decir, los picos de resonancia aumentan en intensidad lo cual es atribuido a la presencia de una mayor cantidad de átomos de Li debido a la sustitución de Si por Al que implica la presencia de un exceso de Li en la estructura (figura 4.55b). Lo anterior sugiere preferentemente una mayor ocupación de átomos de Li en sitios LiO_n de la red más que la formación de átomos intersticiales de Li. Estos últimos resultados corroboran los cambios en ocupación que se observaron en el análisis de los materiales por DRX.

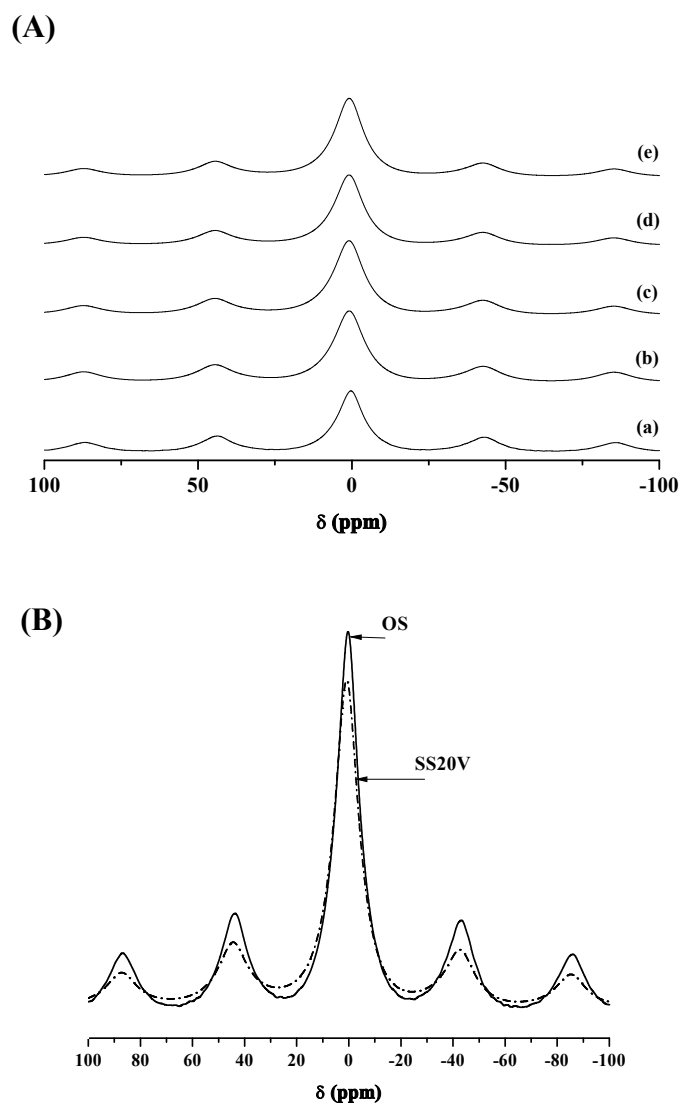


Figura 4.54. Espectros de RMN de ${}^7\text{Li}$ de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$. (A) Los espectros corresponden a las muestras: (a) OS, (b) SS5V, (c) SS10V, (d) SS15V, (e) SS20V. (B) Gráfica comparativa de los espectros correspondientes a las muestras OS (línea continua) y SS20V (línea punteada).

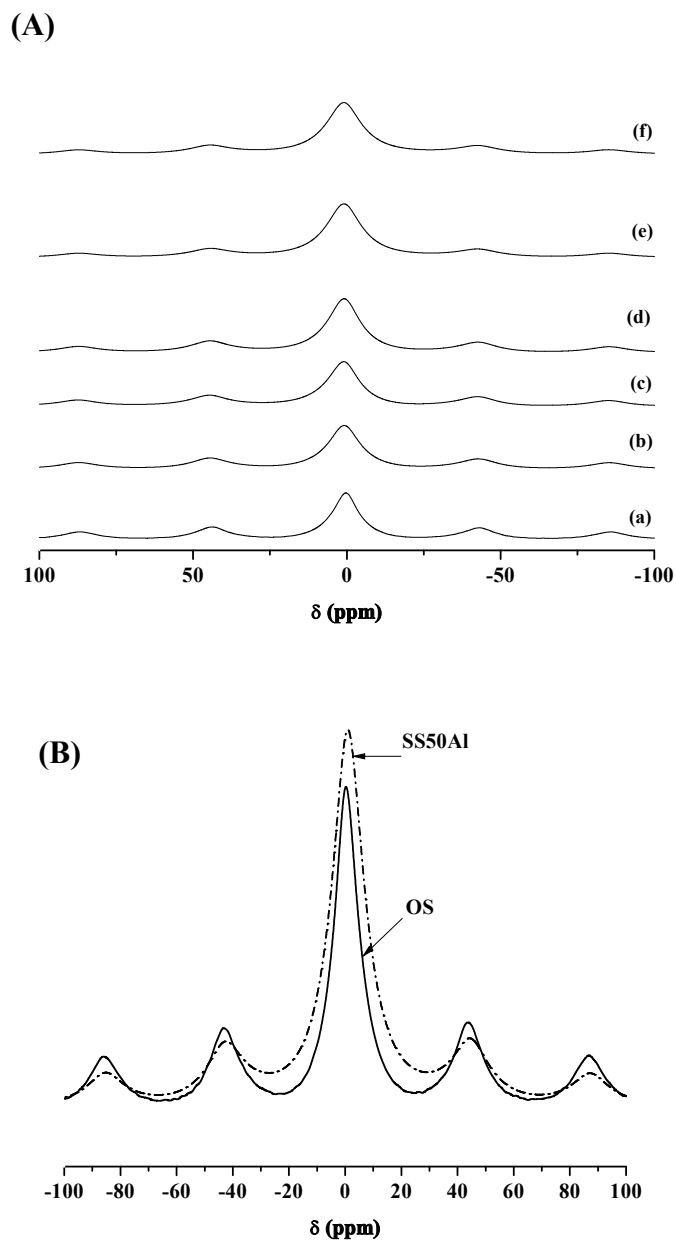


Figura 4.55. Espectros de RMN de ${}^7\text{Li}$ de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$. (A) Los espectros corresponden a las muestras: (a) OS, (b) SS5Al, (c) SS10Al, (d) SS15Al, (e) SS40Al y (f) SS50Al. (B) Grafica comparativa de los espectros correspondientes a las muestras OS (línea continua) y SS50Al (línea punteada).

De igual manera, los espectros de RMN de estado sólido para ${}^6\text{Li}$ correspondientes a las diferentes soluciones sólidas presentaron ciertas diferencias en función del contenido de Al o V. En la figura 4.56 se presentan los espectros de las muestras SS5V y SS20V. Como puede observarse en el espectro correspondiente a la muestra con menor contenido de V se resuelven tres picos de resonancia ubicados a 1.45, 0.74 y -0.73 ppm, los cuales corresponden al litio con coordinación 3, 4 y 6 respectivamente [120]. En el espectro correspondiente a la muestra SSV20 solo se resuelve el pico ubicado 74 ppm; la disminución en la intensidad relativa se debe a que al incorporarse mayor cantidad de vanadio en la estructura, la concentración de Li disminuye.

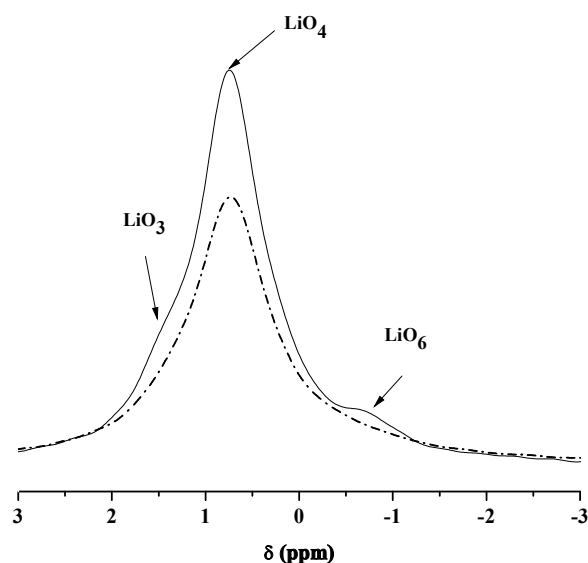


Figura 4.56. Espectros de RMN de ${}^6\text{Li}$ de las soluciones sólidas SS5V (línea continua) y SS20V (línea punteada).

Un comportamiento similar se observa en el caso de las muestras SS5Al y SS40Al (figura 4.57). En el espectro de la muestra con menor contenido de Al se resuelven tres picos de resonancia ubicados a 1.4, 0.75 y -0.76 ppm, los cuales corresponden al litio con coordinación 3, 4 y 6 respectivamente [120]. Sin embargo en este caso se observó que al incrementarse la cantidad de Al en la estructura, aumenta la intensidad relativa del pico de resonancia a 75 ppm. El aumento en la intensidad relativa se debe a que al incorporarse mayor cantidad de Al en la estructura, la concentración de Li también aumenta.

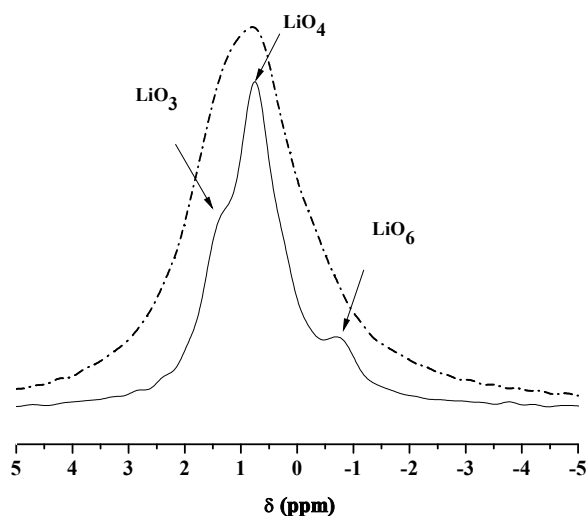


Figura 4.57. Espectros de RMN de ${}^6\text{Li}$ de las soluciones sólidas SS5Al (línea continua) y SS40Al (línea punteada).

4.4.2 Evaluación de la absorción de CO_2 en las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ preparadas por reacción de estado sólido

a) Soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ preparadas por reacción de estado sólido

En lo que respecta a los estudios de la absorción de CO_2 dinámicos, se obtuvieron los siguientes resultados. Inicialmente se llevó a cabo un estudio termogravimétrico en atmósfera de 100% de CO_2 . Los termogramas obtenidos para la serie de muestras con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ se presentan en la figura 4.58.

En términos generales, los diferentes termogramas presentan dos incrementos en peso, ambos son atribuidos al proceso de absorción de CO_2 . Sin embargo, los resultados mostraron ciertos cambios en las propiedades de absorción por efecto de la incorporación del vanadio y formación de las diferentes soluciones sólidas.

La primera ganancia en peso ocurre en las soluciones sólidas a temperaturas menores a los $300\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual indica una mayor reactividad de dichos materiales a bajas temperaturas, en comparación al Li_4SiO_4 . La segunda ganancia en peso se presenta para todas las muestras en el intervalo de temperaturas de 500 a $575\text{ }^\circ\text{C}$.

Este segundo proceso revela una disminución de la eficiencia del proceso de absorción conforme se incrementa el contenido de vanadio en los materiales. Además, el intervalo de temperaturas para el proceso de absorción se torna más estrecho. En todos los casos los máximos de absorción; o bien, la temperatura de equilibrio, se mantiene alrededor de los 565 °C.

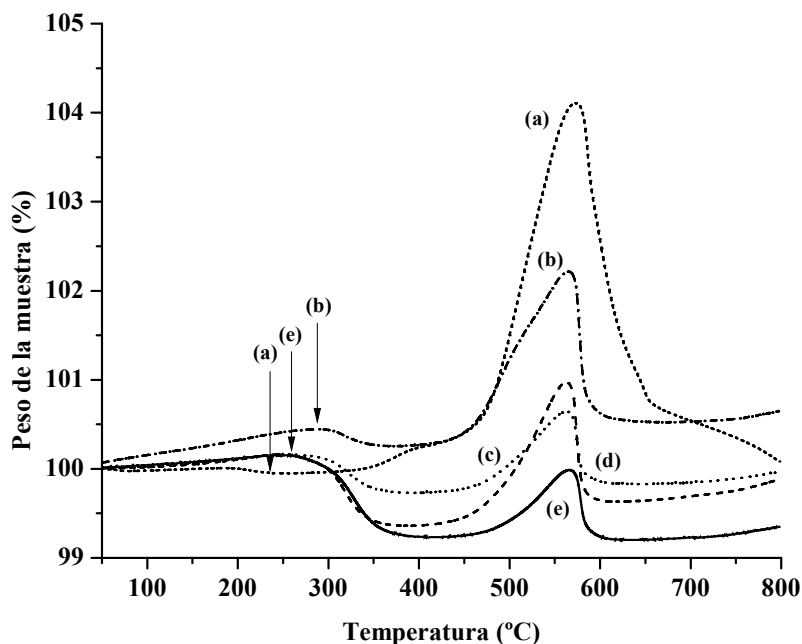


Figura 4.58. Termogramas ATG los compuestos $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$; (a) OS, (b) SS5V, (c) SS10V, (d) SS15V y (e) SS20V.

b) Soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ preparadas por reacción de estado sólido

Los termogramas obtenidos para la serie de muestras con fórmula $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ se presentan en la figura 4.59. Contrario a lo observado para los materiales conteniendo vanadio, en esta serie de muestras se aprecia un aumento en la eficiencia del proceso de absorción conforme se incrementa el contenido de aluminio en los materiales, así como también, el intervalo de temperaturas para el proceso de absorción se torna más ancho; de hecho los materiales capturan CO_2 a temperaturas tan bajas como 200°C. No obstante lo anterior, las temperaturas de equilibrio se desplazan a temperaturas mayores con respecto al ortosilicato de litio puro, y son del orden de 775 °C para el caso de la muestra con mayor contenido de aluminio $\text{Li}_{4.5}(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$. Cabe recordar que esta serie de soluciones sólidas contiene un exceso en masa de litio estructural, el cual es el elemento activo que reacciona con el CO_2 para formar Li_2CO_3 .

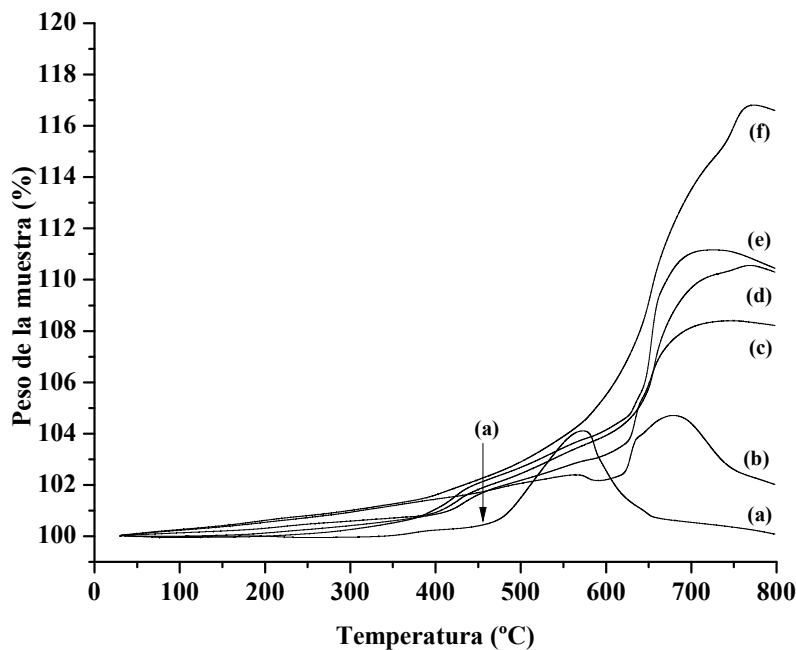


Figura 4.59. Termogramas ATG los compuestos $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$, (a) OS, (b) SS10Al, (c) SS20Al, (d) SS30Al, (e) SS40Al y (f) SS50Al.

c) Estudio isotérmico de la absorción de CO_2 en las soluciones sólidas preparadas por reacción de estado sólido: Evaluación de la velocidad de absorción de CO_2

Con la finalidad de aclarar, y corroborar el efecto de la generación de los defectos estructurales (vacancias o átomos intersticiales de litio), en la velocidad y eficiencia del proceso de absorción de CO_2 , se construyeron las isotermas de absorción para las diferentes soluciones sólidas y para el Li_4SiO_4 puro utilizando una atmósfera de 100% de CO_2 .

En la figura 4.60, se muestran las isotermas obtenidas a temperatura de 525°C para las muestras de ortosilicato puro (Li_4SiO_4) y la solución sólida $\text{Li}_{3,8}(\text{Si}_{0,8}\text{V}_{0,2})\text{O}_4$. Las isotermas muestran un cambio en la velocidad y eficiencia de absorción al incorporar vanadio en la estructura del ortosilicato. Por ejemplo, a tiempos menores a 20 minutos, la muestra OS presentó una velocidad de captura de $0.159\%/ \text{min}$ y un incremento en peso máximo de 4.58% (registrado a los 180 minutos).

Por otra parte, el material SS20V presentó una velocidad de captura de 0.03%/min y el incremento en peso máximo registrado fue de 4.22%. Los resultados obtenidos corroboran el comportamiento observado en los experimentos de absorción dinámicos, en donde se observó una tendencia de la eficiencia de absorción a disminuir por efecto de la incorporación de vanadio.

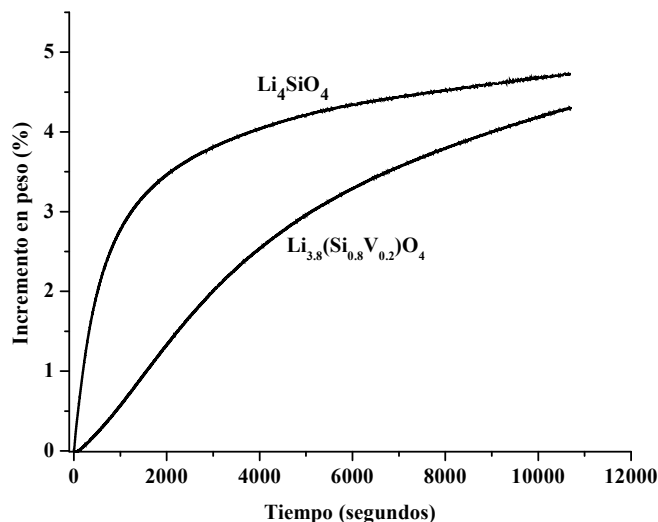


Figura 4.60 Isotermas de absorción de CO₂ a 525°C en el Li₄SiO₄ y el compuesto Li_{3,8}(Si_{0,8}V_{0,2})O₄.

Las isotermas correspondientes a las soluciones sólidas que contienen aluminio también mostraron diferencias en relación al OS. El hecho de que se presenten cambios en la velocidad y eficiencia de absorción a diferentes tiempos se debe a que el proceso de captura completo involucra diferentes etapas. A tiempos cortos, la absorción de CO₂ depende de las características de la interfase sólido-gas y a tiempos largos depende de la difusión de las especies reactantes (ver sección 1.4.2). Por lo tanto, para establecer la contribución de cada fenómeno al proceso de absorción se realizó un análisis más detallado de las isotermas de absorción.

El análisis se hizo mediante el ajuste de las curvas usando un modelo de exponencial doble (ver sección 1.5.1). Entre los diferentes modelos matemáticos que han sido propuestos para describir el proceso de captura de CO₂, el modelo de exponencial doble ha sido usado exitosamente en el caso de Li₄SiO₄, Li_{4-x}Na_xSiO₄, Li₅AlO₄ y Li₆Zr₂O₇ para el cálculo de los parámetros cinéticos tales como las constantes de velocidad para los procesos de absorción directa en superficie (k_1) y absorción controlada por procesos difusivos (k_2) [124].

En las figuras 4.61 a la 4.63 se muestran las series de isotermas obtenidas a diferentes temperaturas y correspondientes a los materiales OS, SS5V y SS20V. En las tablas 4.9 a 4.11 se muestran las constantes de velocidad k_1 y k_2 obtenidas mediante el ajuste de las diferentes isotermas. En el caso de las muestras OS y SS5V, las curvas se ajustaron a un modelo de exponencial doble. Sin embargo, en el caso de las isotermas de la muestra SS20V se observó que la absorción tiene un comportamiento distinto a tiempos cortos. Por lo tanto, las curvas se ajustaron a un modelo de exponencial simple considerando únicamente los datos obtenidos a tiempos mayores de 80 minutos, con lo cual fue posible determinar los valores de k_2 .

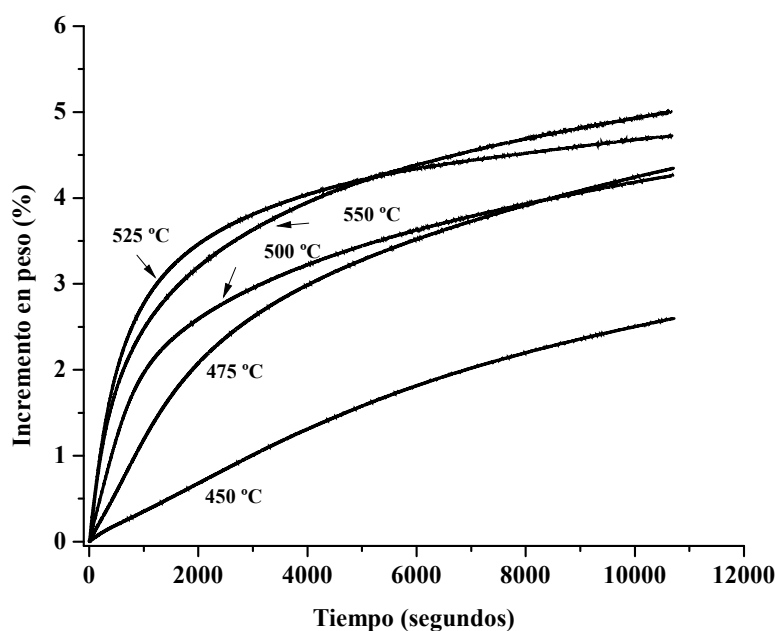


Figura 4.61 Isotermas de absorción de CO_2 a diferentes temperaturas (450 - 550°C) en el Li_4SiO_4 .

Tabla 4.9 Parámetros cinéticos de Li_4SiO_4 obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de doble exponencial.

Temperatura (°C)	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	R^2
450	4.500×10^{-4}	9.75×10^{-5}	0.9993
475	8.00×10^{-4}	1.20×10^{-4}	0.9994
500	1.69×10^{-3}	1.60×10^{-4}	0.9994
525	1.75×10^{-3}	2.01×10^{-4}	0.9995
550	2.10×10^{-3}	2.06×10^{-4}	0.9995

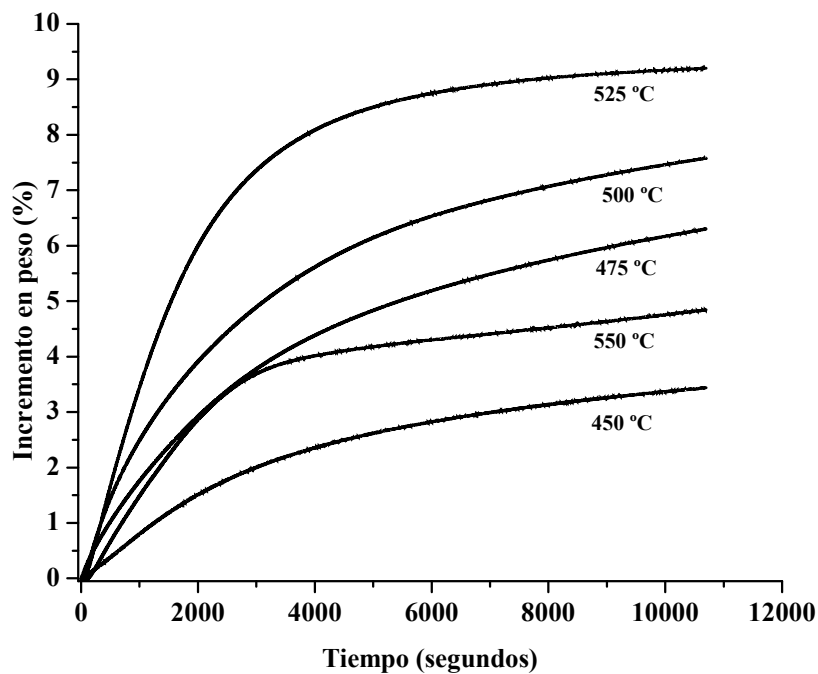


Figura 4.62 Isotermas de absorción de CO₂ a diferentes temperaturas (450 - 550°C) en el material SS5V.

Tabla 4.10 Parámetros cinéticos de la muestra SS5V obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de doble.

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>k</i> ₁ (s ⁻¹)	<i>k</i> ₂ (s ⁻¹)	<i>R</i> ²
450	4.20 x 10 ⁻⁴	9.70 x 10 ⁻⁵	0.9996
475	5.50 x 10 ⁻⁴	1.30 x 10 ⁻⁴	0.9999
500	6.70 x 10 ⁻⁴	1.70 x 10 ⁻⁴	0.9998
525	5.70 x 10 ⁻⁴	2.20 x 10 ⁻⁴	0.9992
550	6.20 x 10 ⁻⁴	2.10 x 10 ⁻⁴	0.9948

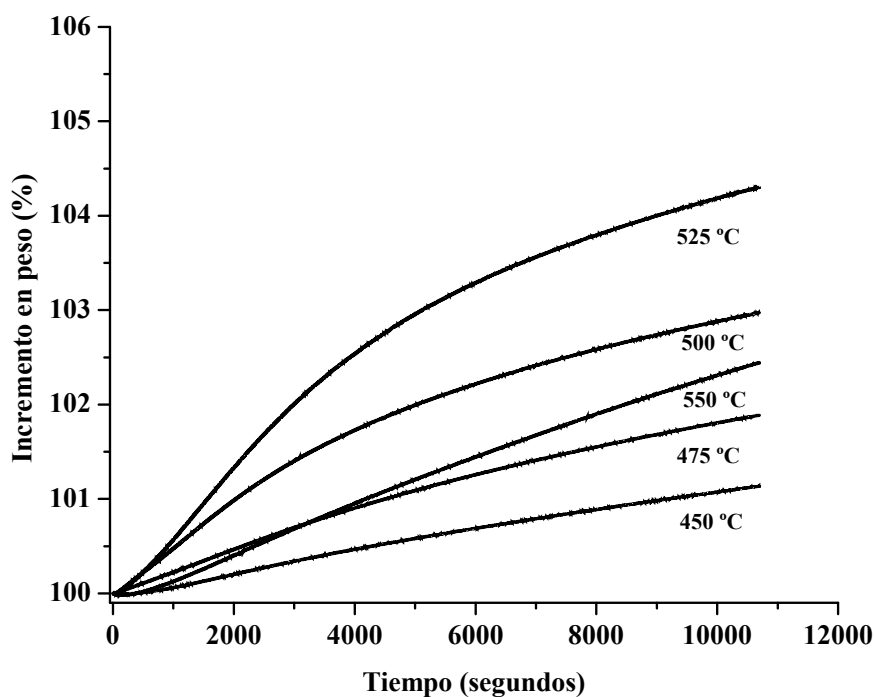


Figura 4.63 Isotermas de absorción de CO₂ a diferentes temperaturas (450 - 550°C) en el material SS20V.

Tabla 4.11 Parámetros cinéticos de la muestra SS20V obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de exponencial simple.

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>k</i> ₂ (s ⁻¹)	<i>R</i> ²
450	4.75 x 10 ⁻⁵	0.9999
475	7.27 x 10 ⁻⁵	0.9996
500	1.08 x 10 ⁻⁴	0.9999
525	1.35 x 10 ⁻⁴	0.9999
550	8.29 x 10 ⁻⁵	0.9998

Como puede observarse, en todos los casos la magnitud de las constantes de velocidad k_1 y k_2 incrementan con la temperatura. Sin embargo, es importante mencionar que los valores de k_1 son un orden de magnitud menor en el caso de los materiales que contienen vanadio en relación a la muestra OS. De igual manera los valores de k_2 son menores en el caso de las soluciones sólidas, en especial en la muestra SS20V. Estos resultados corroboran el comportamiento observado en los experimentos dinámicos (figuras 4.58) en donde se evidenció la disminución en la cinética de absorción de CO_2 por efecto de la incorporación de vanadio.

En las figuras 4.64 y 4.65 se muestran las series de isothermas obtenidas a diferentes temperaturas y correspondientes a los materiales SS30Al y SS50Al. Así mismo, en las tablas 4.12 y 4.13 se muestran las constantes de velocidad k_1 y k_2 obtenidas mediante el ajuste de las diferentes isothermas al modelo de exponencial doble.

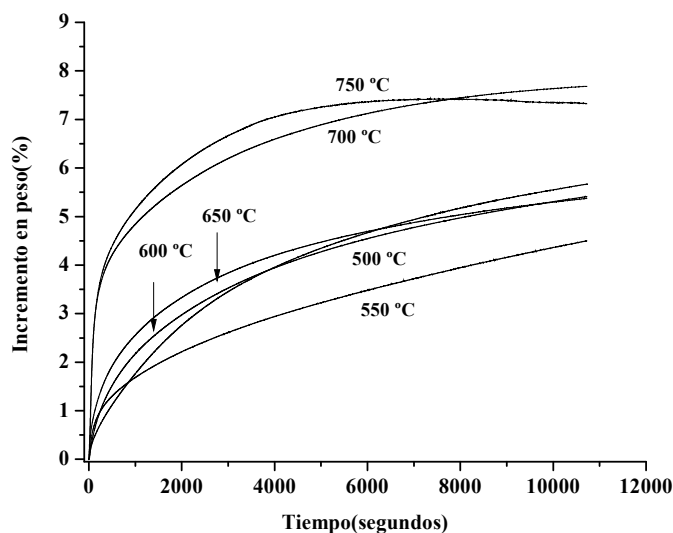


Figura 4.64 Isothermas de absorción de CO_2 a diferentes temperaturas (500 - 750°C) en el material SS30Al.

Tabla 4.12 Parámetros cinéticos de la muestra SS30Al obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de doble.

<i>Temperatura</i> (°C)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	R^2
500	6.64 x 10 ⁻⁴	1.10 x 10 ⁻⁴	0.9998
550	2.56 x 10 ⁻³	1.01 x 10 ⁻⁴	0.9998
600	2.60 x 10 ⁻³	1.84 x 10 ⁻⁴	0.9988
650	4.30 x 10 ⁻³	2.51 x 10 ⁻⁴	0.9989
700	9.80 x 10 ⁻³	3.04 x 10 ⁻⁴	0.9998
750	1.25 x 10 ⁻¹	1.24 x 10 ⁻²	0.9988

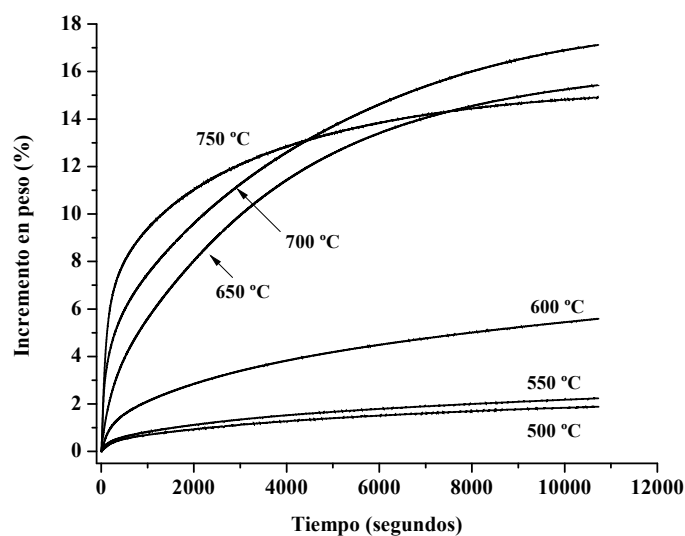
Figura 4.65 Isotermas de absorción de CO₂ a diferentes temperaturas (500 - 750°C) en el material SS50Al.

Tabla 4.13 Parámetros cinéticos de la muestra SS50Al obtenidos a diferentes temperaturas usando un modelo de doble exponencial.

<i>Temperatura</i> (°C)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	R^2
500	2.30 x 10 ⁻³	1.20 x 10 ⁻⁴	0.9997
550	3.84 x 10 ⁻³	1.43 x 10 ⁻⁴	0.9984
600	7.5 x 10 ⁻³	2.05 x 10 ⁻⁴	0.9996
650	5.5 x 10 ⁻³	2.65 x 10 ⁻⁴	0.9999
700	1.34 x 10 ⁻²	2.64 x 10 ⁻⁴	0.9967
750	4.31 x 10 ⁻¹	1.88 x 10 ⁻²	0.9989

A diferencia de los resultados anteriores, en el caso de las soluciones sólidas conteniendo aluminio la magnitud de las constantes de velocidad k_1 y k_2 no solo aumentan con la temperatura sino también con el contenido de aluminio en el material. Estos resultados corroboran el comportamiento observado en los experimentos dinámicos (figuras 4.59) en donde se evidenció el incremento de la cinética de absorción de CO_2 por efecto de la incorporación de aluminio. Además, es importante mencionar que los valores de k_1 y k_2 aumentan considerablemente a una temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$. Considerando el punto de fusión del Li_2CO_3 que es de $\sim 730\text{ }^\circ\text{C}$, el incremento en la cinética de la reacción se puede atribuir a la presencia de la fase Li_2CO_3 líquido que en teoría podría promover la difusión de CO_2 a través de la capa de productos tal y como se ha sugerido en otros trabajos de investigación [10, 11, 20].

Finalmente, para evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de absorción de CO_2 en los diferentes materiales, se usó el modelo de Eyring para el cálculo de las entalpías de activación (ΔH^\ddagger), considerando los procesos de absorción directa (k_1) y de absorción controlada por procesos difusivos (k_2).

En la figura 4.66 se muestran las gráficas de $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$ correspondientes a los valores de k_1 y k_2 de la muestra OS; en ambos casos los valores graficados describen un comportamiento lineal. El ajuste de los datos a una línea recta se muestra en la gráfica. El valor de la ΔH^\ddagger obtenido para la OS considerando la absorción directa es de 80.30 KJ/mol . Por otra parte, el valor de ΔH^\ddagger para la absorción controlada por procesos difusivos es de 40.53 KJ/mol . Estos valores indican que la reacción de absorción directa es más dependiente de la temperatura que la reacción de absorción cinéticamente controlada por difusión. Los resultados obtenidos son muy similares a los reportados previamente por M. Venegas, V. Trejo y R. Mosqueda [22, 53, 125].

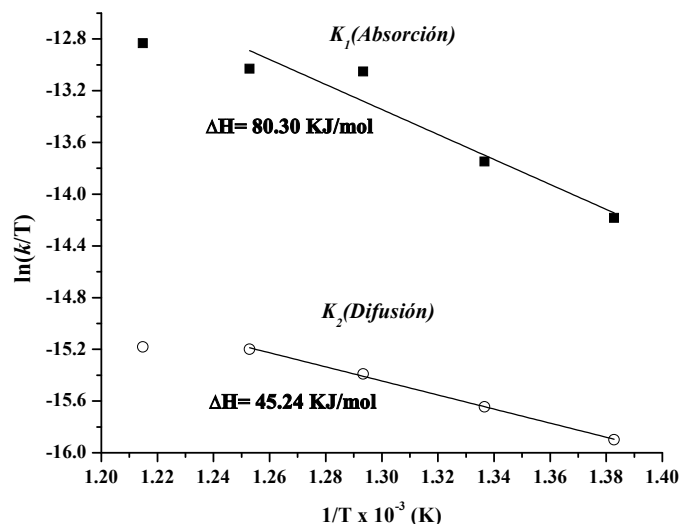


Figura 4.66 Gráfica de $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$ correspondientes a la muestra OS para los procesos de absorción directa y absorción considerando procesos difusivos.

De igual manera en la figura 4.67 y 4.68 se muestran las gráficas de $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$ correspondientes a la muestras SS20V y SS50Al respectivamente. En este caso se observó un comportamiento diferente; los valores de ΔH^\ddagger para la absorción controlada por la de difusión de litio incrementan en relación al Li_4SiO_4 por efecto de la adición de vanadio y disminuyen por la adición de aluminio. Estos valores indican que en el caso de las soluciones sólidas conteniendo vanadio, la reacción de absorción cinéticamente controlada por la difusión se hace más dependiente de la temperatura que en el caso de los compuestos que contienen aluminio. Además, los valores de la entalpía de activación para los materiales que contienen aluminio son menores tanto en el caso de la absorción directa como para la reacción controlada por la difusión de litio. Estos resultados son congruentes con los obtenidos en las pruebas de absorción dinámica en donde se observó que la reacción tiene lugar desde temperaturas menores a los 100 °C. Los diferentes valores de la ΔH^\ddagger se presentan a la tabla 4.14.

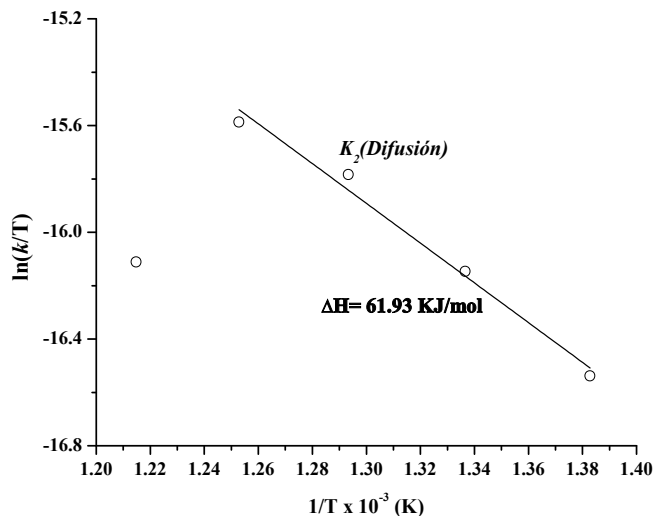


Figura 4.67 Gráficas de $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$ correspondientes a la muestra SS20V para el proceso de absorción controlada por la difusión de litio.

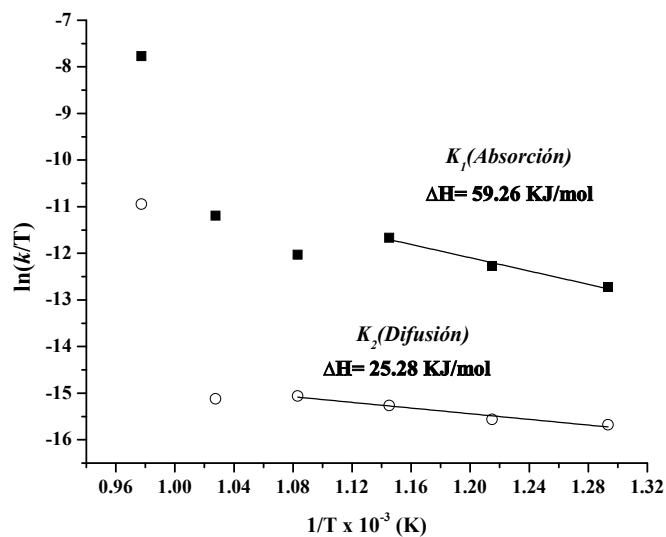


Figura 4.68 Gráficas de $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$ correspondientes a la muestra SS50Al para los procesos de absorción directa y absorción considerando procesos difusivos.

Tabla 4.14 Energías y entalpías de activación de las reacciones de absorción de CO₂

Muestra	K_1 (Absorción)	K_2 (Difusión)
	ΔH (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)
OSS	80.30	40.53
SS5V	—	46.00
SS20V	—	61.93
SS30Al	71.15	25.68
SS50Al	59.26	25.28

Para explicar el comportamiento que presentaron las diferentes soluciones sólidas respecto al ortosilicato de litio puro durante el proceso de absorción de CO₂ se propone el siguiente modelo de núcleo sin reaccionar.

Primeramente, tomando como ejemplo el caso del Li₂ZrO₃ consideraremos un modelo de núcleo-coraza con formación de solo una capa de productos y núcleo sin reaccionar que se encoge. Al llevarse a cabo la reacción de absorción siguiente: $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2$, y a diferencia del modelo propuesto por J. Ida (figura 1.4), se propone la formación de una capa exterior de productos compuesta por mezcla de ZrO₂ y Li₂CO₃. El crecimiento de dicha capa externa de productos se lleva a cabo por la difusión del Li⁺ hacia la superficie y la consecuente reacción con el CO₂. La difusión de Li⁺ debe de ocurrir por movimiento de defectos a través del cristal en ambas fases, es decir, el límite del núcleo sin reaccionar (Li₂ZrO₃ figura 4.69a) y a través de la capa de productos (figura 4.69b). Sin embargo, considerando que el Li₂CO₃ presenta una excelente conductividad iónica (que de hecho se compara a la conductividad del Li₄SiO₄ ó el Li₄AlO₄ [126]), el transporte de Li⁺ a través de la capa de productos debe de llevarse a cabo con mayor facilidad por la fase de carbonato de litio (figura 4.69b) que en el caso de la fase ZrO₂.

La difusión de oxígeno también debe de llevarse a cabo a través de la capa de productos. En este caso se puede argumentar la migración de los átomos oxígeno por el seno del cristal o bien por los límites de grano.

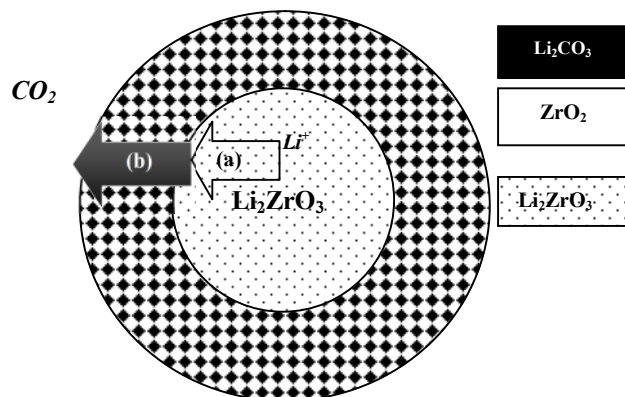
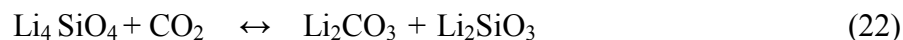


Figura 4.69. Modelo de la absorción de CO_2 en el Li_2ZrO_3 .

Si ahora consideramos el caso del Li_4SiO_4 y las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ y

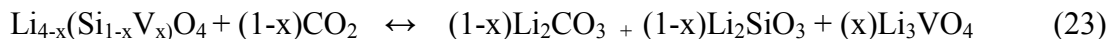
$\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ habrá que tener en mente que la capa de productos estará formada por diferentes óxidos metálicos.

a) En el caso del ortosilicato de litio puro se tiene la reacción siguiente:



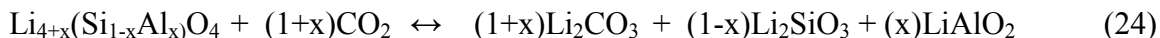
La capa de productos estará constituida por una mezcla de carbonato de litio y metasilicato de litio.

b) En el caso de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ se tiene la reacción general siguiente:



La capa de productos estará constituida por una mezcla de carbonato de litio, metasilicato de litio y vanadato de litio.

c) En el caso de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ se tiene la reacción general siguiente:



La capa de productos estará constituida por una mezcla de carbonato de litio, metasilicato de litio y aluminato de litio.

El modelo propuesto para estos casos se esquematiza en la figura 4.70. De igual manera se consideró un modelo de núcleo-coraza con formación de solo una capa de productos y núcleo sin reaccionar que se encoge. La difusión de Li^+ debe de ocurrir por movimiento de defectos a través del cristal en ambas fases, es decir, en el límite del núcleo sin reaccionar (figura 4.70a) y a través de la capa de productos (figura 4.70b). El crecimiento de la capa externa de productos continúa por la difusión del Li^+ hacia la superficie y la consecuente reacción con el CO_2 . Sin embargo, hay que puntualizar el hecho de que los procesos de difusión son diferentes para cada caso en particular. Es decir, en el caso del Li_4SiO_4 y las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$, a la difusión a través del núcleo sin reaccionar debe ocurrir por movimiento de vacancias. De hecho este tipo de defectos es intrínseco en la estructura del ortosilicato de litio [127] pero además la formación de vacancias que se promueven a altas temperaturas. Por supuesto, la concentración de vacancias en las soluciones sólidas que contienen vanadio es mayor que en el ortosilicato puro lo cual promoverá la difusión; en el caso de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ la difusión se promueve por la presencia de átomos intersticiales de litio.

Por otra parte, a diferencia de lo que ocurre en el caso del zirconato de litio (figura 4.69b), en los sistemas de Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas, la difusión de Li^+ a través de la capa de productos no solo tiene lugar en la fase de Li_2CO_3 sino también en los diferentes óxidos formados. De hecho las fases Li_2SiO_3 , Li_3VO_4 y LiAlO_2 presentan buena conductividad iónica de Li^+ y por lo tanto favorecen el proceso de difusión.

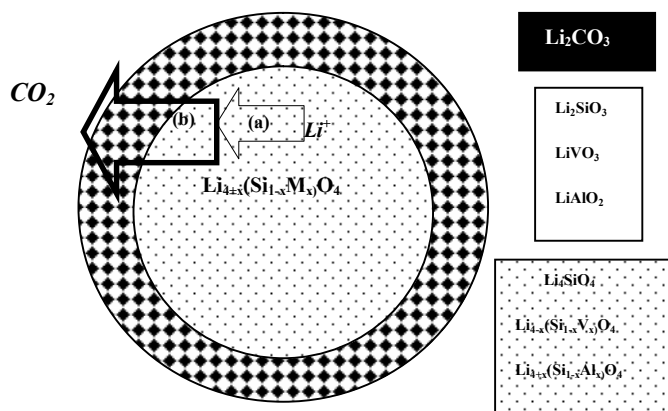
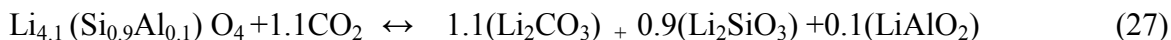
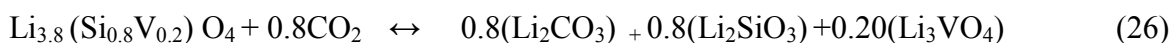
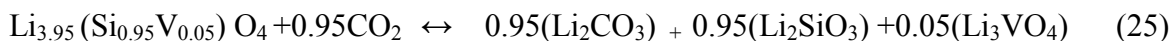


Figura 4.70. Modelo de la absorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 y sus diferentes soluciones sólidas.

Con base en lo anterior, los resultados obtenidos en los experimentos de absorción dinámicos los cuales mostraron dos comportamientos distintos, por un lado, la disminución de la eficiencia de absorción en los materiales con fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$, y por otro lado el aumento en la eficiencia de absorción en las soluciones sólidas que contienen aluminio, se puede atribuir al efecto de la variación en la masa total de litio en los materiales; pero además, a la cantidad y las propiedades de las diferentes especies formadas durante la reacción de los materiales con el CO_2 . En el primero de los casos, mientras que la incorporación de aluminio en la estructura del ortosilicato de litio aumenta la masa total de litio en el material, la incorporación de vanadio la reduce. Las ecuaciones 25 a la 28 corresponden a la reacción de las soluciones sólidas con diferente contenido de litio. Si tomamos como referencia la reacción del Li_4SiO_4 en donde cada mol de absorbente reacciona con un mol de CO_2 para formar un mol de carbonato, es evidente el efecto de la incorporación de los diferentes metales; es decir, mientras en las soluciones sólidas $\text{Li}_{3,8}(\text{Si}_{0,8}\text{V}_{0,2})\text{O}_4$ se disminuye la cantidad teórica de CO_2 absorbido en un 20%, en el caso del compuesto $\text{Li}_{4,5}(\text{Si}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_4$ se aumentó en un 50%.



Aunado a lo anterior, la cantidad y las propiedades de las diferentes especies formadas durante la reacción de los materiales con el CO_2 deben estar jugando un papel importante. Nuevamente, tomando como referencia la reacción de absorción de CO_2 en Li_4SiO_4 y el modelo de reacción esquematizado en la figura 4.70, puede observarse que teóricamente en el caso del ortosilicato puro se forma una capa de productos de Li_2CO_3 y Li_2SiO_3 con una relación molar 1:1.

Por su parte, la capa de productos para las soluciones sólidas $\text{Li}_{3,8}(\text{Si}_{0,8}\text{V}_{0,2})\text{O}_4$ estará compuesta por una mezcla de Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 y Li_3VO_4 con una relación molar de 0.8:0.8:0.2 y finalmente la capa de productos para las soluciones sólidas $\text{Li}_{4,5}(\text{Si}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_4$ estará compuesta por una mezcla de Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 y LiAlO_2 con un relación molar de 1.1:0.9:0.1.

Por lo tanto, y considerando que $\sigma_i \text{Li}_2\text{SiO}_3 > \sigma_i \text{LiAlO}_2 > \sigma_i \text{Li}_2\text{CO}_3 > \sigma_i \text{Li}_3\text{VO}_4$, puede concluirse que la difusión Li^+ a través de la capa de reactivos debe favorecerse en el caso de las soluciones sólidas con altos contenidos de aluminio y disminuir en las soluciones sólidas con mayor contenido de vanadio.

En la tabla 4.15 se muestran los valores de conductividad iónica de los diferentes compuestos formados durante las reacciones de absorción de CO_2 . La tabla también muestra los valores de los coeficientes de difusión de Li^+ calculados en base a los valores de la conductividad iónica reportados [56, 126, 128].

Tabla 4.15 Conductividad iónica y coeficientes de difusión de Li^+ en Li_2SiO_3 , Li_2CO_3 , Li_3VO_4 , LiAlO_2

Temperatura (°C)	Li_2CO_3		Li_2SiO_3		Li_3VO_4		LiAlO_2	
	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
500	1.0×10^{-3}	1.47×10^{-38}	7.0×10^{-3}	2.9×10^{-37}	1.54×10^{-6}	6.4×10^{-41}	2.8×10^{-3}	1.1×10^{-37}
600	9.0×10^{-3}	1.32×10^{-37}	3.3×10^{-2}	1.5×10^{-36}	2.09×10^{-5} 7.48×10^{-5}	9.8×10^{-40}	0.6×10^{-2}	2.8×10^{-37}
700	-----	-----	8.7×10^{-2}	4.5×10^{-36}	9.53×10^{-4}	4.9×10^{-38}	3.8×10^{-2}	1.9×10^{-36}

**Valores del coeficiente de difusión calculados mediante la expresión: $D = \sigma [(nz^2e^2)/(kT)]$

4.4.3. Fabricación y caracterización de las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ obtenidas por molienda reactiva

La formación de las soluciones sólidas por molienda reactiva se corroboró mediante la caracterización de los polvos por difracción de rayos X. En la figura 4.71 se presentan los difractogramas correspondientes a los materiales SS10Alm y SS50Alm obtenidos a diferentes tiempos de molienda (30, 45, 60 y 90 min). En todos los casos, los difractogramas presentan picos de difracción ensanchados, los cuales se atribuyen a la generación de deformación y defectos en la celda, así como a la disminución del tamaño de cristal. En principio estos materiales podrían presentar ciertas ventajas para el proceso de absorción en cuanto a reactividad se refiere. El tiempo de molienda necesario para la formación de las soluciones sólidas se estableció como 1 hora. Tiempos de molienda mayores dan lugar a la obtención de una mayor contaminación de la muestra con material proveniente del desgaste del medio de molienda, así como también, a la formación de una fase secundaria no identificada.

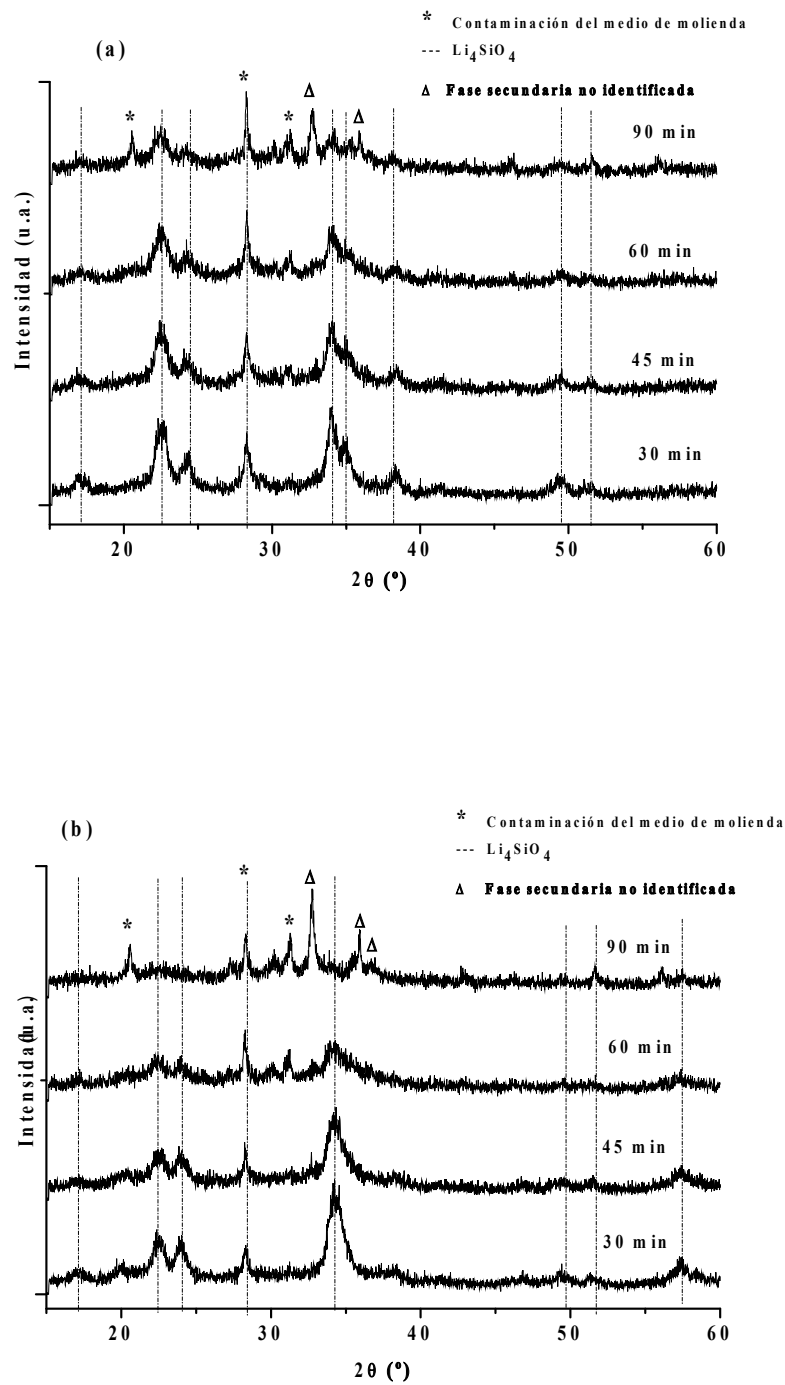


Figura. 4.71. Difractogramas de rayos X de los compuestos obtenidos por molienda reactiva a diferentes tiempos. Muestra SS10Al (a) y SS50Al (b).

En la figura 4.72 se presentan las fotomicrografías de MEB de las muestras SS10Alm, SS30Alm y SS50Alm fabricadas a 60 minutos de molienda. En general, se observan agregados de partículas micrométricas de forma irregular.

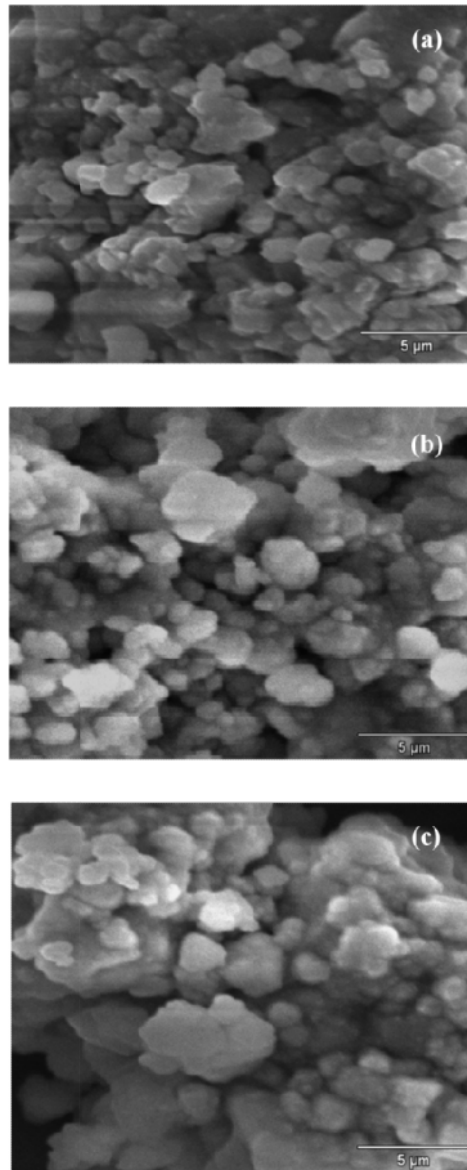


Figura 4.72. Fotomicrografías de MEB de los materiales obtenidos por molienda reactiva: SS10Alm (a), SS30Alm (b) y SS50Alm (c).

La reducción de tamaño de partícula incrementó la superficie específica de los polvos. En la tabla 4.16 se presentan los valores de área determinados por adsorción de nitrógeno y aplicando el modelo BET. En general, los materiales presentan valores de área pequeños, no obstante lo anterior y como se esperaba, los valores obtenidos en las muestras molidas son mayores que en el caso del material de referencia OS.

Tabla 4.16. Superficie específica de diferentes soluciones sólidas obtenidas por molienda reactiva

Muestra	Superficie específica (S_{BET} m²/g)	Volumen total de poro (cm³/g)
OS	0.39	4.88×10^{-3}
OSm	4.90	2.22×10^{-2}
SS10Alm	2.38	2.24×10^{-2}
SS30Alm	2.31	2.53×10^{-2}
SS50Alm	2.86	2.84×10^{-2}

En la figura 4.73 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales obtenidas por molienda. En general no se observaron cambios significativos en las características texturales de los diferentes materiales por efecto de la incorporación de aluminio. Las isotermas de adsorción son de tipo II correspondientes a materiales no porosos o bien macroporosos. Además, en todos los casos se presentan rizados de histéresis muy estrechos debido al volumen total de poros pequeño que presentan los materiales.

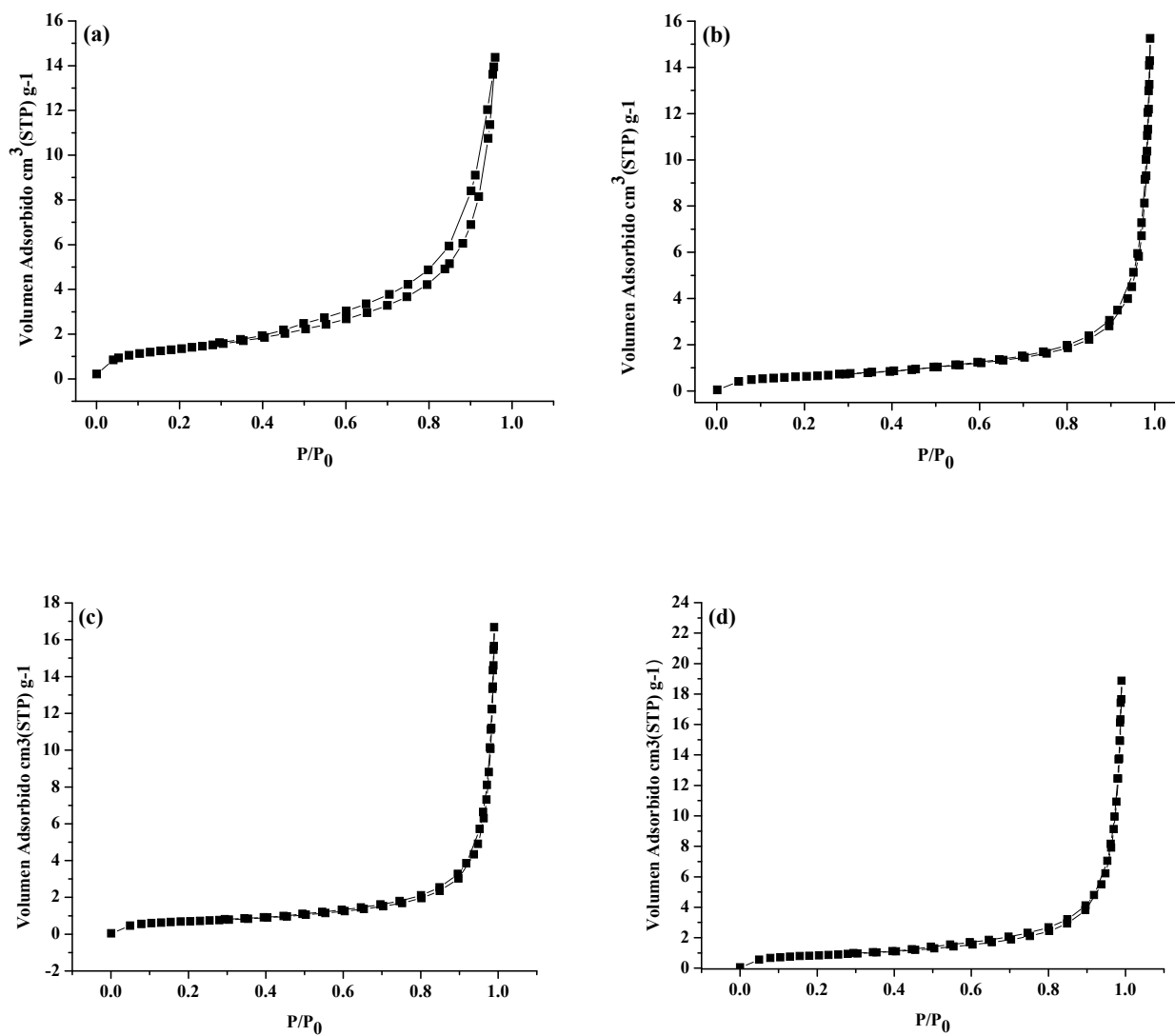


Figura 4.73. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales obtenidos por molienda reactiva: OSm (a), SS10Alm (b), SS30Alm (c) y SS50Alm (d).

4.4.4 Evaluación de la absorción de CO₂ en las soluciones sólidas Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ preparadas por molienda reactiva

a) Estudio dinámico de la absorción de CO₂ en las soluciones sólidas preparadas por molienda reactiva

Al igual que en la serie de materiales obtenidos por reacción de estado sólido, se estudio la velocidad y eficiencia de captura de CO₂ en los compuestos fabricados por molienda reactiva.

El resultado de los estudios de la absorción de CO₂ dinámicos se presenta en la figura 4.74. El incremento en peso observado se atribuye al proceso de absorción de CO₂. En términos generales, la incorporación de aluminio promueve el proceso de captura de dióxido de carbono. La ganancia en peso máxima que presentan las diferentes soluciones sólidas se presentan en la tabla 4.17 En esta serie de muestras, la temperatura de equilibrio se mantiene alrededor de los 585 °C para los diferentes materiales.

Algo importante de mencionar es el hecho de que a diferencia de las soluciones sólidas preparadas por reacción de estado sólido, el corrimiento de los máximos de absorción o en otras palabras, el corrimiento del equilibrio de la reacción de absorción-desorción hacia temperaturas mayores es menor. Lo anterior indica que este fenómeno no solo se debe a la incorporación de aluminio en la estructura del ortosilicato de litio, sino también es el resultado de las características texturales del material y de manera específica al área superficial de los polvos.

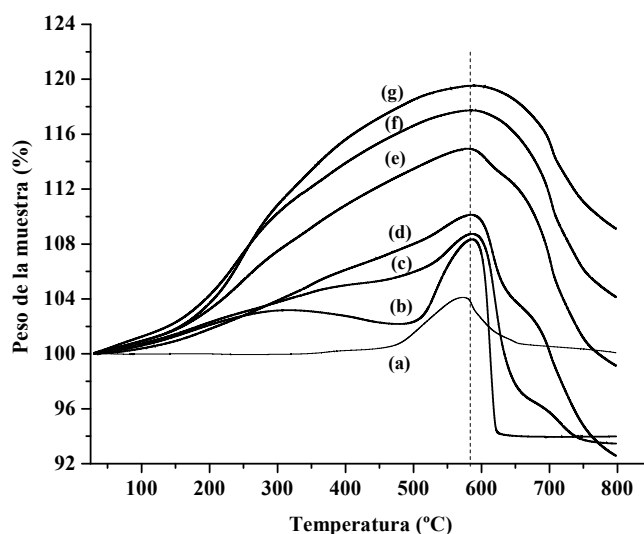


Figura 4.74. Termogramas ATG los compuestos Li₄SiO₄ y las soluciones sólidas Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄: OS (a), OSm (b), SS10Alm (c) , SS20Alm (d), SS30Al (e), SS40Al (e) y SS50Al (f).

Tabla 4.17. Absorción máxima de CO₂ de los diferentes materiales en los experimentos dinámicos

Material	Incremento en peso máximo (%peso)	Material	Incremento en peso máximo (%peso)
OS	4.10	OSm	8.24
SS10Al	4.71	SS10Alm	8.76
SS20Al	8.39	SS20Alm	10.1
SS30Al	10.56	SS30Alm	15.02
SS40Al	11.13	SS40Alm	17.89
SS50Al	16.83	SS50Alm	19.65

b) Estudio isotérmico de la absorción de CO₂ en las soluciones sólidas preparadas por molienda reactiva: Evaluación de la velocidad de absorción de CO₂

Las isothermas obtenidas a 500 °C y 550 °C correspondientes a las soluciones sólidas obtenidas por molienda se presentan en las figuras 4.75a y 4.75b respectivamente. De manera cualitativa las isothermas presentan un comportamiento diferente a tiempos cortos y tiempos largos en función del contenido de aluminio en los materiales. A tiempos cortos, se observa un aumento en la velocidad de absorción al incrementarse en contenido de aluminio en los compuestos; estos resultados son congruentes con los obtenidos para el caso de los compuestos fabricados por reacción de estado sólido en donde se obtuvieron valores mayores de la constante de velocidad k_1 en relación al material de referencia OS. Sin embargo, a tiempos largos la velocidad de la reacción aparentemente disminuye en función del contenido de aluminio en el material. Para corroborar este comportamiento se realizó un análisis más detallado de las diferentes isothermas, mediante el ajuste de las curvas usando un modelo de exponencial simple y considerando únicamente los datos obtenidos a tiempos mayores a 60 minutos. Los valores de la constante de velocidad k_2 (absorción controlada por procesos difusivos se presentan en la tabla 4.18.

De manera general los valores de la constante de velocidad k_2 son mayores a los obtenidos para el ortosilicato puro, lo cual corrobora que la difusión de Li⁺ es favorecida por la formación de las soluciones sólidas.

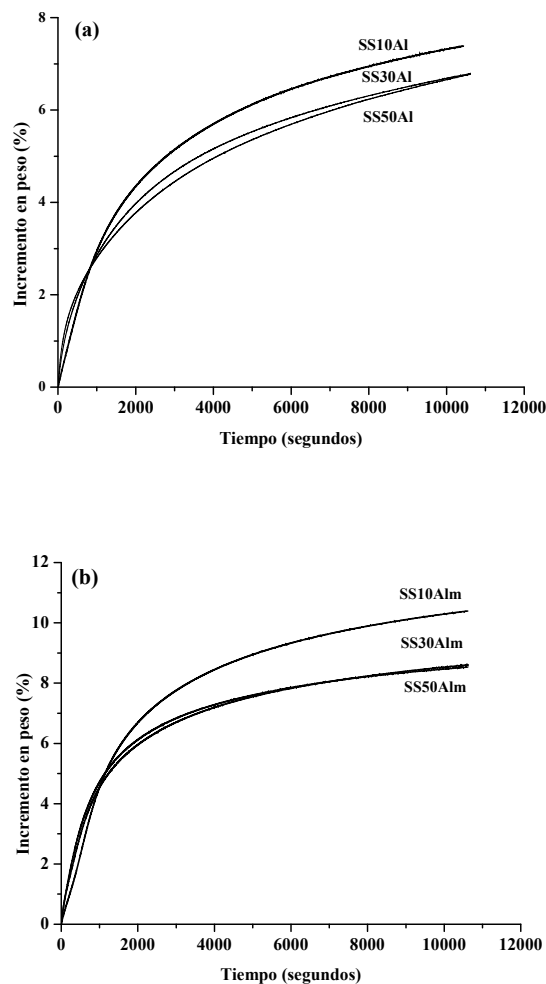


Figura 4.75. Isothermas de absorción de CO₂ de las soluciones sólidas fabricadas por molienda. Las isothermas fueron obtenidas a temperaturas de: 500 °C (a) y 550°C (b).

Tabla 4.18 Parámetros cinéticos de las soluciones sólidas conteniendo aluminio obtenidas por molienda reactiva. Las isothermas obtenidas a diferentes temperaturas fueron ajustadas usando un modelo de exponencial simple.

<i>Material</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>k₂</i> (s ⁻¹)	<i>R²</i>
SS10Alm	500	2.25 x 10 ⁻⁴	0.9986
	550	2.61 x 10 ⁻⁴	0.9990
SS30Alm	500	2.11 x 10 ⁻⁴	0.9984
	550	2.84 x 10 ⁻⁴	0.9989
SS50Alm	500	1.81 x 10 ⁻⁴	0.9992
	550	2.76 x 10 ⁻⁴	0.9989

a) Evaluación de la absorción de CO_2 en las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ en procesos multiciclo

Como se mencionó en capítulos anteriores, la reversibilidad de la reacción de absorción es una de las principales ventajas que presentan este tipo de materiales pues ofrece la posibilidad de usarlos en procesos regenerativos.

En las figuras 4.76 a la 4.80 se presentan resultados de la evaluación de las propiedades de absorción de CO_2 de los materiales OS, SSA130 y SSA130m a través de diez ciclos de absorción-desorción. Los termogramas muestran, para cada ciclo, un incremento en peso correspondiente al proceso isotérmico de absorción durante 90 minutos en atmosfera de 100% CO_2 , seguido de una pérdida de peso del material correspondiente al proceso isotérmico de desorción realizado durante 90 minutos en atmosfera de 100% N_2 .

En la figura 4.75 se presenta el termograma de la muestra OS. Como puede observarse la eficiencia de absorción del material disminuye paulatinamente durante los primeros tres ciclos para posteriormente estabilizarse en los ciclos subsecuentes. En estas condiciones de estudio el material experimentó un aumento en peso de 7.6% peso durante el primer ciclo; el incremento en peso registrado en el décimo ciclo es de 3.63% peso.

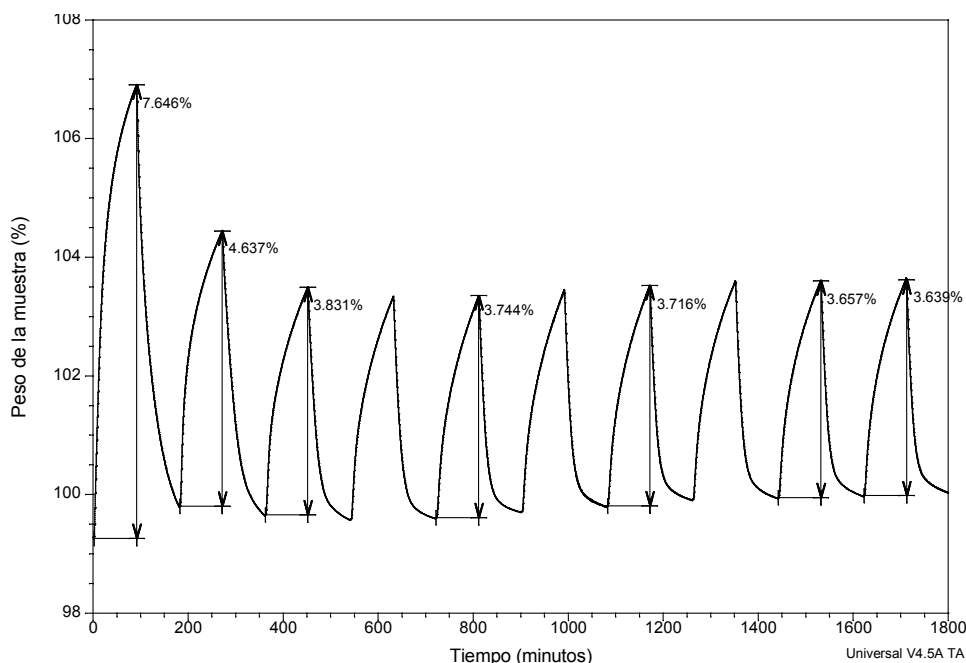


Figura 4.76. Termograma ATG del compuesto OS. Se muestra el estudio isotérmico cíclico a 550 °C del proceso de adsorción-desorción de CO_2 en el material.

Por otro lado, en la figura en la figura 4.77 se presenta el termograma correspondiente al estudio de absorción cíclico de la muestra SSA130 realizado a 550°C. Como puede observarse la eficiencia de absorción del material disminuye paulatinamente durante los primeros dos ciclos para posteriormente estabilizarse. Durante el primer ciclo el material experimentó un aumento en peso de 4.98% peso; el incremento en peso registrado en el décimo ciclo es de 2.07% peso. Considerando que en los experimentos dinámicos se observó el desplazamiento del equilibrio de la reacción de absorción-desorción hacia temperaturas mayores; entonces la disminución de la eficiencia de la reacción en el presente experimento se atribuyo a la regeneración incompleta del absorbente a 550°C.

De hecho al incrementar la temperatura del experimento, se observó un comportamiento diferente. En la figura 4.78 se muestra el termograma del estudio de absorción cíclico del material SSA130 realizado a 650°C. En esta misma figura, se puede observar que a partir del tercer ciclo el material presentó un incremento en peso de alrededor de 10%. En este caso en específico cabe mencionar que durante los primeros dos ciclos el material presentó un incremento en peso mucho menor; lo anterior se puede atribuir a la presencia de cierto contenido de carbonato por la reacción parcial previa del material de estudio durante su manejo y almacenaje.

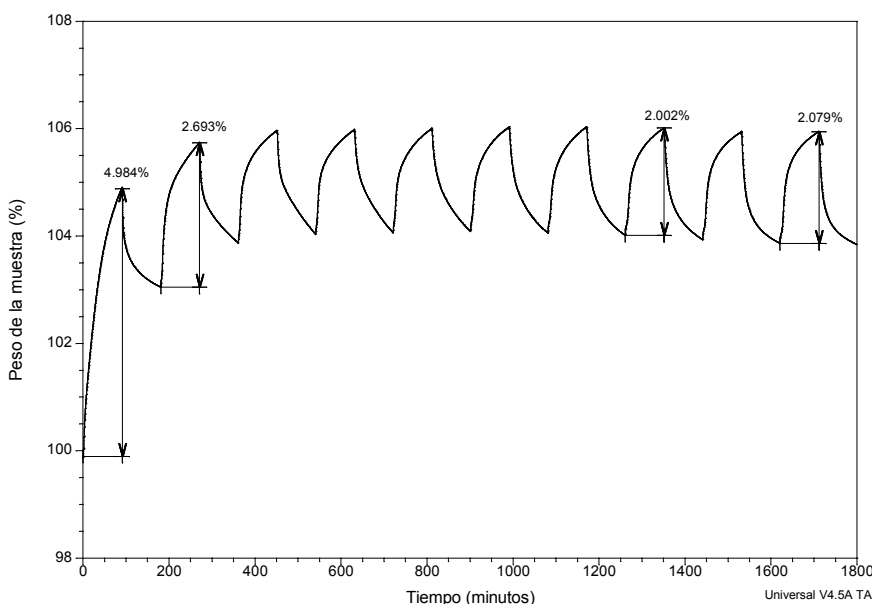


Figura 4.77. Termograma ATG del compuesto SSA130. Se muestra el estudio isotérmico cíclico realizado a 550 °C del proceso de adsorción-desorción de CO₂ en el material.

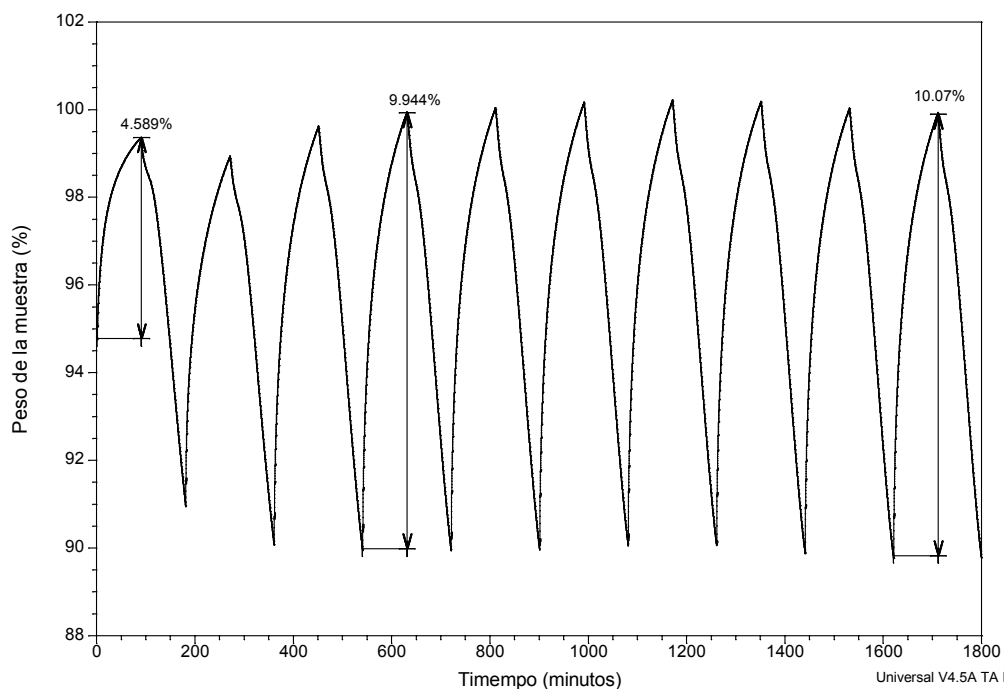


Figura 4.78. Termograma ATG del compuesto SSAI30. Se muestra el estudio isotérmico cíclico realizado a 650 °C del proceso de adsorción-desorción de CO₂ en el material.

Como se esperaba, el material obtenido por molienda presentó una velocidad y eficiencia de absorción mayores. En la figura 4.79 se presenta el termograma del estudio de absorción-desorción cíclico de la muestra SSAI30m realizado a 550°C. El material presentó un incremento en peso de entre 11.35 y 12.18 % en los diferentes ciclos. En este caso en particular es importante mencionar que los resultados obtenidos sugieren que tanto las propiedades de absorción como las características microestructurales obtenidas por el proceso de molienda se conservaron a través de los diez ciclos de absorción-desorción estudiados.

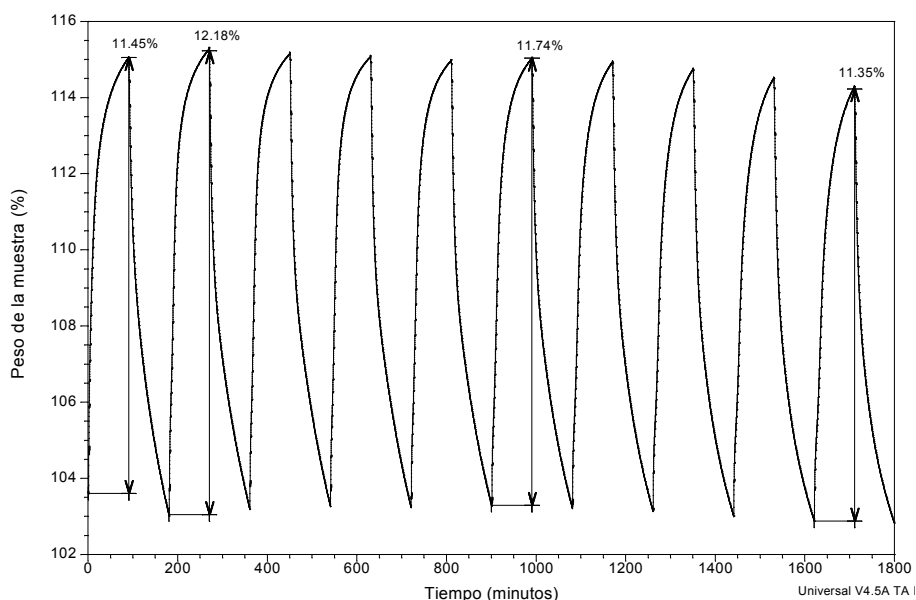


Figura 4.79. Termograma ATG del compuesto SSA130m. Se muestra el estudio isotérmico cíclico realizado a 550 °C del proceso de adsorción-desorción de CO₂ en el material.

Finalmente, en la figura 4.80 se presentan de manera comparativa los termogramas del estudio cíclico de absorción correspondientes a la muestras OS y SSA130m, ambos realizados a 550°C. Se hace evidente el hecho de que las soluciones sólidas preparadas y de manera específica los compuestos fabricados por molienda presentan propiedades de absorción superiores al ortosilicato de litio puro.

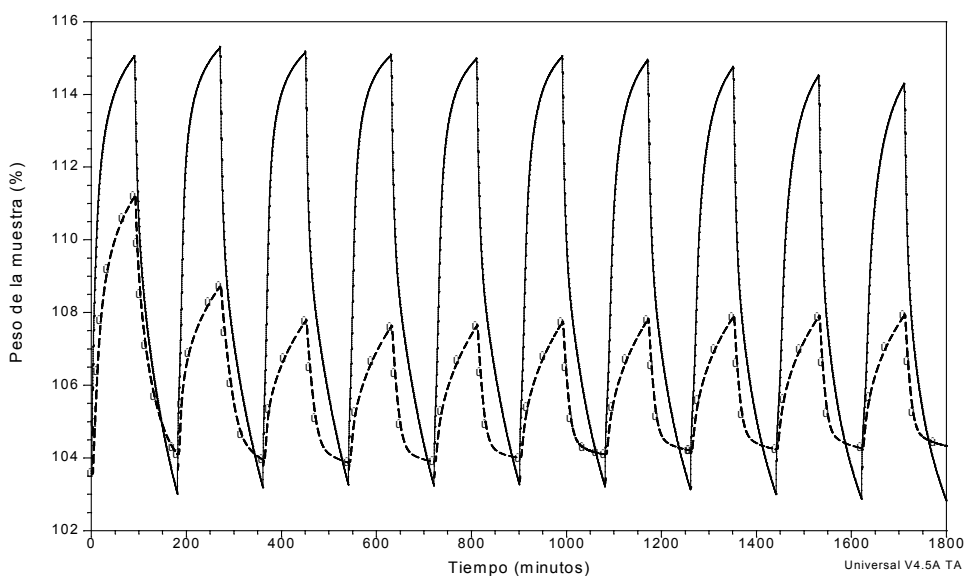


Figura 4.80. Termogramas ATG de los compuestos OS (línea punteada) y SSA130m (línea continua). Se muestra el estudio isotérmico cíclico realizado a 550 °C del proceso de adsorción-desorción de CO₂ en los materiales.

4.5. Fabricación y caracterización de Li_4SiO_4 poroso vía secado por aspersión y el uso de EP como agentes templantes

4.5.1. Fabricación y Caracterización de las esferas de poliestireno

La caracterización por MEB reveló la obtención de EP submicrométricas y monodispersas con variaciones en el diámetro promedio de $\sim 5\%$. Las EP preparadas a $70\text{ }^\circ\text{C}$, agitación de 250 rpm y una relación monómero/agua de 0.100 presentaron un tamaño promedio de $430 \pm 15\text{ nm}$ (Figura 4.81a) a tiempos de reacción de 12 horas.

Posteriormente, se preparó una segunda serie de látex, esta vez adicionando diferentes cantidades del surfactante aniónico dodecil-bencensulfato de sodio (SDBS). Mediante la adición del SDBS se logró obtener EP con tamaños menores a los 100 nm. Las EP obtenidas al usar adiciones de 0.25%, 0.5% y 1% peso de surfactante en base al peso del monómero usado, presentaron tamaños de partícula de aproximadamente 110, 85 y 70 nm respectivamente. En la figura 4.81b se muestran las fotomicrografías de MEB de las EP sintetizadas adicionando 0.5% peso de surfactante.

La reducción de tamaño se debe a que las cadenas de surfactante presentes durante el proceso de polimerización actúan como centros de nucleación.

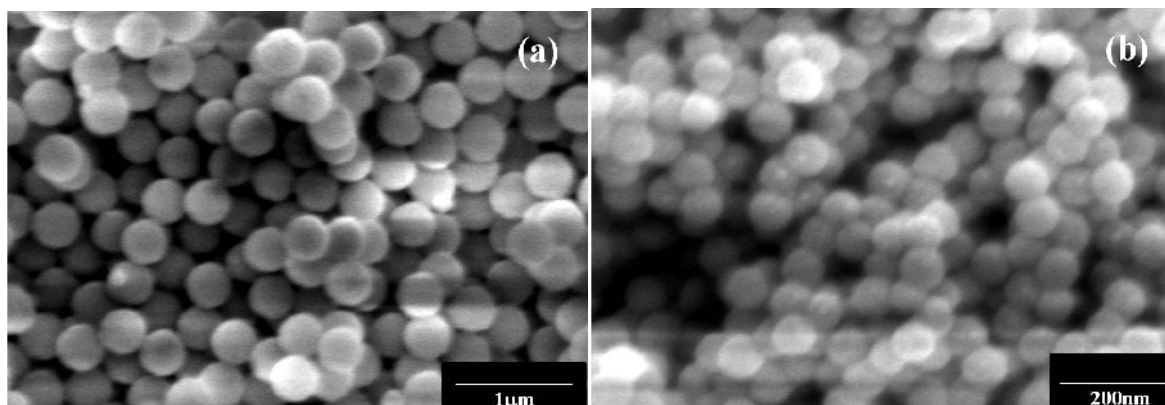


Figura 4.81 Fotomicrografías de MEB de las EP obtenidas vía polimerización por emulsión: de 430 nm y (b) 85 nm.

(a) EP

4.5.2. Fabricación y caracterización del Li_4SiO_4 poroso

Para la fabricación del Li_4SiO_4 poroso se utilizaron las EP con diámetro de ~ 430 nm, las cuales fueron incorporadas a los precursores del material cerámico para la preparación de suspensiones que fueron procesadas por la técnica de secado por aspersión (ver sección 3.4.2). La caracterización estructural y microestructural de los polvos sintetizados se llevó a cabo por las técnicas de MEB, DRX y adsorción de N_2 . En la figura 4.82 se muestran los difractogramas correspondientes a los materiales sintetizados adicionando diferentes contenidos de EP. En todos los casos se obtuvo la fase de Li_4SiO_4 . Sin embargo, la técnica de DRX también reveló la presencia de diferentes contenidos de Li_2CO_3 . La presencia de esta fase puede atribuirse a una reacción parcial del material con el CO_2 atmosférico.

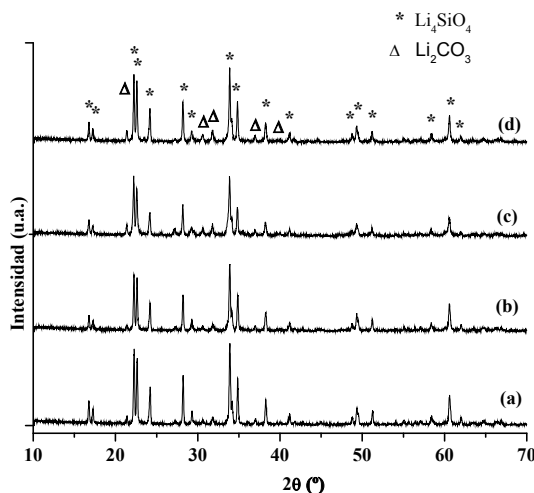


Figura 4.82. Difractogramas de rayos-X correspondientes a los materiales sintetizados adicionando diferentes contenidos de EP, muestras: OSSA (a), OSSA40EP (b), OSSA50EP (c), OSSA60EP (d).

En la figura 4.83 se muestran las fotomicrográficas de MEB de los polvos precursores del Li_4SiO_4 obtenidos por la técnica de secado por aspersión sin adición de EP. Los polvos presentan la morfología de esfera característica de esta técnica de procesamiento usada; los agregados esféricos presentan tamaños del orden de micrómetros y que van desde 1 hasta 15 μm . En la figura 4.83b se muestra la fotomicrografía de MEB del material después de su calcinación. Como puede observarse, los polvos no conservaron su morfología de esfera y se dio lugar a la formación de partículas densas que presentan cierto grado de sinterización. Las microestructuras obtenidas son muy parecidas a las observadas en los materiales preparados por reacción de estado sólido.

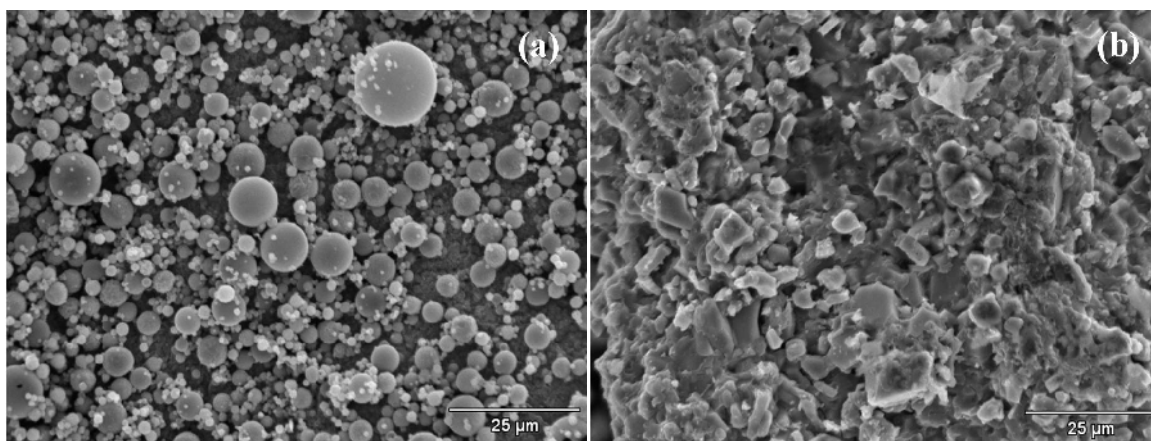


Figura 4.83. Fotomicrografías de MEB de los polvos precursores del Li_4SiO_4 obtenidos por la técnica de secado por aspersión sin adición de EP: material sin calcinar (a) y material calcinado (b).

Por otra parte, en la figura 4.84 se muestran las fotomicrografías de los polvos precursores de Li_4SiO_4 procesados vía secado por aspersión y usando EP como agente formador de poro o templante (muestra OSSA50EP). En el inserto de la figura 4.84a se muestra en detalle uno de los agregados esféricos. La imagen de MEB revela que al incorporar las esferas de poliestiréno al proceso de secado por aspersión, se logro un ensamble adecuado del agente templante y los polvos precursores; después de la calcinación, la eliminación del templante da lugar a la obtención de polvos constituidos por partículas micrométricas que forman agregados porosos de entre 20 y 50 mm (figura 4.84b).

Las características de los materiales sintetizados usando EP observadas en MEB se reflejan en los valores de área obtenidos; por ejemplo, mientras que la muestra OSSA presentó una superficie específica (S_{BET}) de $1.02 \text{ m}^2/\text{g}$, la muestra OSSA50EP presentó valores de $3.64 \text{ m}^2/\text{g}$. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a las muestras OSSA y OSSA50EP se presentan en la figura 4.85. En ambos casos se obtuvieron isothermas de adsorción tipo II descritos previamente.

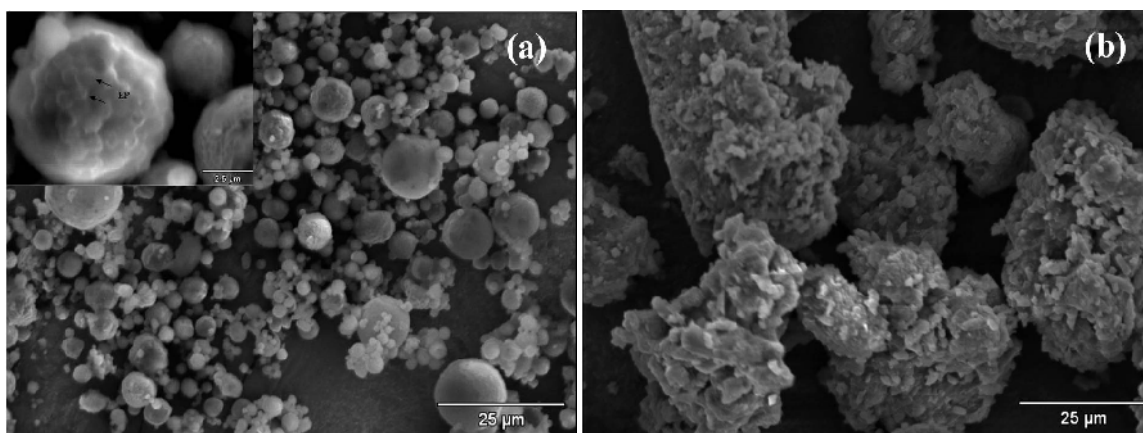


Figura 4.84. Fotomicrografías de MEB de los polvos precursores del Li_4SiO_4 correspondientes a la muestra OSSA50EP : material sin calcinar (a) y material calcinado (b).

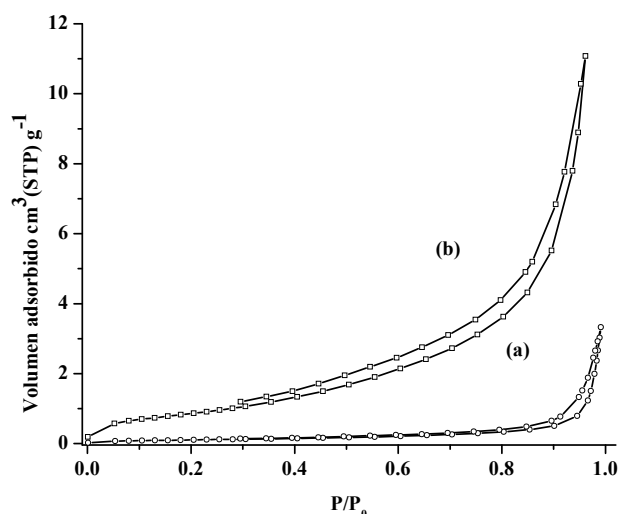


Figura 4.85. Isothermas de adsorción desorción de N_2 de los materiales: (a) OSSA y (b) OSSA50EP.

Sin embargo, es necesario mencionar el hecho de que no se logró la obtención de las microestructuras de porosidad abierta e interconectada característica del uso de EP como formador de poro. El colapso de la microestructura porosa se debe a la densificación y elevado crecimiento de grano que presenta el material durante la calcinación.

Aunado a lo anterior, si bien es cierto que los valores de área obtenidos por esta ruta de síntesis son más de tres veces los valores obtenidos en materiales preparados por reacción de estado sólido, también es un hecho que el área específica obtenida por molienda del material (que es una ruta de procesamiento más sencilla) es mayor que en el caso del uso de templantes (tabla 4.16). Con base en lo anterior se decidió no profundizar más en el estudio de esta ruta de síntesis.

V. Conclusiones

1. Síntesis por cristalización hidrotérmica de las fases Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 .

- Se logró sintetizar la fase pura de Li_2SiO_3 por la técnica de cristalización hidrotérmica. El uso de surfactantes y la temperatura del proceso dan lugar a la obtención de materiales con diferentes microestructuras y características texturales. Los polvos obtenidos están constituidos por agregados con morfología de esferas huecas y paredes nanoestructuradas porosas que les confieren valores de superficie específica relativamente grandes.
- La fase Li_4SiO_4 no fue obtenida por cristalización hidrotérmica. La solubilidad de los reactivos y por lo tanto la presencia de especies de diferentes grados de oligomerización en los geles precursores son factores muy importantes que pudieron influir en los resultados obtenidos. Aunado a lo anterior, y tomando en consideración que durante los procesos hidrotérmicos las suspensiones alcalinas experimentan un decremento de $\sim 2-3$ unidades en sus valores de pH lo anterior implicaría que la fase de Li_4SiO_4 no es una especie estable en las condiciones de síntesis estudiadas.

2. Efecto de la presencia de vapor de agua en la reacción de absorción de CO_2 en Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 .

- Se corroboró que la presencia de vapor de agua promueve la reacción entre el CO_2 y los silicatos de litio Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 . Los resultados obtenidos sugieren que la eficiencia de captura de CO_2 en presencia de agua es proporcional a la capacidad del material para reaccionar con el vapor de agua y formar especies intermedias (Me-OH), las cuales reaccionan con mayor facilidad con el CO_2 . Además, durante el proceso de absorción la formación de especies intermedias es promovida por diversos factores, entre ellos, las microestructuras porosas, superficies específicas grandes, temperatura y humedad relativa alta.

3. Fabricación de las soluciones sólidas $Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O_4$ y $Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O_4$ por reacción de estado sólido y por molienda reactiva.

- Se logró la formación por reacción de estado sólido de las soluciones sólidas con fórmula general $Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O_4$ y valores de $0.05 \leq x \leq 0.5$ y de las soluciones sólidas $Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O_4$ con valores de $0.05 \leq x \leq 0.2$. En todos los casos se conservó la estructura del solvente (Li_4SiO_4), sin la formación de fases secundarias. Sin embargo, se observaron ciertos cambios en el perfil de difracción y en los espectros de RMN lo cual indica que la celda cristalina del Li_4SiO_4 presentó cambios por la incorporación de los elementos dopantes. De hecho, la formación de los defectos puntuales propuestos se corroboró mediante el análisis de Rietvel y por RMN.
- Se corroboró la formación de las soluciones sólidas por molienda reactiva mediante la caracterización de los polvos por difracción de rayos X. Los materiales pueden ser obtenidos a tiempos de molienda cortos de entre 30 y 60 min. Los tiempos de molienda mayores dieron lugar la obtención de una mayor contaminación de la muestra con material proveniente del desgaste del medio de molienda, así como también, a la formación de una fase secundaria no identificada.

4. Evaluación de la absorción de CO_2 en las soluciones sólidas $Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O_4$ y $Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O_4$ preparadas por reacción de estado sólido y por molienda reactiva.

- La incorporación de Al y V en la estructura del Li_4SiO_4 modifica la velocidad y eficiencia de absorción de CO_2 en el material. Los experimentos de absorción evidenciaron dos comportamientos distintos, por un lado, la disminución de la eficiencia de absorción en los materiales con fórmula $Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O_4$, y por otro lado el aumento en la eficiencia de absorción en las soluciones sólidas $Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O_4$. Lo anterior se puede atribuir al efecto de la variación en la masa total de litio en los materiales; pero además, a la cantidad y a las propiedades de los diferentes productos de la reacción de los materiales con el CO_2 .

- Se propone un modelo de núcleo-coraza con formación de solo una capa de productos y núcleo sin reaccionar que se encoge para explicar la cinética de la reacción de absorción controlada por procesos difusivos en términos de las propiedades de conducción de Li^+ de las diferentes especies formadas durante la reacción.
- Los materiales obtenidos por molienda presentaron una velocidad y eficiencia de absorción mayores que el Li_4SiO_4 y que las soluciones sólidas obtenidas por reacción de estado sólido. Los resultados obtenidos sugieren que tanto las propiedades de absorción como las características microestructurales obtenidas por el proceso de molienda se conservaron a través de los diez ciclos de absorción-desorción estudiados.

5. Fabricación de Li_4SiO_4 poroso vía secado por aspersión y el uso de esferas de poliestireno como agentes templantes

- Se lograron sintetizar esferas de poliestireno monodispersas con tamaños de partícula de entre 75 y 430 nm por el proceso de polimerización por emulsión usando el surfactante SDBS y controlando las condiciones de síntesis tales como tiempos de reacción, temperatura, velocidad de agitación y relación monómero/agua.
- Las esferas poliméricas sintetizadas pueden ser usadas como agente formado de poro al incorporarlas al proceso de secado por aspersión para la preparación de materiales porosos. Sin embargo, en el caso particular del Li_4SiO_4 no se logró la obtención de las microestructuras de porosidad abierta e interconectada característica de esta ruta de síntesis. Lo anterior se atribuyó al colapso de la microestructura porosa como resultado de la densificación y elevado crecimiento de grano que presenta el material durante la calcinación.

Referencias

- [1] E. Rubin, Leo Meyer L. and Coninck H. IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage (2005) pp.18-30. ISBN 92-9169-319-7.
- [2] CO₂ Emission from Fuel Combustion: Highlights. Statistics Publication of the International Energy Agency (IEA) 2009.
- [3] J. Srinivasan, Resonance: Journal of Science Education, 13 (2008) 1148-1155.
- [4] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong and A. Borgna, Energy and Environmental Science, 4 (2011) 42-55.
- [5] Kai Man Kerry Yu, Igor Curcic, Joseph Gabriel, and Shik Chi Edman Tsang, ChemSusChem, 1 (2008) 893 – 899.
- [6] D. Figueroa J., T. Fout, S. Plasynski, J. of Greenhouse Gas Control 2 (2008) 9-20.
- [7] C. Gough, J. of Greenhouse Gas Control 2 (2008) 155-168.
- [8] M. Escobedo, V. Guzmán, D. Lardizábal, V. Collins and A. López, Catalysis Today 107-108 (2005) 863-87.
- [9] Dindore V. Y., Brilman D. W. F. and Versteeg G. F., J. Membrane Sci., 235 (2004) 99.
- [10] Ida J. I. and Lin Y. S., Environ. Sci. Tech., 37 (2003) 1999.
- [11] Xiong R., Ida J. I. and Lin Y.S., Chem. Eng. Sci., 58 (2003) 4377.
- [12] Nakagawa K. and Ohashi T., J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 13344.
- [13] Pfeiffer H. and Bosch P., Chem. Mater., 17 (2005) 1704.
- [14] López-Ortiz A., Perez-Rivera N. G., Reyes-Rojas A. and Lardizábal-Gutiérrez D., Sep. Sci. Tech., 39 (2004) 3559.
- [15] Nomura K., Tokumistu K., Hayakawa T. and Homonnay Z., J. Radioanal. Nucl. Chem., 246 (2000) 69.
- [16] Dindore V. Y., Brilman D. W. F., Feron P. H. M. and Versteeg G. F., J. Membrane Sci., 235 (2004) 99.
- [17] Kato M., Nakagawa K. Essaki K., Maezawa Y., Takeda S., Kogo R., and Hagiwara Y., Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2 (2005) 467-475.
- [18] T. Suekane, T. Nabuso and M Kiyota, J. of Greenhouse Gas Control 2 (2008) 58-64.
- [19] R. Khomane, B. K. Sharma, S. Saha, B.D. Kulkarni, Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 3415-3418.
- [20] Ida J., Xiong R., Y.S. Lin, Separation and Purification Technology 36 (2004) 41-51.

- [21] Chang C., Wang C., p.n. Kumta, *Materials and Desing* 22 (2001) 617- 623.
- [22] Venegas M. J., Fregoso E., Escamilla R. and Pfeiffer H., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 2407-2412.
- [23] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, “Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications” Academic Press (1999).
- [24] K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato and H. Uemoto, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37 (2004)772-777.
- [25] J. Shibata and N. Murayama, *Proceedings of the XXV International Mineral Processing Congress* (2010) 1598-1601.
- [26] Pfeiffer H. “Advances in CO₂ Conversion and Utilization”, ACS Symposium Series (2010). Capitulo 15 pp. 233-253.
- [27] J. Ida and J.Y.S. Lin, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 1999-2004.
- [28] Q. Xiao, Y. Liu, Y. Zhong and W. Zhu, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3838-3842.
- [29] Ishizaki K., S. Komarneni S. and Nanko M.,“Porous Materials: Process technology and applications”, *Materials Technology Series*. Kluwer Academic Publishers (1998).
- [30] Dean-Mo L.,”Porous Ceramic Materials: Fabrication, Characterization and Applications”, Trans-Tech Publication (1995).
- [31] A. Hernández, P. Prádanos, J. I. Calvo y L. Palacio., *Membranas cerámicas y su utilidad en procesos de separación*, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 38(1999) 185-192.
- [32] S. Lowell, J. E. Shields, Martin A. Thomas and M. Thommes., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, *Particle Technology Series*. Kluwer Academic Publishers (2004).
- [33] Davis Mark E., *Nature*, 417 (2002) 813-821.
- [34] Studart A.R., U. T. Gonzenbach, E. Tervoort and L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 1771-1789.
- [35] Rice R.W., *Key Eng. Mat.*, 115 (1996) 1-20.
- [36] Byrappa K., M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications/William Andrew Publishing LLC, NY, USA (2001).
- [37] Riman R. E., Suchanek W. L., Lencka M., *Ann. Chim. Sci. Mat.* 27 (2006) 15-36.
- [38] Yoshimura M. and Byrappa K., *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2885-2103.
- [39] Riman R. E., Suchanek L., Byrappa K., *Solid State Ionics* 151 (2002) 393-402.
- [40] Lencka M., Andreko A., Riman R.E., *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2609.
- [41] Jones R. W., *Fundamental principles of sol-gel technology* (1989) The Institute of Metals.

- [42] Ravikrishn R. a, *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.* 34 (2005) 111.
- [43] Valsaraj K. T., *Current Topics Coll. Interface Sci.* 6 (2003) 61-73.
- [44] Carter C.B., *Ceramic Materials Science and Engineering* (2007) Springer Sci. Publications.
- [45] Yi, K. B.; Eriksen, D. Ø. *Separ. Sci. Tech.*, 41 (2006) 283-296.
- [46] Ochoa-Fernández, E.; Rusten, H. K.; Jakobsen, H. A.; et al. *Catal. Today*, 106 (2005) 41-46.
- [47] Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; et al. *Chem. Mater.*, 18 (2006) 1383-1385.
- [48] Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; et al., *Chem. Mater.*, 18 (2006) 6037-6046.
- [49] Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Yu, X.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 434-442.
- [50] Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. J. *Phys. Chem. C*, 112 (2008) 6520-6525.
- [51] Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; et al., *Chem. Mater.*, 19 (2007) 3294-3301.
- [52] Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. J. *Phys. Chem. A*, 113 (2009) 193-198.
- [53] Victoria L. Mejía-Trejo, Esteban Fregoso-Israel, and Heriberto Pfeiffer, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7171–7176.
- [54] A.D. Robertson, A.R. West, A.G. Ritchie, *Solid State Ionics* 104 (1997) 1–11.
- [55] Robert A. Huggins, *Electrochimica Acta*, 22 (1977) 773-781.
- [56] B. N. Nair, R.P. Burwood, B.J. Goh, K. Nakagawa, T.Yamaguchi, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 511-541.
- [57] C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1–14.
- [58] David Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, 1989.
- [59] John N. Lalena, David A. Cleary, Everett Carpenter, Nancy F. Dean. *Inorganic Material Synthesis and Fabrication*, John Wiley & Sons Inc., (2008). Hoboken New Jersey.
- [60] Yoshimura M., *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 2085-2103.
- [61] Riman R. E., *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 27 (2002) 15-36.
- [62] O. Schäf, H. Ghobarkar, P. Knauth, (review etapas).
- [63] Hua Chun Zeng, *Current Nanoscience* 3(2007)177-181.
- [64] Yuria Saito, Kazuaki Ado, Takashi Asai, Hiroyuki Kageyama and Osamu Nakamura, *Solid State Ionics* 47 (1991) 149-154.
- [65] R.I. Smith and A. R. West, *Journal of Solid State Chemistry* 88 (1990) 564-570.
- [66] A. Khorassani and A.R. West, *Journal of Solid State Chemistry* 53 (1984) 369-375.

- [67] R.D. Shannon, B.E. Taylor, A.D. English and T. Berzins, *Electrochimica Acta*, 22 (1977) 783-796.
- [68] K. Jackowska, A.R. West, *Journal of Materials Science* 18 (1983) 2380-2384.
- [69] B.J. Neudecker, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, 143(1996) 2198-2203.
- [70] Richard J. D. Tilley, "Understanding solids: the science of materials", John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0 470 85275 5 (2004).
- [71] V. Thangadurai and W. Weppner, *Ionics* 8 (2002) 281-292.
- [72] K. Wiczorek-Ciurowa and K. Gamrat, *Materials Science-Poland*, 25 (2007) 219-232.
- [73] P. Butyagin, *Colloids and Surfaces A* 160 (1999) 107.
- [74] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184.
- [75] E. Gaffet, F. Bernard, Jean-Claude Niepce, F. Charlot, C. Gras, Gerard Le Caër, Jean-Louis Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 305-314.
- [76] Gerd Kaupp, *CrystEngComm*, 11 (2009) 388-403.
- [77] Holland B. T., Blandford C., Tang Do, and Stein A., *Chem. Mater.*, 11 (1999) 795-805.
- [78] Song Z. and Poehlein G. W., *J. of Polymer Science: Polym. Chem.*, 28 (1990) 2359-2392.
- [79]. Okuyama, K., Abdullah, M., Wuled, I. & Iskandar, F., Preparation of functional nanostructured particles by spray drying, *Adv. Powder Tech.* 17 (2006) 587-611.
- [80]. Iskandar, F., Nanoparticle processing for optical applications – A review, *Adv. Powder Tech.* 20 (2009) 283.
- [81]. Duran, Y.J.C., Hotta, Y., Sato, K. & Wuatari, K., Macroporous ZrO₂ ceramics prepared from colloidally stable nanoparticles building blocks and organic templates, *J. Coll. Interface Sci.* 291 (2005) 292-295.
- [82]. Fu, Y., Jin, Z., Liu, Z. & Li, W., Preparation of ordered porous SnO₂ films by dip-drawing method with PS colloid crystal templates, *J. Europ. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2223-2228.
- [83]. Liu, Z. *et al.*, Synthesis of PS colloidal crystal templates and ordered ZnO porous thin films by dip-drawing method, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5002-5009.
- [84] Kudas T.T. and Hampden M.J. *Aerosol Processing of Materials*. Wiley-VCH (1999).
- [85] A.B.D. Nandiyanto and K. Okuyama, *Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges*, *Advanced Powder Technology* (2010).
- [86] FACTSage Thermochemical Software and Databases (www.factsage.com).

- [87] X. Wu, Z. Wen, X. Xu, Y. Liu, Fabrication of Li_4SiO_4 pebbles by sol-gel technique, *Fusion Eng. Des.* (2010), doi:101016/j.fusebgdes.2010.01.018.
- [88] WinPLOTTR Software (www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm).
- [89] Robert Piticescu, Claude Monty, Donats Millers, *Sensors and Actuators B*, 109(2005) 102-106.
- [90] P.B. Linkson, B.D. Phillips, C.D. Rowles, *Minerals Sci., Engng.*, 11 (1979) 65-79.
- [91] Anderson Dias, *Journal of Solution Chemistry*, 38 (2009) 843-856.
- [92] T. Tang, Z. Zhang, Jian-Bo Meng, De-Li Luo, *Fusion Engineering and Design* 84 (2009) 2124-2130.
- [93] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall Inc., (2001) Upper Saddle River, New Jersey.
- [94] J. Li, H. C. Zeng, *Journal of the American Chemistry Society*, 129 (2007) 15839-15847.
- [95] H. Gui Yang, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3492-3495.
- [96] Y. Ma, L. Qi, *Journal of Colloid and Interface Science* 335 (2009) 1-10.
- [97] R. Qiao, X. Li Zhang, R. Qiu, J. Chang Kim, Y. Soo Kang, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6485-6491.
- [98] M. Guan, F. Tao, J. Sun, Zheng Xu, *Langmuir* 24 (2008) 8280-8283.
- [99] Q. Liu, X. Guo, Y. Li, W. Shen, *Langmuir* 25 (2009) 6425-6430.
- [100] C. Jiang, Y. Wang, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 531-533.
- [101] Yong Joo Kim, Seung Yong Chai, Wan In Lee, *Langmuir* 23 (2007) 9567-9571.
- [102] Subhendu K. Panda, Subhandra Chaudhuri, *Journal of Colloid and Interface Science* 313 (2007) 338-344.
- [103] Hua Chun Zeng, *Current Nanoscience* 3 (2007) 177-181.
- [104] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure & Applied Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [105] Kenneth Sing, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188 (2001) 3-9.
- [106] R. B. Khomane, B. K. Sharma, S. Saha, B. D. Kulkarni, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 3414-3418.
- [107] Zhang B., Nieuwoudt M., A.J. Easteal, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1927-1932.
- [108] R. Ravikrishna, R. Green, K.T. Valsaraj, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 34 (2005) 111-122.
- [109] C.T. Wang, C.L. Wu., *Thin Solid Films* 496 (2006) 658-664.

- [110] V. C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Soc. Monographs, Mineral Soc. Press, 1977.
- [111] J. Yan, S. Shih, K. Jung, D.L. Kwong, M. Kovar, J.M. White, B.E. Gnade, L. Magel, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1374–1379.
- [112] R. Soda., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 35 (1962) 1897–1898.
- [113] W. Geng, R. Wang, X. Li, Y. Zou, T. Zhang, J. Tu, Y. He, Li.F N., *Sens. Actuat. B* 127 (2007) 323–329.
- [114] Kagel Nyquist, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* Academic Press, Inc. 1971 United Kingdom.
- [115] L. Martinez dCruz, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9453–9458.
- [116] H. Pfeiffer, E. Lima, V. Lara, J. S. Valente, *Langmuir*, 26 (2010) 4074-4079.
- [117] E. Ochoa-Fernandez, T. Zhao, Ph.D. M. Ronning and De Chen, *Journal Of Environmental Engineering* 135 (2009) 397- 403.
- [118] R. Siauciunas, E. Rupsyte, S. Kitrys, V. Galeckas, *Colloid and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects* 224 (2004) 197-204.
- [119] L. Martinez dCruz, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9453–9458.
- [120] Z. Xu, Jonathan F. Stebbins, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 5 (1995) 103-112.
- [121] John J. Fitzgerald and Susan M. DePaul, *Solid-State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials*; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1999.
- [122] M. Smaih, D. Petit, J. P. Korb and J. P. Boilot, *Journal of Solid State Chemistry* 94 (1991) 260-273.
- [123] M. Smaih, D. Petit, F. Gourbilleau, F. Chaput and J.P. Boilot, *Solid State Ionics*, 48 (1991) 213-223.
- [124] Xian-Sheng Yin, Miao Song, Qin-Hui Zhang, Jian-Guo Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 10.1021/ie100710x.
- [125] Rafael Rodríguez-Mosqueda, Heriberto Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4535-4541.
- [126] Junichiro Mizusaki, Hiroaki Tagawa, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 791-797.
- [127] B. J. Neudecker, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, 143(1996) 2198-2203.
- [128] K.M. Mishra, A.K. La, F.Z. Haque, *Solid State Ionics* 167 (2004) 137–146.

Apéndice A

Para Describir convenientemente los procesos que involucran defectos reticulares en los cerámicos, es necesario contar con una notación apropiada. La notación de Kroger-Vink es la más usada.

Dado que en muchos sistemas cerámicos los átomos del material pueden ser visualizados como iones con cierta carga eléctrica, los defectos reticulares tendrán en muchos casos, una carga eléctrica asociada. Consideremos los varios defectos que podrían existir en un compuesto imaginario MX, donde M generalmente representa un catión y X un anión.

1. *Vacancias*. Cuando hay un sitio reticular vacante se denota como V_M ó V_X si esa posición vacante debiera ser ocupado por un catión M ó un anión X respectivamente. Debido a que el elemento químico vanadio tiene como símbolo la letra V; entonces en este caso en particular y para evitar confusiones los sitios reticulares vacantes se denotan como Va.
2. *Átomo intersticial*. Los iones que ocupan in intersticio en la red son denotados por M_i ó X_i si el intersticio es ocupado por un ión M ó X respectivamente.
3. *Asociaciones*. Es posible que varios defectos estén asociados, Esto se expresa encerrando a los defectos asociados dentro de un paréntesis. Por ejemplo $(V_M V_X)$.
4. *Sustituciones*. El lugar que el ión está sustituyendo se indica como un subíndice. Por ejemplo si un ion de Na estuviera colocado en un sitio reticular M se indicaría como Na_M .
5. *Electrones libres y huecos electrónicos*. Hay materiales cuyas condiciones permiten la existencia de electrones libres o huecos electrónicos. En tales casos estos se denotan como e' o como h' , el apóstrofe indica un carga eléctrica negativa, mientras que el punto indica una carga eléctrica positiva.
6. *Iones desubicados*. Es posible que en algunos casos un ion M este colocado en un sitio correspondiente a un ión X, lo cual se expresa como M_X .
7. *Defectos asociados con una carga eléctrica*. Un ion se asocia con una carga eléctrica lo cual se denota por un signo + ó - como superíndice, por ejemplo Na^+ . Sin embargo, si un ion está ausente en la red cristalina, entonces la vacancia correspondiente tendrá una carga eléctrica asociada, lo cual se expresa con un apóstrofe o un punto colocados como superíndice, en el caso del ion Na^+ , la vacancia se denotaría como V'_{Na} .

Apéndice B

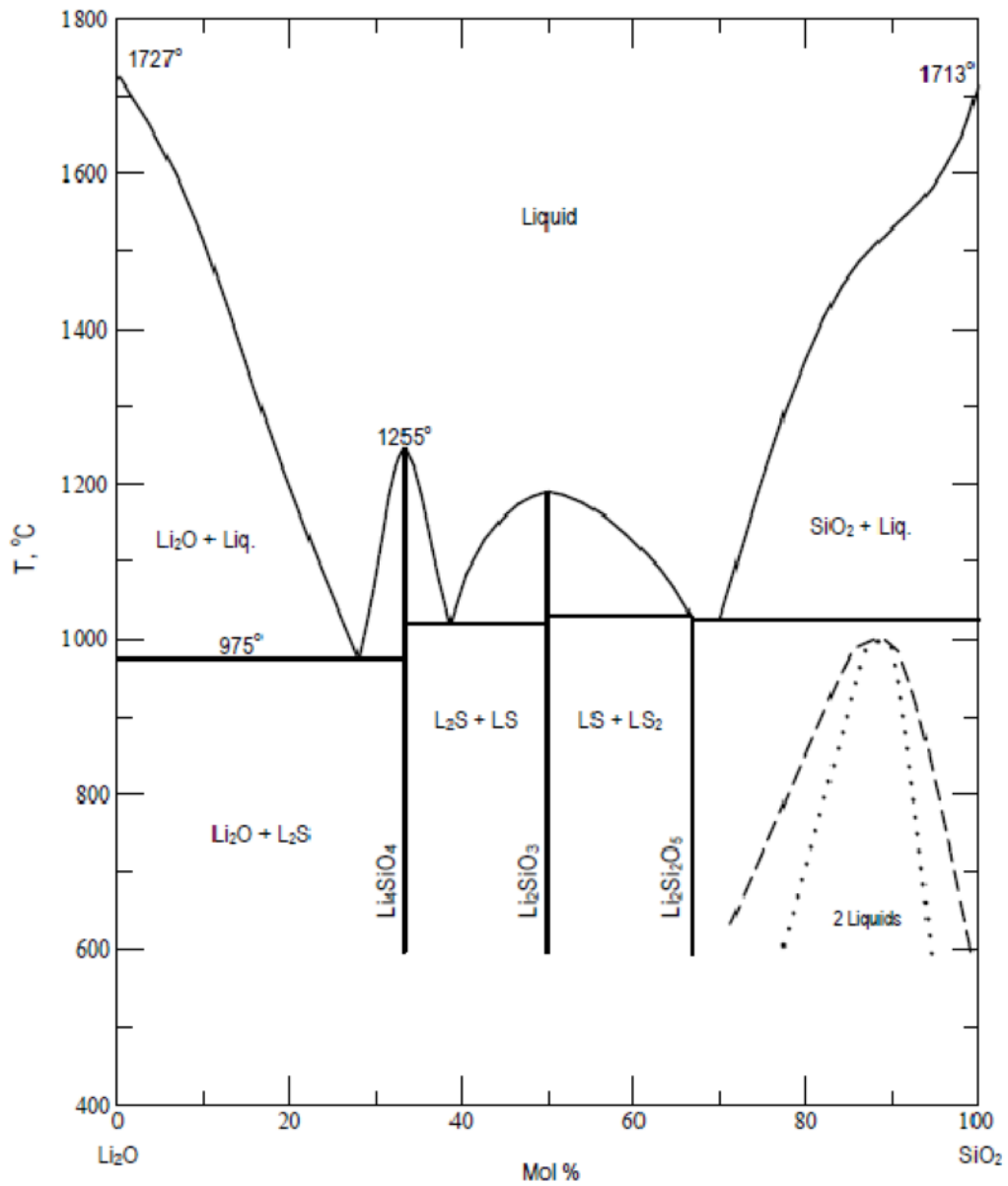


Figura B.1. Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

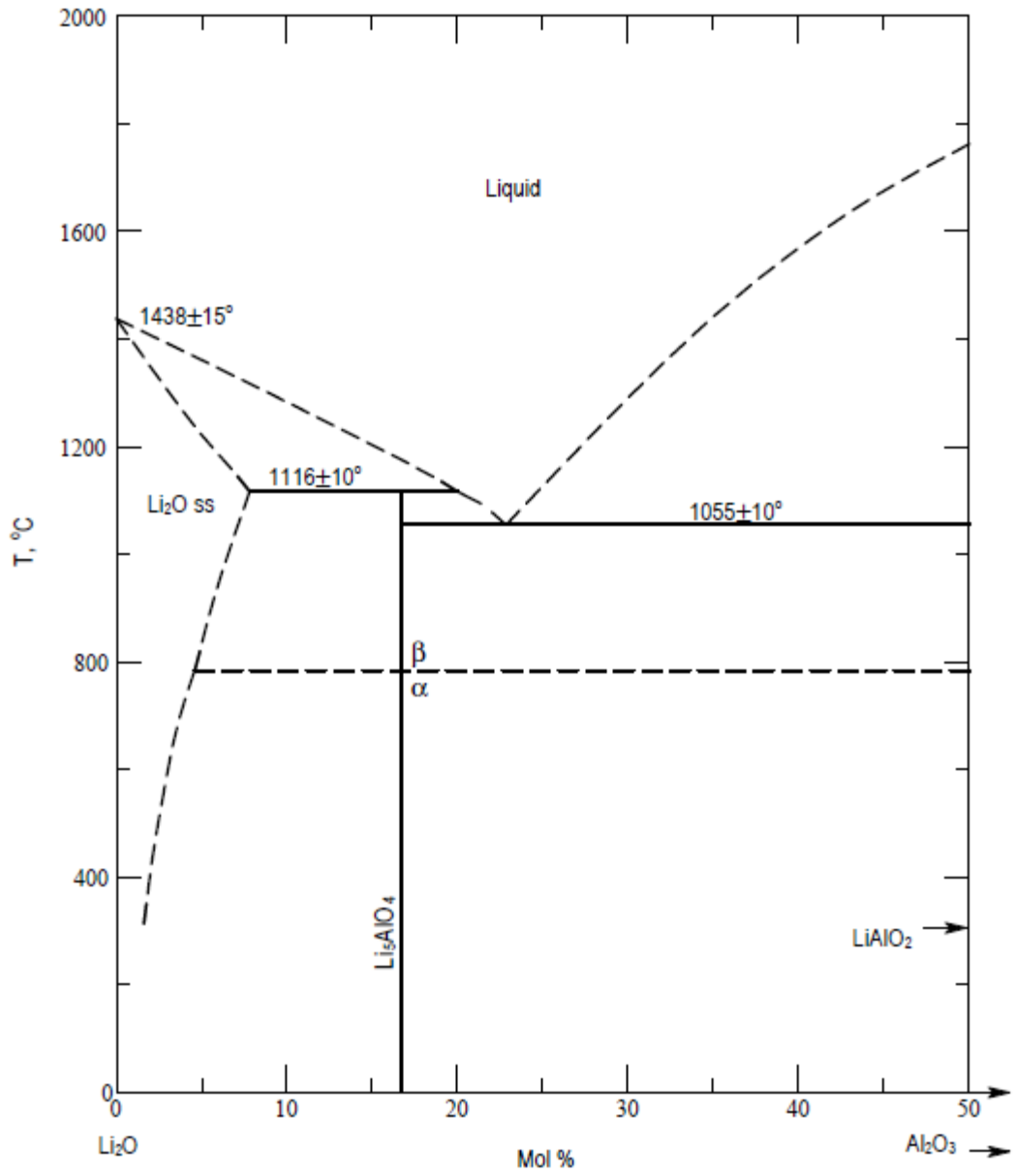


Figura B.2. Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Apéndice C

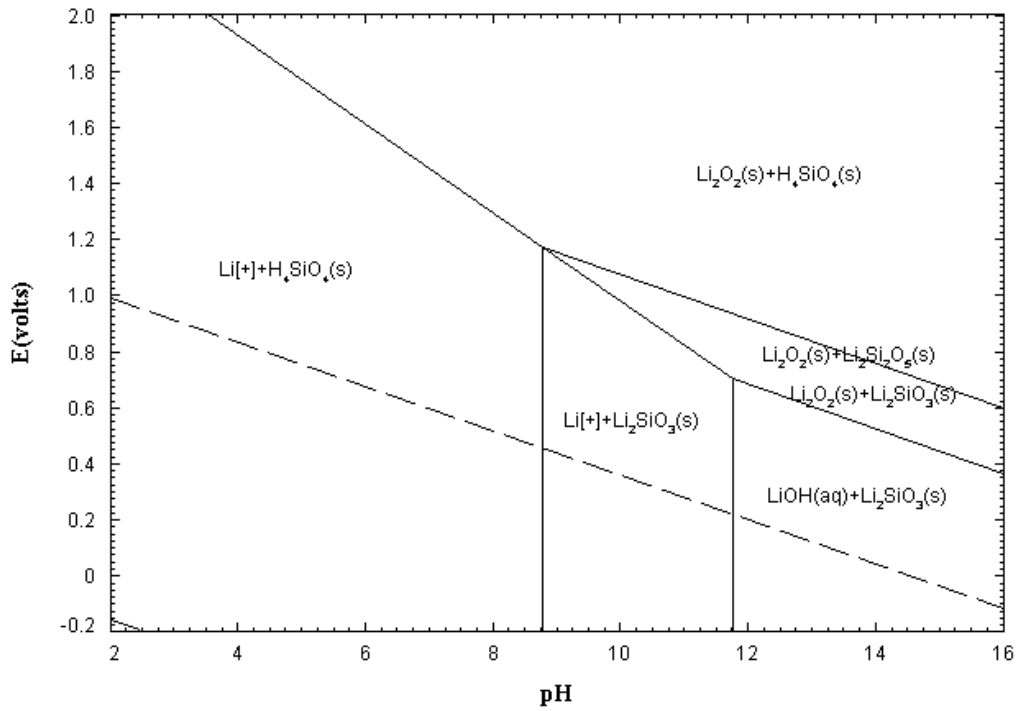


Figura C.1. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0.2 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.333$ a temperatura de 125 °C.

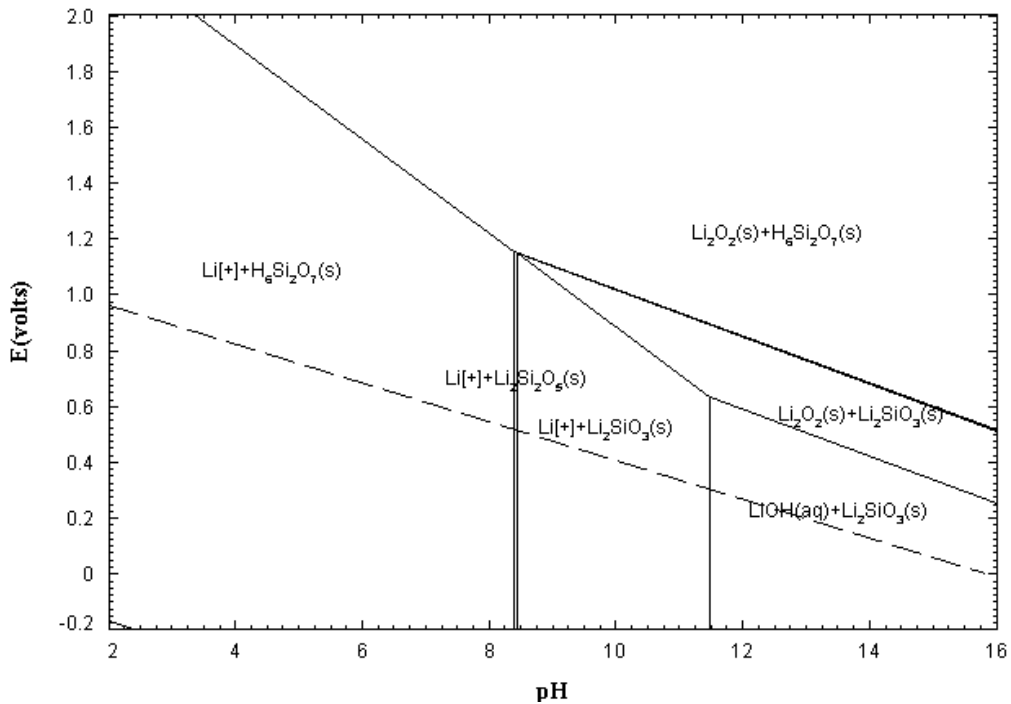


Figura C.2. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0.2 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.333$ a temperatura de 150 °C.

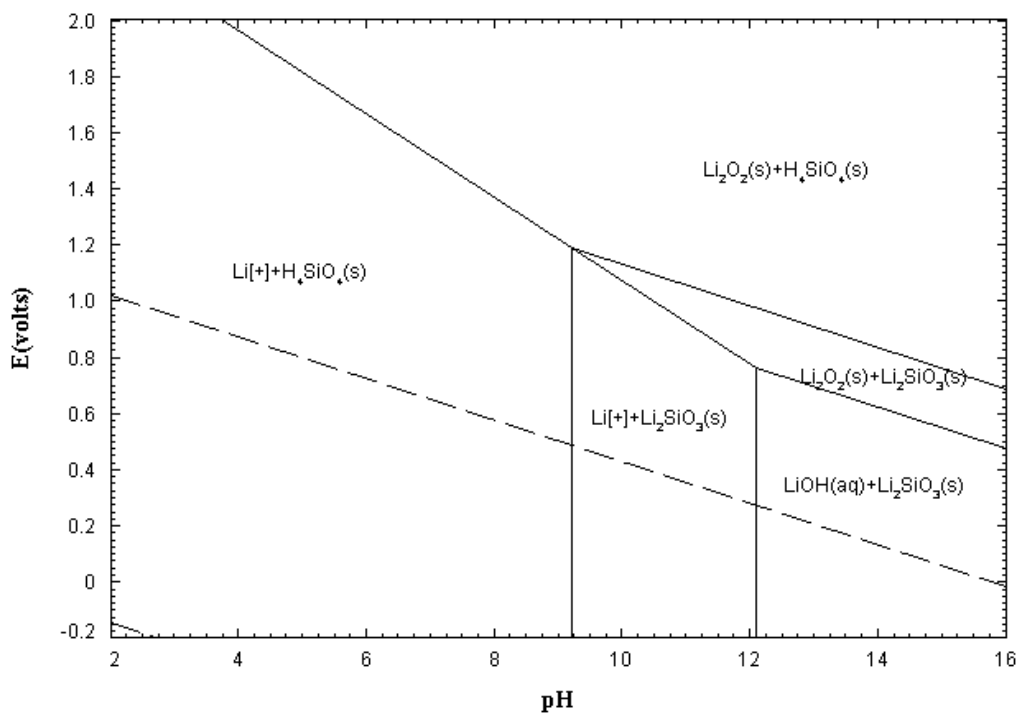


Figura C.3. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 100 °C.

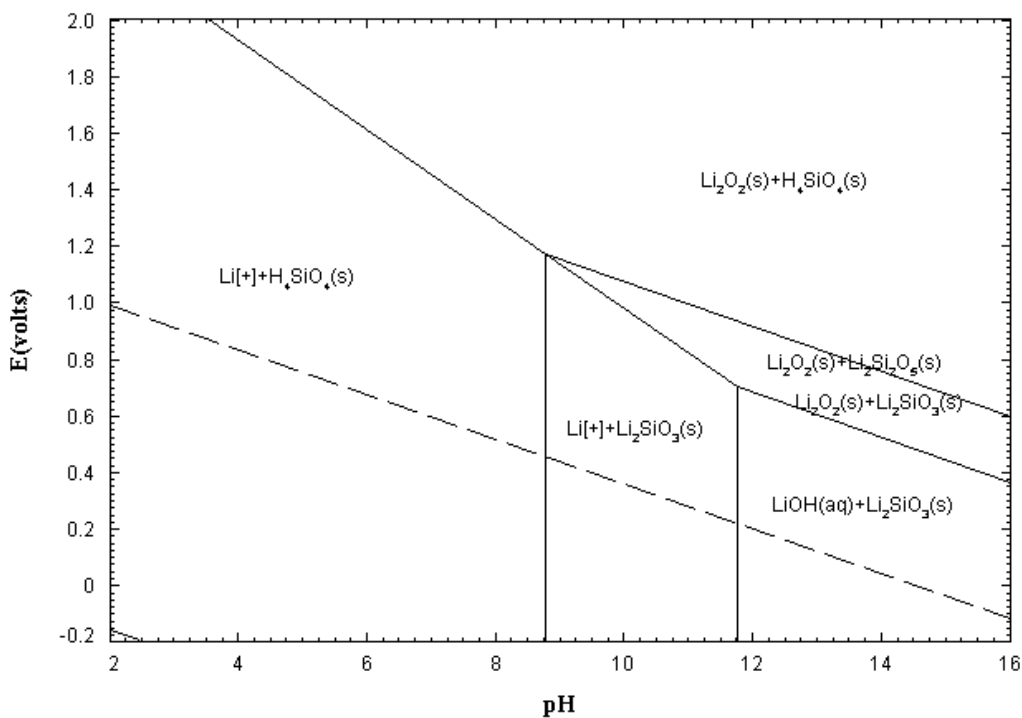


Figura C.4. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 125 °C.

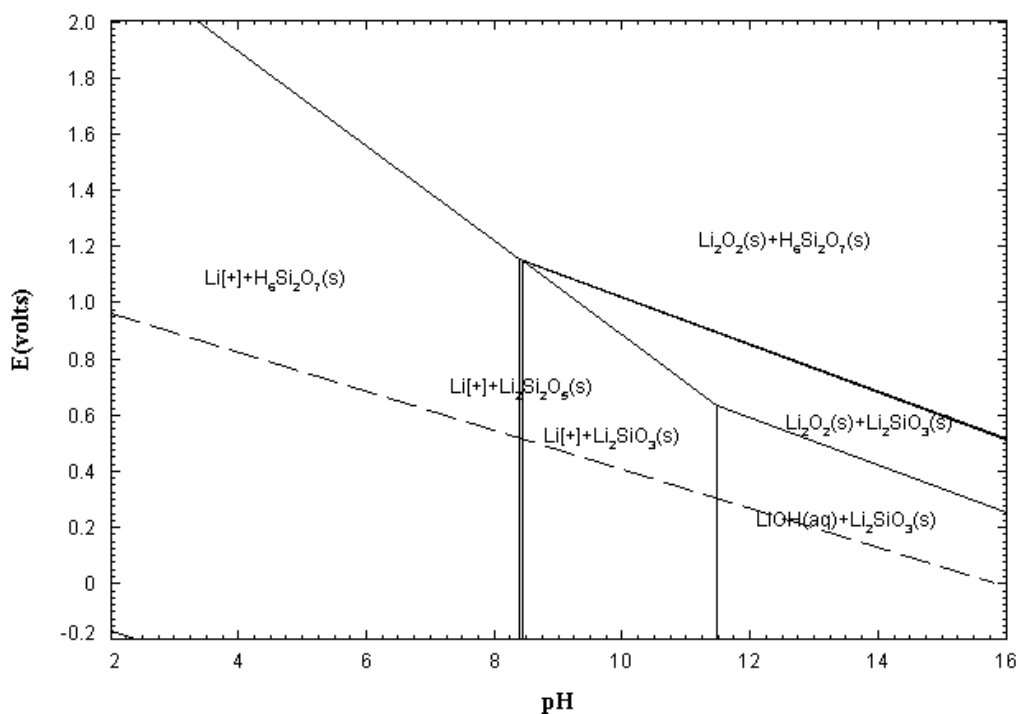


Figura C.5. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 150 °C.

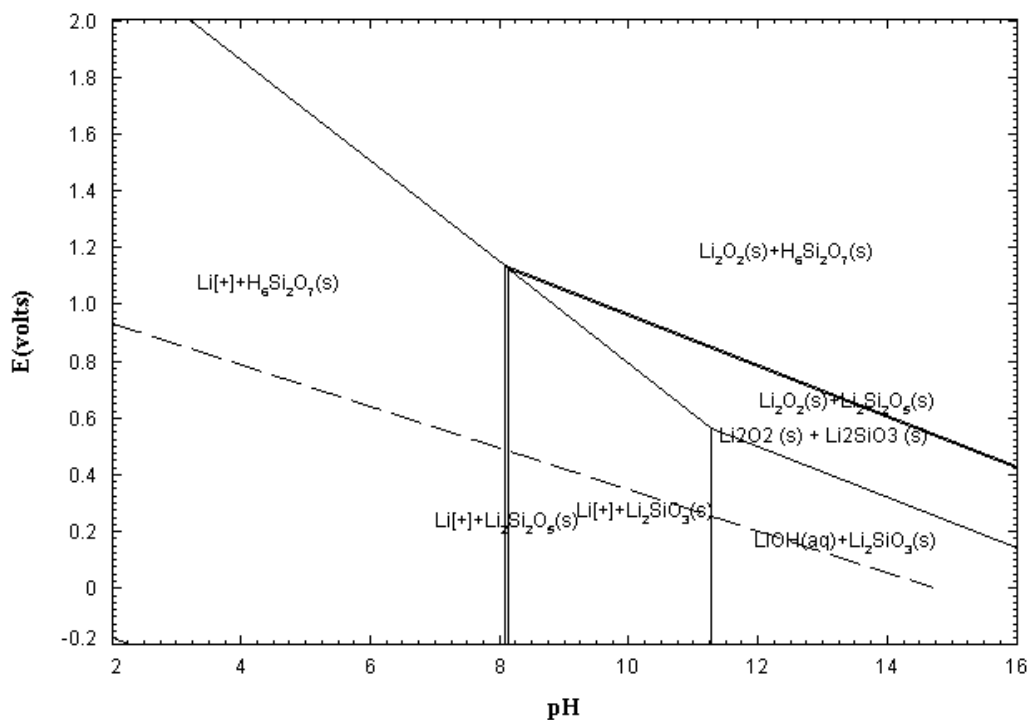


Figura C.6. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 175 °C.

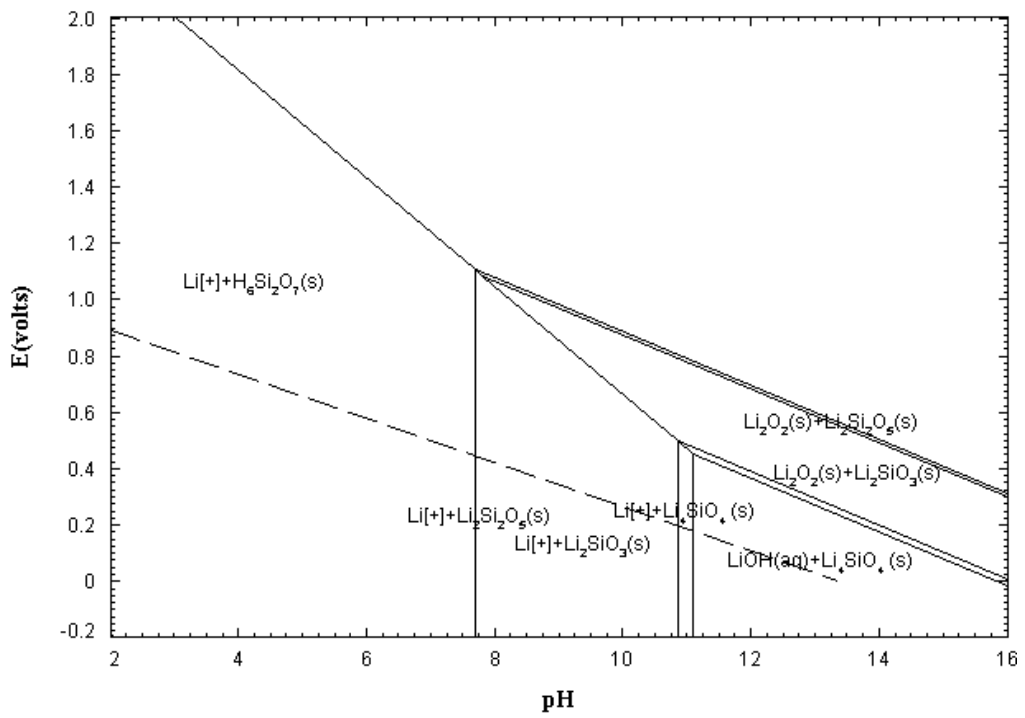


Figura C.7. Diagrama E-pH mostrando los campos de estabilidad de diferentes especies en el sistema Li-Si-H₂O considerando una relación molar de $0 < \text{Si}/(\text{Li}+\text{Si}) < 0.2$ a temperatura de 210 °C.